



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

Estudio de la viabilidad económica de implantar un proceso foto-Fenton solar en condiciones suaves para tratar contaminantes en baja concentración

Alumno: Jorge Doménech Calbo

Director: Antonio Arques Sanz

Escuela Politécnica Superior de Alcoy

Grado en Ingeniería Química

julio de 2018

Agradecimientos

En la presente memoria del trabajo de final de grado, quiero agradecer a las personas que me han estado acompañando en esta etapa de mi vida, no sólo durante la realización de este proyecto, sino también durante los cuatro años de carrera.

En primer lugar, quiero dar las gracias al Dr. Antonio Arques Sanz, profesor que ha dirigido este trabajo, por guiarme en cada uno de los pasos que han sido necesarios para poder realizar este proyecto con éxito. También quiero destacar y agradecer la ayuda en el laboratorio de la Dra. Paula García, la Dra. Sara García y el Dr. Iván Sciscenko. Sin ellos todo este esfuerzo hubiera sido mucho más complicado.

Y, por último, gracias a mis padres, a mi hermano y a Belén, por confiar siempre en mí y estar a mi lado en los buenos momentos, pero también aguantando aquellos que han sido más duros.

ÍNDICE

Resumen	3
Resum	3
Abstract	4
1 Introducción	5
1.1 Contaminantes emergentes	5
1.2 Tipos de contaminantes emergentes más comunes	6
1.2.1 Pesticidas	6
1.2.2 Productos farmacéuticos	7
1.2.3 Drogas ilícitas	8
1.2.4 Compuestos de uso diario	9
1.2.5 Aditivos industriales y subproductos	9
1.2.6 Aditivos alimentarios	10
1.3 Cafeína	10
1.3.1 Efectos farmacológicos en la salud humana	12
1.3.2 Metabolización de la cafeína	12
1.4 Tratamiento en general de aguas contaminadas	14
1.4.1 Pretratamientos	14
1.4.2 Tratamientos primarios	14
1.4.3 Tratamientos secundarios	15
1.4.4 Tratamientos terciarios o avanzados	15
1.5 Tratamientos solares de aguas residuales	16
1.5.1 Procesos de oxidación avanzada	16
1.5.1.1 Fotooxidación	16
1.5.1.2 Fotocatálisis	17
1.5.1.3 Fotólisis	17
1.6 Procesos Fenton	17
1.6.1 Proceso Fenton	18
1.6.2 Proceso foto-Fenton	18
1.6.3 Parámetros que afectan a los procesos Fenton	20
1.6.3.1 pH	20
1.6.3.2 Relación Fe/H ₂ O ₂	20
1.6.3.3 Temperatura	21
1.6.3.4 Concentración de aniones inorgánicos	21
1.6.4 Ventajas y desventajas de los procesos Fenton	21
1.7 Sustancias húmicas	22
1.7.1 Composición y propiedades	23
1.7.2 Métodos de extracción	23
1.7.3 Aplicaciones	24
2 Objetivos	26
3 Experimental	27
3.1 Instrumental utilizado	27
3.1.1 Balanza	27
3.1.2 Espectrofotómetro	27
3.1.3 pH-metro	28

3.1.4	Cromatógrafo de líquidos	29
3.1.5	Planta piloto	30
3.1.5.1	Equipos de control de la planta	32
3.2	Contaminante	34
3.3	Reactivos	34
3.4	Procedimiento experimental	35
3.4.1	Medida de hierro	37
3.4.2	Medida de peróxido	37
4	Resultados y discusión	38
4.1	Experimento pH = 2.8 con una concentración de 1 mg/L	39
4.2	Experimento pH = 5 con una concentración de 1 mg/L	42
4.3	Experimento pH = 5 con una concentración de 1 mg/L con sustancias húmicas	45
4.4	Experimento pH = 2.8 con una concentración de 50 mg/L	48
4.5	Experimento pH = 5 con una concentración de 50 mg/L	51
4.6	Experimento pH = 5 con una concentración de 50 mg/L con sustancias húmicas	54
4.7	Aumento de los reactivos	57
4.7.1	Experimento pH = 5 con una concentración de 50 mg/L con aumento en la cantidad de hierro y peróxido	58
4.7.2	Experimento pH = 5 con una concentración de 50 mg/L con sustancias húmicas y aumento en la cantidad de hierro y peróxido	61
4.7.3	Comparativa de la concentración de contaminante con diferentes cantidades de reactivo	65
4.7.4	Extrapolación	66
5	Estudio económico	69
5.1.1	Costes reactivos	69
5.1.2	Tamaño de las distintas plantas	70
5.1.3	Gasto de reactivos en cada experimento	71
5.1.4	Coste de cada planta	73
5.1.5	Resumen costes	75
6	Conclusión	76
7	Bibliografía	78

Índice de Tablas

Tabla 1.1 Peligrosidad de los plaguicidas	7
Tabla 1.2 Vida meda de los plaguicidas	7
Tabla 1.3 Pretratamientos y objetivos	14
Tabla 4.1 Radiaciones obtenidas en distintos tiempos	39
Tabla 4.2 Valores de absorbancia de Fe y H2O2	40
Tabla 4.3 Concentración de contaminante en la muestra	41
Tabla 4.4 Radiaciones obtenidas en distintos tiempos	42
Tabla 4.5 Valores de absorbancia de Fe y H2O2	43
Tabla 4.6 Concentración de contaminante en la muestra	44
Tabla 4.7 Radiaciones obtenidas en distintos tiempos	45
Tabla 4.8 Valores de absorbancia de Fe y H2O2	46
Tabla 4.9 Concentración de contaminante en la muestra	47
Tabla 4.10 Radiaciones obtenidas en distintos tiempos	48
Tabla 4.11 Valores de absorbancia de Fe y H2O2	49
Tabla 4.12 Concentración de contaminante en la muestra	50
Tabla 4.13 Radiaciones obtenidas en distintos tiempos	51
Tabla 4.14 Valores de absorbancia de Fe y H2O2	52
Tabla 4.15 Concentración de contaminante en la muestra	53
Tabla 4.16 Radiaciones obtenidas en distintos tiempos	54
Tabla 4.17 Valores de absorbancia de Fe y H2O2	55
Tabla 4.18 Concentración de contaminante en la muestra	56
Tabla 4.19 Radiaciones obtenidas en distintos tiempos	58
Tabla 4.20 Valores de absorbancia de Fe y H2O2	59
Tabla 4.21 Concentración de contaminante en la muestra	60
Tabla 4.22 Radiaciones obtenidas en distintos tiempos	62
Tabla 4.23 Valores de absorbancia de Fe y H2O2	62
Tabla 4.24 Concentración de contaminante en la muestra	63
Tabla 4.25 Valores para la realización de la recta	67
Tabla 5.1 Resumen costes de las diferentes plantas	75

Índice de Figuras

Figura 1.1 Estructura molecular de la cafeína	11
Figura 1.2 Metabolización de la cafeína	13
Figura 3.1 Balanza Analítica	27
Figura 3.2 Espectrofotómetro	28
Figura 3.3 pH-metro	29
Figura 3.4 Cromatógrafo de líquidos	30
Figura 3.5 Planta piloto	31
Figura 3.6 Bomba de circulación	32
Figura 3.7 Controlador LS-3200	33
Figura 3.8 Multimeter 44	33
Figura 3.9 Sistema de tuberías y válvulas	34

Índice de Gráficos

Gráfica 4.1 Representación de las concentraciones de hierro y peróxido de hidrógeno en la muestra	40
Gráfica 4.2 Evolución de contaminante en la muestra	41
Gráfica 4.3 Representación de las concentraciones de hierro y peróxido de hidrógeno en la muestra	43
Gráfica 4.4 Evolución del contaminante en la muestra	44
Gráfica 4.5 Representación de las concentraciones de hierro y peróxido de hidrógeno en la muestra	46
Gráfica 4.6 Evolución del contaminante en la muestra	47
Gráfica 4.7 Representación de las concentraciones de hierro y peróxido de hidrógeno en la muestra	49

Gráfica 4.8 Evolución del contaminante en la muestra	50
Gráfica 4.9 Representación de las concentraciones de hierro y peróxido de hidrógeno en la muestra	52
Gráfica 4.10 Evolución del contaminante en la muestra	53
Gráfica 4.11 Representación de las concentraciones de hierro y peróxido de hidrógeno en la muestra	55
Gráfica 4.12 Evolución de contaminante en la muestra	56
Gráfica 4.13 Representación de las concentraciones de hierro y peróxido de hidrógeno en la muestra	59
Gráfica 4.14 Evolución del contaminante en la muestra	60
Gráfica 4.15 Representación de las concentraciones de hierro y peróxido de hidrógeno en la muestra	63
Gráfica 4.16 Evolución del contaminante en la muestra	64
Gráfica 4.17 Comparativa del comportamiento de la cafeína en las mismas condiciones de trabajo, pero variando los reactivos (sin sustancias húmicas)	65
Gráfica 4.18 Comparativa del comportamiento de la cafeína en las mismas condiciones de trabajo, pero variando los reactivos (con sustancias húmicas)	66
Gráfica 4.19 Recta para la extrapolación	67
Gráfica 5.1 Comparativa de los costes de las distintas plantas	75

Resumen

Los contaminantes emergentes son un problema creciente en las aguas residuales de las industrias, así como en la vida de los humanos. Dentro de estos residuos, se puede destacar a la cafeína, un compuesto que está presente en la gran mayoría de la población del planeta y que, justo por esto, no le prestamos la importancia que merece. Por ello, para realizar la eliminación de este componente, se estudian diferentes tipos de depuración de aguas, como es el caso del método Foto-Fenton, un proceso por el cual los contaminantes son eliminados utilizando luz solar, un catalizador y un oxidante.

Así conseguiremos en este trabajo conocer cómo funciona este proceso, así como qué método dentro del proceso Foto-Fenton será mejor y más efectivo para suprimir de un agua contaminada por cafeína a diferentes concentraciones y con diferentes cantidades de reactivos.

Palabras clave: aguas contaminadas, contaminantes emergentes, cafeína, Foto-Fenton, eliminación.

Resum

Els contaminants emergents són un problema creixent en les aigües residuals de les indústries, així com en la vida dels humans. Dins d'aquests residus, es pot destacar a la cafeïna, un compost que està present en la gran majoria de la població del planeta i que, just per això, no li prestem la importància que mereix. Per això, per a realitzar l'eliminació d'aquest component, s'estudien diferents tipus de depuració d'aigües, com és el cas del mètode Foto-Fenton, un procés pel qual els contaminants són eliminats utilitzant llum solar, un catalitzador i un oxidant.

Així aconseguirem en aquest treball conèixer com funciona aquest procés, així com quin mètode dins del procés Foto-Fenton serà millor i més efectiu per a suprimir d'una aigua contaminada per cafeïna a diferents concentracions i amb diferents quantitats de reactius.

Paraules clau: aigües contaminades, contaminants emergents, cafeïna, Foto-Fenton, eliminació.

Abstract

Emerging pollutants are a growing problem in the wastewater of industries, as well as in the lives of humans. Among these residues, caffeine, a compound that is present in the vast majority of the population of the planet and that, just for this, we do not give it the importance it deserves. Therefore, to carry out the elimination of this component, different types of water purification are studied, as is the case of the Photo-Fenton method, a process by which the contaminants are eliminated using sunlight, a catalyst and an oxidant.

In this work we will get to know how this process works, as well as what method within the Photo process-Fenton will be better and more effective in suppressing water contaminated by caffeine at different concentrations and with different amounts of reagents.

Key words: polluted waters, emerging pollutants, caffeine, Photo-Fenton, disposal.

1 Introducción

1.1 Contaminantes emergentes

El agua es un bien indispensable en el transcurso de la vida humana, ya que es algo básico en nuestras vidas diarias, en la gran mayoría de procesos industriales o en sectores básicos para el desarrollo de la vida humana como son el sector agrícola o ganadero. En muchas de estas actividades surge el problema de la contaminación en el agua y su posterior vertido, por lo que tiene que ser tratada para no generar problemas ambientales y hacer que las aguas se conviertan en inservibles.

El agua como tal es capaz de purificarse por sí misma, pero muchas veces esto es imposible debido al gran nivel de contaminación producido por el ser humano, ya que es imposible la eliminación completa de todos los contaminantes.

Y, en los últimos años y con la mejora de la tecnología, se han detectado nuevos contaminantes. Estos contaminantes los conocemos como contaminantes emergentes.

Los contaminantes emergentes son todas aquellas sustancias que están presentes en el medio ambiente y que hasta hace pocos años no se consideraban un problema o pasaban inadvertidas. Actualmente se han detectado con otro tipo de mediciones y técnicas mucho más avanzadas, con lo que ahora son consideradas un problema creciente y con potencial de poder causar efectos nocivos tanto como para el medio ambiente como para la salud humana.

Consideramos contaminantes emergentes productos farmacéuticos, productos de higiene personal, desinfectantes y plaguicidas, agentes tensioactivos, aditivos industriales, entre otros. Es por esto que las fuentes más comunes de vertido de estas sustancias son a través de aguas residuales industriales o domésticas, plantas de tratamiento de aguas de efluentes hospitalarios o de las aguas que derivan de actividades ganaderas y agrícolas.

Es por esto que muchos estudios se centren en la eliminación más eficaz de estos residuos, ya que es imprescindible para una correcta gestión de los cada vez más escasos recursos hídricos. Con semejante importancia en la actualidad, a nivel europeo también se trabaja para la correcta eliminación de estas sustancias, ya que las hormonas 17-alfa-etinilestradiol y 17-beta-estradiol y el fármaco analgésico diclofenaco han sido emitidas en una de las primeras listas de vigilancia por la Unión Europea. Que sean incluidas en esta lista quiere decir que van a ser seguidas más de cerca para una posible futura incorporación a la lista de sustancias prioritarias en agua.

1.2 Tipos de contaminantes emergentes más comunes

1.2.1 Pesticidas

Estas sustancias tienen el fin de destruir o prevenir las plagas. Mayormente se utilizan en el sector agrícola. Este tipo de sustancias llevan bastante tiempo siendo estudiadas y, por ello, se tiene un amplio conocimiento de su presencia en las aguas. En los últimos estudios acerca de los pesticidas, el problema en el que más se están centrando es en los metabolitos, que son productos de degradación de estos pesticidas, pero que se ha detectado que su toxicidad puede ser mucho mayor que los compuestos a partir de los cuales se generan. Diversos estudios han demostrado que los metabolitos se encuentran en aguas subterráneas en concentraciones mucho mayores que los compuestos precedentes.

Las sustancias con un mayor índice de peligrosidad son los metabolitos de cianazina, flufenacet, dicamba, isoproturon y tebuconazol.

Los plaguicidas pueden penetrar en nuestros organismos por diferentes caminos, siendo la más común el consumo de alimentos de origen vegetal como puedan ser verduras y frutas, o de animales, como lo son la carne bovina, porcina y derivados, además de productos lácteos y huevos. Otras vías de exposición son el agua, aire y tierra contaminados, así como productos industrializados.

Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), la clasificación de los plaguicidas dependiendo de su peligrosidad la observamos en la *Tabla 1.1*:

CLASE	TOXICIDAD	EJEMPLOS
Clase IA	Extremadamente peligrosos	Paratión, dieldrín
Clase IB	Altamente peligrosos	Eldrín, diclorvos
Clase II	Moderadamente peligrosos	DDT, clordano
Clase III	Ligeramente peligrosos	Malatión

Tabla 1.1. Peligrosidad de los plaguicidas

Existe otro tipo de clasificación, dependiendo de su vida media, que observamos en la *Tabla 1.2*:

PERSISTENCIA	VIDA MEDIA	EJEMPLOS
No persistentes	De días hasta 12	Malatión, diazinón, carbarilo
Moderadamente persistentes	Semanas	Paratión, lannate
Persistentes	De 1 a 18 meses	DDT, aldrín, dieldrín
Permanentes	De varios meses	Productos hechos a partir de Hg, Pb o As

Tabla 1.2. Vida media de los plaguicidas

Por último, los pesticidas se pueden clasificar también por su estructura química, ya que pueden ir desde compuestos inorgánicos hasta compuestos organofosforados y organofosforados.

1.2.2 Productos farmacéuticos

La presencia de productos farmacéuticos en el medio ambiente es a través de la excreción humana y el uso agrícola, además de eliminación de productos no

utilizados en las industrias. Estos productos se han detectado tanto en aguas superficiales como subterráneas, y muchas veces son vertidos directamente al agua sin previo tratamiento, como puede pasar en el sector veterinario, por ejemplo.

La preocupación en este tipo de productos ha sido la de encontrar algunos de ellos, como ibuprofeno, carbamacepina o ácido clofíbrico en aguas potables aptas para el consumo humano.

La presencia de productos farmacéuticos en las aguas puede ser de dos tipos diferentes. El primero de ellos sería alcanzar las aguas subterráneas y contaminarlas. La otra vía es que queden retenidas en los suelos y afecten al ecosistema en el que se encuentren, además de poder afectar a la vida humana a través de lo que conocemos como cadena trófica. La cadena trófica es el proceso mediante el cual se transfieren las sustancias a través de diferentes especies animales y vegetales, también es conocida como cadena alimentaria.

Los productos fármacos que más se han encontrado en aguas son los analgésicos, los antihipertensivos y los antibióticos.

En cuanto a este tipo de contaminantes emergentes, no existe ningún tipo de legislación ni normativa acerca de ellos respecto a su vertimiento en las aguas.

1.2.3 Drogas ilícitas

Este tipo de sustancias son un gran grupo de contaminantes emergentes, ya que se traspasan a la red de aguas residuales ya sean como drogas que no han sufrido alteración o como los metabolitos que se forman a partir de éstas a través de la excreción humana, el sudor o saliva tras el consumo ilegal de las mismas. Otro medio de vertido al agua es a través de los laboratorios clandestinos de drogas, ya sea de manera accidental o a conciencia.

Este tipo de drogas y sus metabolitos son resistentes a su eliminación con los tratamientos convencionales de purificación de agua. Por ello, para conseguir eliminar estas sustancias, son necesarios métodos más avanzados como puedan ser procesos de oxidación avanzada, ósmosis u ozonización, pero estos métodos son más complicados y, por ende, mucho más costosos económicamente. Es por ello que muchas de estas drogas las encontramos en las aguas residuales e incluso en aguas potables.

Algunos de los ejemplos más comunes de drogas que encontramos en el agua son la Anfetamina, cocaína, heroína, morfina o MDMA. Sin embargo, la concentración de

estas sustancias está en el rango de nanogramos, pero no se puede descartar sus efectos tanto sobre la salud humana o la fauna.

1.2.4 Compuestos de uso diario

Algunos de los compuestos que entran dentro de esta clasificación son muy comunes en la vida diaria de todas las personas, como puede ser la nicotina o la cafeína, además de los metabolitos de la nicotina. Además, es común encontrar concentraciones bastante altas de sacarina, edulcorantes artificiales o sucralosa en aguas subterráneas que están damnificadas por estanques de infiltración de algunas aguas residuales.

En este apartado también podemos encontrar productos de cuidado personal, que son los que se fabrican para el uso sobre el cuerpo humano. En muchas ocasiones este tipo de artículos se utilizan más de lo aconsejable, y por ello no es extraño encontrar concentraciones de los mismos en aguas. Algunos ejemplos pueden ser perfumes, fragancias, protección solar o repelentes de insectos, entre otros.

La diferencia de estos productos respecto a los farmacéuticos es que se pueden introducir en el medio ambiente de manera directa, como pasa en volatilizaciones en el aire o en aguas recreacionales.

1.2.5 Aditivos industriales y subproductos

Las industrias utilizan grandes cantidades de compuestos que podrían causar problemas en la salud humana, como podrían ser hidrocarburos de petróleo, disolventes clorados o plastificantes, entre muchos otros. Muchos de estos compuestos son considerados contaminantes prioritarios, pero algunos lo son como contaminantes emergentes, como es el caso de 1,4-dioxano, un estabilizador que es soluble en agua y bastante resistente a procesos de biodegradación naturales que se lixivian con facilidad a las aguas subterráneas. Otros tantos productos que son considerados contaminantes emergentes son las dioxinas, derivados de benzotriazol, detergentes y retardantes de llama. Estos retardantes de llama o de fuego se han incrementado en los últimos años, ya que las industrias los utilizan para la prevención de posibles incendios. Con ello se incrementa la seguridad de la industria, pero este producto no se elimina completamente en las plantas de tratamiento y por ello se considera contaminante emergente en aguas. Estos compuestos se basan en los organofosfatos.

El problema con este tipo de compuestos es que han sido encontrados, además de en aguas, en fauna, como pueden ser peces o invertebrados y se está estudiando sus posibles efectos sobre la salud, ya que su toxicidad puede afectar al sistema neurológico, endocrino e incluso la producción de cáncer.

1.2.6 Aditivos alimentarios

Algunos ejemplos de aditivos alimentarios que son considerados contaminantes emergentes son el citrato de trietilo, eucaliptol, citral, citronelal, ácido hexanoico, mentol..., y algunos de estos pueden ser agentes oxidantes o disruptor endocrino.

Los aditivos que se han encontrado en aguas de manera más habitual son la sacarina, sucralosa y acelsulfame aditivo, además de algunos agentes de conservación, como podría ser el ejemplo de los parabenos. A pesar de que este tipo de sustancias se tienen en cuenta y se sabe que contaminan las aguas, no hay demasiados estudios todavía de sus efectos tanto al medio ambiente como a la vida humana.

1.3 Cafeína

La cafeína es un constituyente natural que lo podemos encontrar en unos 60 tipos de plantas diferentes. Es un elemento que se encuentra en muchos productos que se consumen de manera habitual en el día a día de los seres humanos. La encontramos en multitud de bebidas, como es el caso del café, té, ciertos refrescos e incluso el chocolate. Es por ello que es la sustancia estimulante que más consumo tiene en el mundo y, como consecuencia, la que mayor aceptación tiene socialmente.

Para enmarcar el consumo de cafeína a lo largo de la historia, hay que reseñar que su consumo fue en varios lugares del mundo, como Arabia con el café, China con el té y América con el cacao. Pero no fue hasta el siglo XV cuando se descubrió la técnica del tostado y el moler los granos de café, que se disparó su consumo de estos productos con cafeína a nivel mundial.

Fue en 1819 cuando Friedrich Ferdinand Runge aisló la cafeína del café y en 1827 del té, descubriendo que la cafeína es un polvo inodoro, incoloro y amargo. Su estructura química fue descubierta en 1875 por E. Fischer. Como podemos observar en la *Figura 1.1*, la estructura de la cafeína es 1,3,7-trimetilxantina, derivada del grupo de las xantinas, y éstas a su vez derivan de las purinas, siendo relacionada de forma farmacológica con los psicoestimulantes.

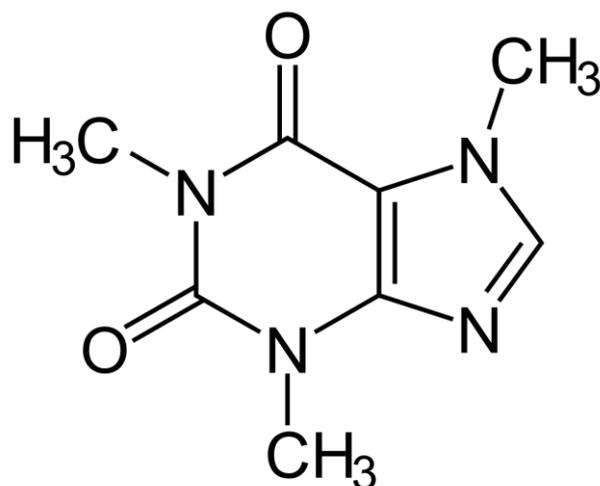


Figura 1.1. Estructura molecular de la cafeína

La principal fuente de obtención de la cafeína es el café, donde encontramos entre 30 y 175 mg en 150 ml. Tras él, está el té, entre 20 y 73 mg por cada 100 ml y después en el cacao, donde la encontramos en una concentración de entre 5 y 20 mg por cada 100 g. La cantidad de cafeína en todos los casos depende del método de extracción o del lugar de procedencia. Por ejemplo, en el chocolate, existe mucha más cafeína en el negro puro que en el chocolate con leche. Otros compuestos que tienen cafeína, pero en menores proporciones son plantas de guaraná, el mate o el yoco.

En los refrescos convencionales encontramos concentraciones de cafeína de entre 15 y 35 mg por cada 180 ml, siendo un porcentaje muy bajo de estos refrescos los que no tienen nada de cafeína. En el caso de las bebidas energéticas, esta concentración aumenta significativamente, llegando a haber 80 mg en 250 ml de la bebida.

Por último, también encontramos cafeína en ciertos medicamentos y sus concentraciones suelen oscilar entre 15 y 200 mg, pero está combinada con otros principios activos. También existen otro tipo de fármacos que el único principio activo es la cafeína con dosis elevadas, llegando incluso hasta los 300 mg.

Con todos estos ejemplos de las cantidades de cafeína que se encuentran en diferentes productos de uso habitual, se estima que el 80% de la población adulta en España consume al día, de media, de 200 a 300 mg de cafeína, lo que podrían ser 2 o 3 tazas de café. En niños, este dato baja considerablemente, pero también se consume en productos, como el chocolate o refrescos.

1.3.1 Efectos farmacológicos en la salud humana

La cafeína es un psicoestimulante, por lo disminuye la sensación de cansancio y fatiga, además de hacer que aumente la alerta, manteniendo el estado de vigilia pese a que no se disponga de las horas necesarias de sueño. Además, también dispone de un efecto analgésico.

Respecto al aparato respiratorio, la cafeína mejora, aunque sea poco, la respiración, ya que hace que se aumente las contracciones del diafragma.

Además, la cafeína aumenta el rendimiento físico, ya que produce vasodilatación en los músculos, incrementa la respuesta a los estímulos nerviosos y disminuye la fatiga y el cansancio. Años atrás, la cafeína se consideraba doping si las concentraciones que se encontraban eran bastante altas, pero actualmente no existe limitación de cafeína para la competición.

En cuanto al sistema cardiovascular, la cafeína incrementa la presión arterial, con el consiguiente aumento de la frecuencia cardíaca. Sin embargo, la ingesta de chocolate en proporciones moderadas disminuye la presión arterial. La cafeína en sí no empeora las arritmias ni demás problemas de corazón, en cambio a dosis elevadas sí que empeoraría esta situación.

Por último, la cafeína aporta cierto riesgo a la fertilidad de hombres y mujeres, pero siempre en cantidades grandes. En el caso de las embarazadas, si se consume de forma moderada, no aumenta ni riesgo de aborto ni en el crecimiento del feto, pero si el consumo es elevado, sí que aumenta la exposición de aborto espontáneo. En caso de que la ingesta de cafeína en grandes cantidades se produzca en el tercer trimestre de embarazo, existe el riesgo de la disminución del feto, sin quedar completamente claro si induciría a partos prematuro.

Todos estos efectos de la cafeína pueden ser completamente diferentes en las personas. Puede que presente reacciones adversas en una persona, como pueden ser palpitaciones, molestias gástricas, taquicardias y temblores o insomnio, y en otras, presente una gran tolerancia y no se sufran ninguno de estos efectos.

1.3.2 Metabolización de la cafeína

La cafeína es metabolizada en el hígado debido a la isoenzima de citocromo p-450 (CYP), transformándose en paraxantina (85%), teobromina (10 %) y teofilina (5%). Tan solo un 1% de la cafeína se excreta mediante la orina sin sufrir ningún tipo de alteración. Los tres compuestos formados a partir de la cafeína se transformarán posteriormente en compuestos derivados del ácido úrico, como podemos observar en la *Figura 1.2**Figura 1.2**Figura 1.2*.

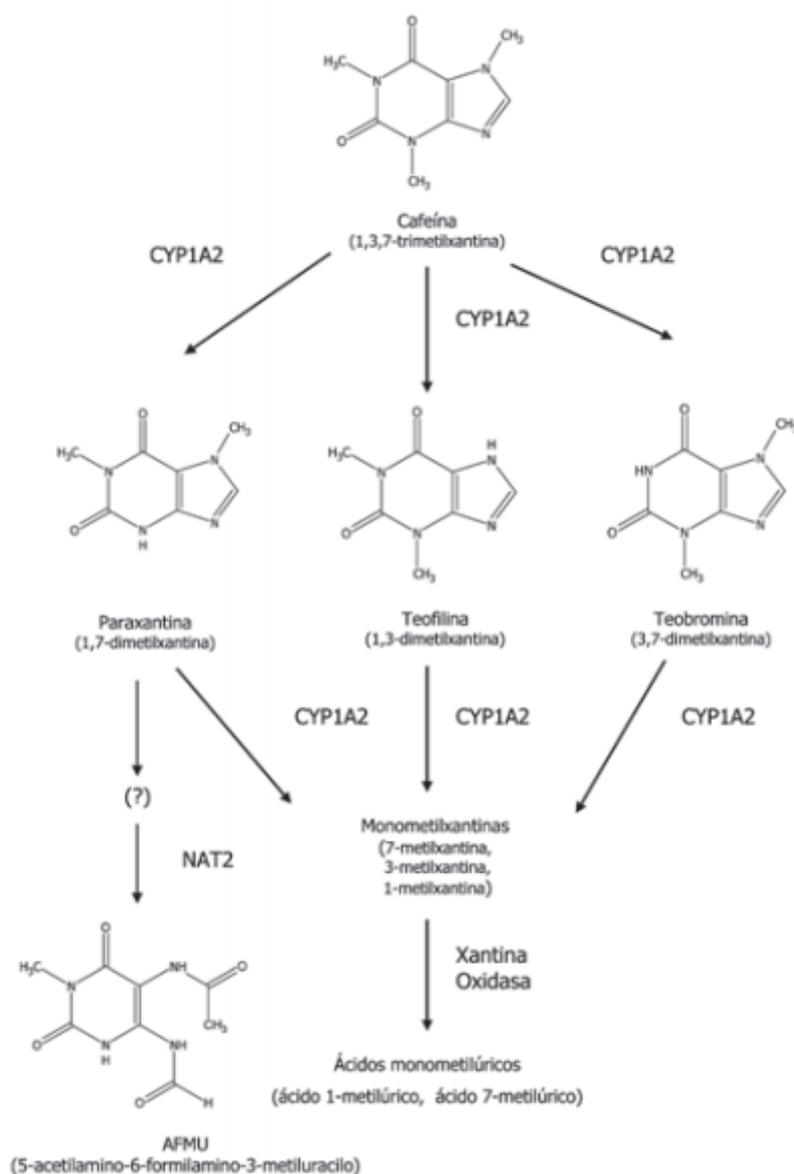


Figura 1.2. Metabolización de la cafeína

Por otra parte, la cafeína es una sustancia que presenta tolerancia. La tolerancia es la obligación que se siente a consumir dosis cada vez mayores de alguna sustancia, ya que, con el tiempo, no se consiguen los efectos que se conseguían al inicio del consumo de la misma. En las personas humanas se ha comprobado que la tolerancia, en pocos días, sobre la presión arterial y la frecuencia cardiaca, además de en los patrones del sueño. La privación del consumo de cafeína puede llegar a producir síndrome de abstinencia, pero no de manera peligrosa. Simplemente, los síntomas

que aparecen al dejar el consumo de cafeína suelen ser cefaleas, cansancio y bastante fatiga. Son síntomas limitados y que desaparecen inmediatamente tras volver a consumirla.

1.4 Tratamiento en general de aguas contaminadas

El problema de la contaminación de aguas no es técnicamente difícil, pero es un campo de gran amplitud y complejo, por lo que es necesario que muchas disciplinas se conjunten para realizar este proceso de manera óptima.

Para realizar el tratamiento de las aguas existen varios pasos: pretratamientos y tratamientos primarios, tratamientos secundarios y tratamientos terciarios. A continuación, se detallará cada proceso en qué consiste.

1.4.1 Pretratamientos

Los pretratamientos consisten en la eliminación de los sólidos en suspensión o en el correcto acondicionamiento del agua para su posterior descarga para la realización de los tratamientos que sean necesarios para el correcto tratamiento de las mismas. El objetivo de este pretratamiento es la protección de las instalaciones y su correcto funcionamiento. En la *Tabla 1.3* observamos el tipo de proceso y con qué objetivos se realizan:

PROCESO	OBJETIVO
Tamizado	Eliminación de los sólidos gruesos
Triturar	Desmenuzamiento de sólidos
Desenrasar	Eliminación de arena y gravilla
Desengrasar	Eliminación de grasas y aceites
Preaeración	Control de olor y mejora del comportamiento hidráulico

Tabla 1.3. Pretratamientos y objetivos

1.4.2 Tratamientos primarios

El objetivo de este tipo de tratamientos es la eliminación por métodos físicos o químicos de la gran parte de los contaminantes sedimentables o flotables. Entre estos tratamientos destacan la sedimentación primaria, la flotación, la precipitación química, los filtros gruesos, la oxidación química y la coagulación, filtración y floculación. El objetivo de estos procesos es evitar problemas como pueden ser la

obstrucción de conductos, tuberías o rejillas. Con este tipo de tratamientos se consigue eliminar no solamente la materia que incomoda físicamente, sino que también se elimina una parte de la materia orgánica, aunque aun así siguen quedando valores elevados de la demanda química de oxígeno (DQO).

1.4.3 Tratamientos secundarios

Para la consecución de la reducción de la materia orgánica el proceso es exclusivamente biológico. En el proceso previo se ha acondicionado el agua para la correcta ejecución de este proceso, en el que se convierte la materia orgánica en sólidos sedimentables floculentos, para, posteriormente, poder separar por sedimentación en tanques de decantación.

Los procesos más utilizados en este apartado son los filtros percoladores y los lodos activos, además de lagunas de estabilización y aeradas y el empleo de oxígeno puro. Se consigue controlar los niveles de microorganismos controlando la DQO, la demanda biológica de oxígeno (DBO) y el carbono orgánico total (COD).

Así se consigue eliminar la mayoría de la materia orgánica, pero no consigue eliminar contaminantes emergentes no biodegradables, ni metales pesados, patógenos o nutrientes de fósforo y nitrógeno.

1.4.4 Tratamientos terciarios o avanzados

Su objetivo es complementar los procesos anteriores, eliminando la mayor parte de la carga contaminante y poder reutilizar el agua para diferentes propósitos como la recarga de acuíferos, agua industrial o agua recreativa. Aquí se utilizan procesos físicos, químicos y biológicos, entre los que destacan arrastre de amoníaco, congelación, ósmosis inversa, carbón activado, electrodiálisis, desnitrificación, etc. Estos tratamientos son imprescindibles para lograr el cumplimiento de la normativa impuesta para el correcto vertido de aguas residuales.

1.5 Tratamientos solares de aguas residuales

El tratamiento de las aguas residuales es un elemento clave, ya que el agua es un bien preciado e imprescindible para el desarrollo de la vida humana. Es por ello que siempre se intenta avanzar e innovar, para conseguir agua limpia y libre de contaminantes de un modo más eficaz.

Con los tratamientos explicados en el apartado anterior se consigue eliminar en la mayoría de ocasiones los contaminantes tratados, pero al ser procesos mecánicos, químicos y biológicos, algunos de los contaminantes orgánicos no se consiguen eliminar al no ser biodegradables. La presencia de estos productos en los vertidos de aguas contaminadas industriales ha alertado a tener mayor cuidado con ésta.

1.5.1 Procesos de oxidación avanzada

Este tipo de procesos son unos de los más utilizados para la descontaminación de aguas. Los procesos de oxidación avanzada (POA) son procesos en los que se forman radicales hidroxilo (-OH), que son muy reactivos y de gran ayuda para el proceso de oxidación de los compuestos orgánicos que se desean eliminar.

Las ventajas que presentan los POA es que presentan una gran reactividad con la mayor parte de los compuestos orgánicos, lo cual ayuda para evitar posibles futuros subproductos tóxicos. Además, descomponen los reactivos que se utilizan como oxidantes en productos inocuos.

Los más importantes de estos procesos son la fotooxidación, la fotocatalisis y la fotólisis.

1.5.1.1 Fotooxidación

Con la presencia de luz, se inician reacciones cuando existen radicales libres y agentes oxidantes, que son los encargados de ir formando estos radicales. Los más comunes son el peróxido de hidrógeno y el ozono, siendo en el caso del uso del peróxido cuando se consiguen aguas con un alto grado de pureza.

El peróxido de hidrógeno es un poderoso agente oxidante y una gran fuente de radicales libres. Su uso es interesante también porque su descomposición tan solo genera agua y oxígeno, dos compuestos que no son peligrosos para el medio ambiente.

1.5.1.2 Fotocatálisis

Este es un proceso natural de la naturaleza, ya que es el que se da en la fotosíntesis de las plantas. La fotocatálisis es la responsable de la eliminación de alguno de los contaminantes que son habituales en la atmósfera (SO_x , NO_x).

Para que se produzca este proceso, es necesario la presencia de un fotocatalizador, que debe ser un material semiconductor, para que así se pueda acelerar la velocidad de las reacciones de oxidación. De manera habitual, el mejor fotocatalizador es el TiO_2 . Además, hay un oxidante, cuya función es que el fotocatalizador se oxide. Habitualmente, el oxígeno es quien realiza esta misión. Se producen grupos OH^* , que son los que aportan electrones al proceso de reacción y que, además, también favorecen la oxidación de los elementos contaminantes a eliminar. Por último, pero no menos importante, es necesaria la radiación, ya sea solar o artificial mediante lámparas. Con esta radiación, lo que se consigue es que el fotocatalizador se excite y se realice la reacción con mayor brevedad.

1.5.1.3 Fotólisis

Este tipo de métodos se basan en la degradación de los contaminantes que se desean eliminar mediante energía en forma de radiación, que se absorbe por las moléculas y se excitan para que reaccionen y conseguir su eliminación. La radiación UV hace que en la mayoría de compuestos orgánicos se produzca la fotólisis.

La eficiencia de este método depende de la capacidad para absorber la radiación y si existen otro tipo de compuestos que también sean capaces de absorber la radiación a esa longitud de onda. Habitualmente, en estos procesos se usan lámparas de mercurio de presión baja, a 254 nm de longitud de onda, otorgando una energía de 471 kJ/mol, empleándose para la desinfección y depuración de aguas.

1.6 Procesos Fenton

De entre todos los procesos solares disponibles, los procesos Fenton son apreciados como los mejores debido al bajo coste que suponen y la gran eficiencia a la hora de degradar los contaminantes de las aguas a tratar. Algunos de los compuestos que se ha comprobado que mediante procesos Fenton han sido degradados, son compuestos aromáticos clorados, nitroaromáticos, clorobenzenos, fenoles o colorantes azo, entre otros. Hay un número muy bajo de compuestos que el proceso Fenton no puede atacar, como es el caso de la acetona o el ácido acético.

Este tipo de proceso se trata de añadir sales de hierro en presencia de peróxido de hidrógeno en medio ácido. Así, se consigue que se formen radicales OH.

1.6.1 Proceso Fenton

El método de este proceso es la generación de radicales hidroxilo, y éstos se consiguen mediante la combinación del peróxido de hidrógeno y una sal de hierro, ya sea la (II) o la (III). En este caso, la reacción se produce en la oscuridad.



El mecanismo es de carácter catalítico, es por ello que la cantidad de peróxido debe exceder a la de hierro.

1.6.2 Proceso foto-Fenton

Con la presencia de radiación, ya sea solar o artificial, se incrementa la velocidad de la reacción y, por ello, la degradación de los contaminantes. Este tipo de reacciones se introdujeron a partir de los años 90. Con la utilización de la radiación UV se produce la degradación catalítica de las aguas residuales.

La mejora del proceso se debe a la foto-reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} , haciendo que el Fe^{2+} reaccione con el H_2O_2 , incrementando así los radicales hidroxilo. Estos radicales son un gran oxidante no selectivo, cuyo potencial de reducción es de 2.7 V en medio ácido.

Las reacciones que se producen son las siguientes:

- Se producen los radicales hidroxilo cuando el peróxido de hidrógeno se descompone al reaccionar con el Fe (II).

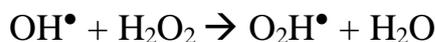


- Por otro lado, se producen nuevos radicales hidroxilo debido a que el hierro se regenera reduciéndose por culpa de la radiación.

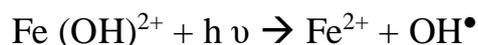


- Los radicales reaccionan con otros radicales y, a su vez, con el peróxido. Estas reacciones no son las buscadas, ya que se gastan radicales de manera

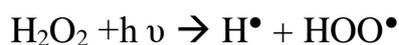
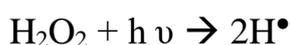
ineficiente y, en determinadas ocasiones, se llega a producir oxígeno molecular.



El proceso de reducción de Fe^{3+} se incrementa de manera considerable al irradiarse con el UV visible. Trabajando a un pH que sea cercano a 3, se consigue la mayor concentración de la que es la principal especie fotoactiva, el $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. Esto se debe a que el rango de absorción es de 290 a 410 nm, por lo que la radiación solar favorece el proceso y se produce más rápidamente.



No obstante, el ión férrico incrementa la descomposición del peróxido, ya que la fotólisis directa en disoluciones ácidas de peróxido hace que se produzcan más radicales OH^\bullet y, en menores cantidades, radicales HOO^\bullet .



Determinados compuestos orgánicos pueden llegar a generar intermedios que son propensos a crear complejos fotosensibles con el hierro. Este procedimiento ha sido probado al comprobar que los complejos formados por el hierro y ácido carboxílico hacen que aparezcan en grandes cantidades como intermedios de degradación en este tipo de reacciones.

A nivel industrial, el proceso se produce de la siguiente manera:

- Al agua residual se le añade ácido o base para ajustar el pH poco a poco, ya que, si fuera de manera muy rápida, podría variar la temperatura interna.
- A continuación, se agrega el reactivo Fenton y se deja que se produzca la reacción.

- Pasado un tiempo, el contaminante se degrada, es entonces cuando el agua residual pasa a un tanque de neutralización. En este tanque se añade base para reajustar el pH de nuevo y conseguir la precipitación del hierro restante.
- El hierro se coagula en un tanque de floculación y se consigue la separación de ambas fases.
- Se obtiene un agua residual sin contaminante que está disponible para verter de nuevo a la red de agua.

1.6.3 Parámetros que afectan a los procesos Fenton

Existen determinados factores que afectan al proceso, su velocidad y a su eficacia a la hora de eliminar los contaminantes.

1.6.3.1 pH

El pH es un parámetro fundamental en los procesos Fenton. La velocidad de esta reacción es más elevada cuando se produce a pH 2.8. Sin embargo, a pH más elevados, la velocidad de ésta disminuye, ya que el hierro precipita en forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Por otro lado, si el pH bajara en exceso, por debajo de 2, el hierro reaccionaría muy lentamente con el peróxido, lo cual haría que no se produjeran los radicales OH tan necesarios para que se produzca el proceso.

1.6.3.2 Relación Fe/H₂O₂

En cuanto a la cantidad de hierro y peróxido, también afectan al proceso. La concentración de peróxido de hidrógeno afecta a la eficiencia del proceso y la de hierro, a la cinética. La eficiencia y la velocidad aumentan si aumentamos la cantidad de los reactivos, pero si se encuentra hierro en exceso no beneficiaría a la reacción, ya que se producirían reacciones secundarias que impedirían el correcto desarrollo de ésta. Si encontráramos exceso de peróxido, se degradaría debido a los radicales hidroxilo, siendo otra reacción secundaria no deseada.

1.6.3.3 Temperatura

La reacción de los procesos Fenton es endotérmica, es decir, absorbe energía. Si se incrementa la temperatura, la velocidad de la reacción aumenta, pero se recomienda trabajar entre 25 y 45 °C. Si el proceso trabaja a temperaturas superiores a 50 °C a presión atmosférica, el peróxido se descompone de manera acelerada en agua y oxígeno, y se produce también la precipitación del hierro.

En cambio, si aumentamos hasta presiones de 3 atmósferas, se puede trabajar en temperaturas que lleguen a superar los 100°C y no ocurriría ninguno de los inconvenientes previamente citados.

1.6.3.4 Concentración de aniones inorgánicos

Existen determinados aniones inorgánicos que ejercen de inhibidores de los radicales hidroxilo o que simplemente forman con el hierro compuestos no deseados que no forman parte del proceso de reacción. La velocidad del proceso disminuye en presencia de concentraciones elevadas de sulfatos y fluoruros debido a que disminuyen la reactividad del hierro.

1.6.4 Ventajas y desventajas de los procesos Fenton

Este tipo de procesos se consideran muy prometedores para la eliminación de contaminantes en aguas residuales que estén altamente contaminadas. Las ventajas que presentan estos procesos son las siguientes:

- El hierro es muy abundante en nuestro planeta, además de no presentar toxicidad en el proceso y ser muy seguro.
- El peróxido de hidrógeno se maneja con facilidad y es bueno para el medio ambiente.
- No se forman sustancias cloradas, que son perjudiciales para el medio ambiente, como puede pasar en otras técnicas de oxidación.
- El diseño de los reactores para el proceso es relativamente sencillo.
- El proceso foto-Fenton se puede realizar con la radiación solar, una fuente renovable y sin costes adicionales de energía.

En cuanto a los inconvenientes que presenta, son los siguientes:

- Al finalizar el proceso, es necesario separar el hierro de las aguas residuales. Por ello, se añade una etapa de neutralización, la cual genera un lodo que ha de tener una correcta gestión.
- El peróxido de hidrógeno es caro, mucho más que el hierro, con lo que se incrementan los costes.
- Este tipo de proceso no logra la mineralización por completo de todos los contaminantes orgánicos, pero sí ayuda a que su biodegradabilidad aumente. Algún ejemplo de compuestos que se resisten a los procesos Fenton pueden ser ácidos como el acético, fórmico, maleico, etc, algunos aldehídos, acetona o cloroformo.
- Es importante tener un gran control del pH.
- Si no se utiliza la radiación solar, se emplean lámparas UV para aportar la radiación necesaria, lo cual incrementa los costes.
- Si se utiliza la radiación solar, hay que tener en cuenta que la radiación no es la misma en todas las zonas del planeta, por lo que la eficacia del método puede variar si no se llega a un valor óptimo.

1.7 Sustancias húmicas

Las sustancias húmicas provienen del término “humus”, que antiguamente se refería a la totalidad del suelo. Con posterioridad, es sinónimo de materia orgánica, pero actualmente el significado de esta palabra se refiere a la fracción de materia orgánica que abarca a varias sustancias que son difíciles de clasificar, con colores oscuros, presentando una gran resistencia a ataques microbianos, con un peso molecular elevado y con propiedades ácidas. En conclusión, las sustancias húmicas son materia orgánica que resulta de las transformaciones microbianas y químicas de desechos orgánicos.

Que estas sustancias tengan un efecto importante en los procesos Fenton o similares al Fenton no está claro, ya que su relación es complicada y los resultados publicados son contradictorios. Algunos autores sugirieron que la presencia de sustancias húmicas inhibió o no tuvieron un efecto significativo en estos procesos, mientras que otros decían que las sustancias húmicas mejoraron la eficiencia de oxidación en tales sistemas.

1.7.1 Composición y propiedades

Si bien es cierto que existen diferencias entre las sustancias húmicas de diferentes fuentes, algunas propiedades generales, independientemente del origen, son similares. Las sustancias húmicas se comportan como coloides y son conocidas por sus habilidades de adsorción. Contienen grupos carboxílicos, fenoles, alcoholes, aminas, amidas y quinonas. Con la presencia de estas sustancias son capaces de realizar intercambio iónico, formar complejos y realizar procesos de oxidación-reducción. También contienen altas cantidades de radicales libres estables que pueden reaccionar con diversas sustancias bióticas y abióticas ambientales. En cuanto a su composición, están formadas por alrededor de un 50% de carbono, en un intervalo del 35 y 45% de oxígeno, un 5% de hidrógeno y un 3% de azufre y nitrógeno.

Este tipo de sustancias se pueden clasificar en tres grupos:

- Ácidos húmicos: son de color pardo oscuro, son el grupo del cuál se puede extraer más sustancias húmicas. Son solubles en medio alcalino y precipitan en medio ácido ($\text{pH} < 2$).
- Ácidos fúlvicos: de color marrón pero amarillento, solubles a cualquier pH. Tienen un peso molecular menor, pero mayor número de grupos carboxílicos, cetónicos, fenólicos e hidroxílicos. Además, también tienen un número más elevado de cadenas alifáticas. Es un grupo que se encuentra más fácilmente en aguas naturales.
- Huminas: son de color negro y son insolubles a cualquier valor de pH.

La gran mayoría de los estudios se han realizado acerca de los ácidos húmicos y fúlvicos. La humina por su parte corresponde al 50% de la materia orgánica del suelo, sin embargo, está formada por ácidos húmicos que están muy fuertemente unidos a la parte mineral, lo cual dificulta mucho su separación.

Existe un gran número de materiales para la obtención de sustancias húmicas, siendo el suelo el lugar del cual se obtienen estas sustancias. Otro tipo de materiales podrían ser carbones fósiles, estiércol o turbas, entre otros.

1.7.2 Métodos de extracción

La gran parte de la materia que es orgánica en los suelos la encontramos de forma insoluble. Para ello, dividimos el proceso de aislamiento en tres fases:

- Extracción: la primera fase y la más crítica, ya que la pureza a la que se consigan las sustancias húmicas depende de su correcta realización. Para conseguir el mayor grado de pureza, se debe evitar extraer otro tipo de sustancias que no interesan y que no son húmicas (grasas, aminoácidos o carbohidratos). Para conseguir estos objetivos no se debe alterar la materia orgánica que se aísla, conseguir que no existan sustancias no deseadas y hacerlo con un método que sea universal para todo tipo de sustrato.
- Fraccionamiento: en este paso lo que se pretende es la reducción de la heterogeneidad y facilitar así las técnicas analíticas que se realizarán para caracterizar las sustancias húmicas. Es decir, en este paso se separan los componentes. Esto se consigue realizando diferentes métodos, como variaciones de pH, con ultrafiltración y ultracentrifugación, mediante cromatografía de elución sobre gel o con electroforesis de isoelectroenfoque e isotacoforesis.
- Purificación: en esta última etapa se eliminan las sustancias no deseadas que se puedan haber extraído en la primera fase de extracción. Las sustancias que se eliminan son proteínas, sales minerales o lípidos, entre otros muchas. Uno de los métodos más utilizados para esta fase es la de realizar una diálisis con una disolución acuosa desionizada, liberando así iones de cloro, potasio y sodio.

1.7.3 Aplicaciones

Este tipo de sustancias tienen un gran abanico de aplicaciones debido a sus propiedades, ya que son utilizadas en agricultura, industrias, biomedicina o en el ámbito medioambiental.

En la agricultura se consiguen aumentar la calidad del suelo e incrementar su productividad, ya que poseen una gran capacidad para intercambiar sustancias. Además, si son utilizadas en suelos con una cantidad pequeña de materia orgánica, incrementa de manera notable la productividad de este suelo.

En el campo industrial, se utilizan como aditivos para el control del fraguado del hormigón a la hora de realizar construcciones, para preparar cuero, preparación de tintes en carpintería, mejoran propiedades de fundición y mejoran la resistencia de cerámicos o en fabricación de detergentes, entre otras aplicaciones en todo tipo de ámbitos.

En el marco de la biomedicina, las sustancias húmicas poseen compuestos que son beneficiosos farmacológica y medicinalmente hablando. Se pueden utilizar tanto en el ámbito humano como animal.

Por último, en el medioambiente, estas sustancias son capaces de eliminar metales que tengan peligro de toxicidad o contaminantes producidos por los humanos en las aguas. Como se ha comentado con anterioridad, se estudia la capacidad de las sustancias húmicas para eliminar contaminantes mediante métodos Fenton.

2 Objetivos

Los objetivos que se pretenden en la realización de este trabajo son los siguientes:

1. Conseguir eliminar contaminantes del agua, en este caso la cafeína, mediante el método solar de Foto-Fenton.
2. Comparar en qué condiciones de trabajo se consigue eliminar la mayor cantidad de contaminante. Experimentos con variación de pH, uso de sustancias húmicas y diferentes cantidades de reactivos.
3. Realizar un estudio económico de qué método, por su eficacia y viabilidad económica, sería mejor a escala industrial.

3 Experimental

3.1 Instrumental utilizado

3.1.1 Balanza

Balanza utilizada para pesar el contaminante para la preparación de cada experimento, así como los reactivos para eliminarlo. Su uso es óptimo para realizar mediciones pequeñas, siendo más precisas que las balanzas convencionales.

La balanza utilizada en el laboratorio es de la marca SARTORIUS, la que vemos en la *Figura 3.1*, siendo el peso máximo que mide de 200 g, con una sensibilidad de 0.1 mg.



Figura 3.1. Balanza analítica

3.1.2 Espectrofotómetro

Utilizado para realizar barridos de la absorbancia de muestras a diferentes rangos. Los rangos utilizados fueron de 450 nm para medir la absorbancia del peróxido de hidrógeno y de 510 nm para la del hierro.

Como muestra la *Figura 3.2*, el espectrofotómetro utilizado es UV-VIS 1000, CECIL. Su rango de longitud de onda comprende entre 325 y 1000 nm.



Figura 3.2. Espectrofotómetro

3.1.3 pH-metro

El pH-metro es un instrumento que se utiliza para medir la acidez o alcalinidad de una disolución. Así, se consigue conocer la cantidad de iones de hidrógeno que contiene la disolución analizada.

El pH-metro utilizado es del modelo CRISON, medidor de pH BASIC 20, como podemos observar en la *Figura 3.3*, capaz de medir por estabilidad o en continuo, con una resolución de 0.01 pH.



Figura 3.3. pH-metro

3.1.4 Cromatógrafo de líquidos

La cromatografía de líquidos es una técnica en la que la fase móvil contiene un líquido que discurre por una columna que contiene una fase fija. Las interacciones específicas entre ambas fases de la muestra, la fija y la móvil, provocan la separación cromatográfica en HPLC (high-performance liquid chromatography), cromatografía de líquidos de alto rendimiento. Este método no está limitado por la estabilidad térmica de la muestra ni por su volatilidad. Con esta técnica conocemos la concentración de los contaminantes a eliminar, permitiendo la inyección directa de la muestra acuosa.

El cromatógrafo utilizado para la realización de los experimentos es modelo Flexar UHPLC FX-10 de la marca PERKIN-ELMER, que es el que observamos en la *Figura 3.4*. Este equipo opera en fase reserva, con la columna Brownlee Analytical DV C18 1.9 μm 30 x 2.1 mm termostatazada. Este equipo contiene automuestreador con control de temperatura (S200 Autosampler Comm KIT-1022 PUS), dos bombas que son independientes (Flexar FX 10 UHO PUMP), desgasificador de eluyentes (desgasificador de vacío con 3 canales, FL), además de un detector UV (UV/VIS KIT UHPLC Detector Turbing).



Figura 3.4. Cromatógrafo de líquidos

Con anterioridad a la realización de las medidas, y en los experimentos en los que se han utilizado sustancias húmicas, las muestras se filtraron para evitar la obstrucción del sistema con algún sólido que se encuentre en suspensión.

Por último, las muestras contenían metanol, ya que éste evita la degradación de la muestra.

3.1.5 Planta piloto

La planta utilizada para la realización de los diferentes experimentos es una planta móvil de fotocatalisis. En este caso, como vemos en la *Figura 3.5*, es la versión básica de SOLARDETOX ACADUS-2015, cuyos componentes son un radiómetro UV-A solar que tiene la capacidad de predecir la irradiación solar integrada en el mismo ensayo; además de un equipo MULTIMER 44, capaz de realizar mediciones de pH, del oxígeno disuelto y de la temperatura. Para asegurar una buena resistencia a la corrosión, la planta está fabricada de aluminio anodizado y acero inoxidable A4-316.



Figura 3.5. Planta piloto

Esta planta piloto se compone de un reactor de fotocatalisis solar con una superficie de $0,45 \text{ m}^2$. En esta área encontramos unos espejos CPC de aluminio anodizado de alta calidad, material muy resistente a pasar tiempo al aire libre. Conectados a éstos, dos tubos de 1500 mm de largo, un diámetro de 50 mm y 2.5 mm de espesor, fabricados con borosilicato. La sujeción y tornillería de todos estos componentes están fabricados de acero inoxidable 316-A4. El marco que rodea a toda esta estructura también es de aluminio anodizado.

La planta en sí tiene unas dimensiones de 865 mm de alto, 1430 mm de ancho y una profundidad de 1060 mm con los espejos abiertos y 360 mm sin contarlos. Su peso es de 80 kg. Posee una inclinación fija de 40° y trabaja a flujo pistón con los dos tubos conectados en serie.

En cuanto a las condiciones de trabajo que presenta, se puede trabajar con un mínimo de 4.5 L y un máximo de 11.9 L, siendo el volumen irradiado de 4.5 L y el volumen total del reactor más las tuberías de 6L.

También está incluida una bomba de circulación. Como observamos en la *Figura 3.6*, se utiliza una Panworld NH-40 PX, con alimentación de corriente de 220 V en corriente alterna, produciendo una potencia de 40 W. Con esta bomba se consigue que el agua llegue al reactor. Para regresar al tanque de circulación, ésta lo hace por gravedad. Este tanque está fabricado de polipropileno y trabaja como tanque de agitación continua. Las tuberías exteriores y las válvulas de las mismas también están fabricadas de polipropileno. Con estas válvulas, de manera manual, se consigue regular el caudal que pasa al reactor.



Figura 3.6. Bomba de circulación

3.1.5.1 Equipos de control de la planta

- Radiómetro UV-A Acadus 85-PLS

Este radiómetro de banda ancha muestra la potencia irradiada por el sol de manera instantánea y la energía que se acumula durante el experimento.

Para captar esta radiación, el equipo consta de un sensor ultravioleta. Este sensor está fabricado por Ecosystem SA en teflón con tornillería de acero inoxidable, un fotodiodo de silicio de espectrofotometría de precisión, filtro de banda ancha con pico de medición en 330 nm con rango de respuesta entre 290 y 370 nm y con atenuación de 5 OD entre 400 y 1150 nm. Su señal analógica posee un rango de 0 a 75 mV, lo que sería equivalente a un intervalo de 0 a 95 W/m².

Para comprobar todos estos valores, existe un controlador LS-3200 que observamos en la *Figura 3.7*. La energía acumulada en los 0.45 m² del reactor se muestra en la primera línea de la *Figura 3.7*, el display verde. Por otro lado, también indica la radiación actual que está captando el sensor en la segunda línea, el display rojo, todo ello en el rango explicado anteriormente.

Este controlador también da la opción de parar la bomba y detener el experimento cuando se llega a un punto de consigna o “set point”, en el cual ya se habría acumulado la energía necesaria.



Figura 3.7. Controlador LS-3200

- MULTIMETER 44 (pH, Oxígeno disuelto, Temperatura)

Como vemos en la *Figura 3.8*, en esta pantalla se pueden observar los valores de la muestra de agua de pH, el oxígeno disuelto y su temperatura.

Está fabricado por CRISON. Posee una placa base de 4410 de medida de pH, para la medición del oxígeno disuelto y la temperatura tiene otras dos placas 4430. Cada una de estas placas tienen una señal de entrada, dos salidas de relé y dos salidas de 4 a 20 mA. Esta parte del equipo también se alimenta con corriente alterna de 220 V.



Figura 3.8. Multimeter 44

- Cuadro eléctrico

Existen componentes eléctricos con sus respectivos elementos de seguridad, cumpliendo las normas CE y la estructura de soporte.

- Tuberías y válvulas

Como bien se ha dicho con anterioridad, están fabricadas de polipropileno, haciendo que el agua que circula por la planta en ningún momento entre en contacto con ningún elemento metálico. Observamos el sistema de tuberías en la *Figura 3.9*. Con estas tuberías se consigue que la mezcla sea homogénea, operar en el reactor solar en modo Batch en forma semicontinua, permite drenar el sistema y realizar un lavado de flujo pistón de éste.



Figura 3.9. Sistema de tuberías y válvulas

3.2 Contaminante

Como contaminante de las aguas, se utiliza cafeína ($C_8H_{10}N_4O_2$), de FLUKA ANALYTICAL.

La concentración de cafeína para contaminar el agua es de 1 mg/L en los experimentos de baja concentración y de 50 mg/L en los experimentos de alta concentración.

3.3 Reactivos

Se han utilizado estos reactivos para diferentes funciones:

- Como catalizador se ha utilizado cloruro de hierro (III) hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$), de PANREAC, con una riqueza del 99%.

- Como oxidante se ha usado peróxido de hidrógeno de PANREAC, con una riqueza del 30% (p/v).
- Para realizar ajustes de pH en el agua contaminada se utilizó ácido sulfúrico (H_2SO_4), de PANREAC, con una pureza del 96%. También se ha utilizado hidróxido de sodio (NaOH), elaborado en el laboratorio, a una concentración 1M.
- Para la paralización de la reacción y posterior medida en el cromatógrafo, se utiliza metanol (CH_3OH), de PANREAC.
- Las sustancias húmicas utilizadas en algunos experimentos son elaboradas en el laboratorio, siendo del tipo CVT-230.
- Para realizar las medidas de hierro, se utilizan tampón acético, preparado en el laboratorio con unas concentraciones de 250 g/L de acetato de amonio ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$) y 700 ml/L de ácido acético (CH_3COOH) en agua destilada; 1,10-fenantrolina ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$), de SIGMA-ALDRICH, con una pureza del 99%; y ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), de MERK, con una pureza del 99%.
- Para la realización de las medidas de peróxido, se utiliza metavanadato de amonio (NH_4VO_3), de SIGMA-ALDRICH, con una pureza del 99.9%.
- Para realizar la comprobación de la cantidad de peróxido que existe en el agua, se utilizaron tiras de peróxido de la marca MQUANT.

3.4 Procedimiento experimental

El procedimiento experimental utilizado es siempre el mismo para todos los experimentos, utilizando el método Foto-Fenton.

Se pesa la cantidad de cafeína que sea necesaria para cada experimento, ya sea en concentración de 1mg/L o 50 mg/L. Como se utilizan 10 L, el peso de la cafeína es de 10 mg o de 500 mg. Una vez preparado y mezclado con el agua de red, se deja en agitación durante un día aproximadamente.

Antes de hacer el experimento, se realiza la preparación de los viales con metanol, que siempre son de 0.3 ml. Se prepara siempre la misma cantidad, ya que los tiempos de cogida de muestra siempre serán los mismos.

Además, en los viales en los que se comprobará la cantidad de hierro se preparan con 1 ml de fenantrolina, 1 ml de tampón acético y una punta de espátula de ácido ascórbico. Para la preparación de los viales para la comprobación de la cantidad de peróxido, se preparan con 1.03 ml de metavanadato de amonio y 3.97 ml de agua de red. Al igual que en el caso del metanol, se prepara siempre la misma cantidad de viales, ya que los tiempos son siempre los mismos.

Una vez preparado todo y con la cafeína correctamente disuelta en el agua, se procede a ajustar el pH de la muestra. Los pH iniciales siempre suelen estar en valores próximos a 8, por lo que siempre se utiliza ácido sulfúrico para bajarlo, ya sea a pH=5 o a pH=2.8.

- pH=2.8 → en este caso, se baja el pH hasta aproximadamente 4, es entonces cuando se le añade a la disolución el hierro necesario para así evitar que precipite. El hierro hace que el pH baje.
- pH=5 → aquí se debe prestar mayor atención, ya que hay que bajar el pH lo más próximo a 5 y entonces añadir el hierro. Como éste acidifica la muestra, si fuera necesario, se añadiría hidróxido de sodio y se ajustaría en 5.

La cantidad de hierro que se añade a la disolución es siempre la misma, exceptuando dos experimentos en los que se añadirá más cantidad para comprobar la respuesta de la reacción. Este proceso se realiza en dos tandas, ya que se utilizan recipientes en los que caben 5L. Se ajusta el pH de ambos recipientes y, tras esto, se pasa a un bidón en el cuál cabe toda la mezcla.

Una vez se tiene la mezcla y los viales preparados, pasamos a la utilización de la planta. Se echa el agua contaminada en el tanque de circulación y se enciende la bomba para que circule por todo el sistema. Se deja un tiempo de circulación de unos 20 segundos y consiguiendo que la mezcla sea completa en menos de un minuto. Así, se puede considerar el sistema como un tanque agitado, ya que el tiempo de mezcla es muy pequeño en comparación con las horas de duración de los experimentos.

- Procedimiento sin sustancias húmicas

Al conseguir la circulación completa, se pipetea las muestras para el HPLC y el hierro. En el caso de los viales que contienen el metanol, se pipetea 1.6 ml, y los viales en los que se comprobará la cantidad de hierro, se pipetea 4 ml. Tras esto, se echa la cantidad necesaria de peróxido, que, como en el caso del hierro, es la misma cantidad en los primeros seis experimentos y en los últimos dos se añade más para comprobar el comportamiento de la reacción. En este caso se pipetea 5 ml de muestra para los viales.

- Procedimiento con sustancias húmicas

El procedimiento y las cantidades a pipetear son las mismas que en el caso anterior, pero en este método se utilizan unos filtros en jeringuillas para evitar los posibles sólidos en suspensión que se encuentran en la muestra debido a las sustancias húmicas. Estos filtros son de un solo uso.

Al mismo tiempo que se realizan los pipeteos de la muestra, es imprescindible apuntar la radiación instantánea que está recibiendo la planta y la radiación acumulada por ésta. Esta radiación es importante para saber si la reacción Foto Fenton se está realizando en las condiciones adecuadas.

Al finalizar el tiempo experimental y tener todas las muestras necesarias, se vuelve a coger muestra de agua y, tomando una cantidad conocida, medir el pH y, si es necesario, aumentarlo hasta un valor que sea óptimo para tirar a la red de agua.

3.4.1 Medida de hierro

Con las muestras tomadas a los diferentes tiempos, se mide su absorbancia con una longitud de onda de 510 nm en pH entre 2 y 9. Esto sucede debido a que el ion ferroso reacciona con la fenantrolina, lo cual da lugar a la formación de un complejo de un tono naranja. Con el uso de una disolución tampón se consigue mantener el pH estable y el complejo se compone con mayor rapidez, por lo que la absorción de la muestra es proporcional a la cantidad de ion ferroso presente en la muestra.

Por otra parte, con la presencia del hidróxido, la disolución se oxida y el ion ferroso pasa a férrico. Para evitar esto, el ácido ascórbico actúa reduciendo la muestra de Fe (III) a Fe (II).

3.4.2 Medida de peróxido

En este caso, el H_2O_2 reacciona con el metavanadato de amonio y origina el ion VO_2^{3+} , de tono amarillento y presentando absorción a 450 nm. Esta absorción es alícuota a la concentración de peróxido de hidrógeno presente en la muestra. Este catión es muy estable en temperatura ambiente, siempre que la concentración de peróxido no sea mayor de 3 mM.

4 Resultados y discusión

Como bien se ha comentado, en los procesos Foto-Fenton se utiliza hierro como catalizador y el peróxido de hidrógeno como oxidante. En estos experimentos se utiliza cloruro férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Al no ser hierro puro, se debe echar en la disolución mayor cantidad. Conociendo su masa molecular, que es de 270.32 g/mol y queriendo que la concentración de hierro en los primeros seis experimentos sea de 4 mg/L, la cantidad necesaria de cloruro férrico es la siguiente:

- La masa del hierro es de 55.85 g sobre un total de 270.32 g que tiene el cloruro férrico, por lo que el porcentaje de hierro es:

$$\frac{55.85 \text{ g}}{270.32 \text{ g}} \cdot 100 = 20.66\%$$

- Una vez conocemos este porcentaje y queriendo 4 mg/L de hierro en nuestra disolución:

$$\frac{4 \frac{\text{mg}}{\text{L}}}{0.2} = 20 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

- Para 10 L, multiplicamos el número anterior por 10 y obtenemos una cantidad de cloruro férrico de 200 mg.

Los 200 mg será un número fijo para los primeros 6 experimentos realizados.

En el caso del peróxido de hidrógeno, la cantidad inicial que tendrá la disolución siempre será la misma. Tendremos peróxido en exceso, una cantidad de 100 mg/L. Se sabe que en 1 ml hay 330 mg de peróxido, por lo que para tener una cantidad de 100 mg:

$$\frac{100 \text{ mg} \cdot 1 \text{ ml}}{330 \text{ mg}} = 0.303 \text{ ml}$$

En 10 L, obtenemos una cantidad de 3.03 ml de peróxido de hidrógeno.

Cuando la planta está en funcionamiento, los tiempos en los cuales se pipetea las muestras son siempre los mismos. Pero para tener en cuenta la radiación acumulada en estos tiempos, se utiliza la siguiente fórmula:

$$t_{30 w} = \frac{UV_{acum} \cdot 60 \frac{min}{h} \cdot V_i(L)}{30 \cdot A_i (m^2) \cdot V_T(L)}$$

Donde UV_{acum} es la radiación acumulada por la planta, V_i es el volumen irradiado, A_i es el área de la planta irradiada y V_T es el volumen total de muestra.

En este caso, los valores constantes son $V_i = 4.5$ L, $A_i = 0.45$ m² y $V_T = 10$ L.

4.1 Experimento pH = 2.8 con una concentración de 1 mg/L

Los valores de las pesadas de los diferentes componentes es la siguiente:

Cantidad cafeína	10,1 mg
pH inicial	7,91
pH final total	2,8
Cantidad de Fe (III)	199,6 mg

El pH inicial de la muestra es de 7.91. Se realiza el ajuste de pH con ácido sulfúrico puro, siendo necesarios un total de 1680 µL para ajustarlo exactamente a pH = 2.8.

Los valores de la radiación en los distintos tiempos son los observamos en la *Tabla 4.1*:

t 30 w	Tiempo (min)	Radiación acumulada	Radiación instantánea
0	0	0	27,9
0,5	1	0,25	27,9
0,92	2	0,46	28,2
1,34	3	0,67	28,6
1,74	4	0,87	28,9
2,3	5	1,15	28,8
4,4	10	2,2	29,3
6,9	15	3,45	29,7
8,9	20	4,45	29,9
13,7	30	6,85	30,4
20,38	45	10,19	31,2
27,72	60	13,86	31,8

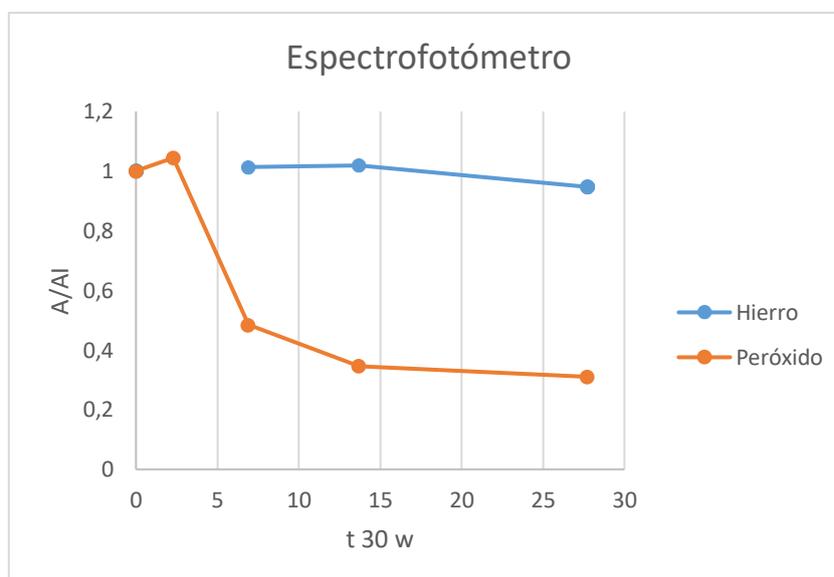
Tabla 4.1. Radiaciones obtenidas en distintos tiempos

Los valores obtenidos en el espectrofotómetro con menos tiempos de pipeteos son los que observamos en la *Tabla 4.2*:

Tiempo (min)	t 30 w	Fe	A/Ai (Fe)	Peróxido	A/Ai (H2O2)
0	0	0,528	1	0,361	1
5	2,3			0,377	1,044
15	6,9	0,535	1,013	0,175	0,48
30	13,7	0,538	1,019	0,125	0,35
60	27,72	0,5	0,95	0,112	0,31

Tabla 4.2. Valores de absorbancia de Fe y H₂O₂

Para tener la tabla en tanto por 1, se colocan los valores en forma de A/A_i, cosa que se realizará en todos los experimentos para realizar las gráficas. En este caso, obtenemos la *Gráfica 4.1*:



Gráfica 4.1. Representación de las concentraciones de hierro y peróxido de hidrógeno en la muestra

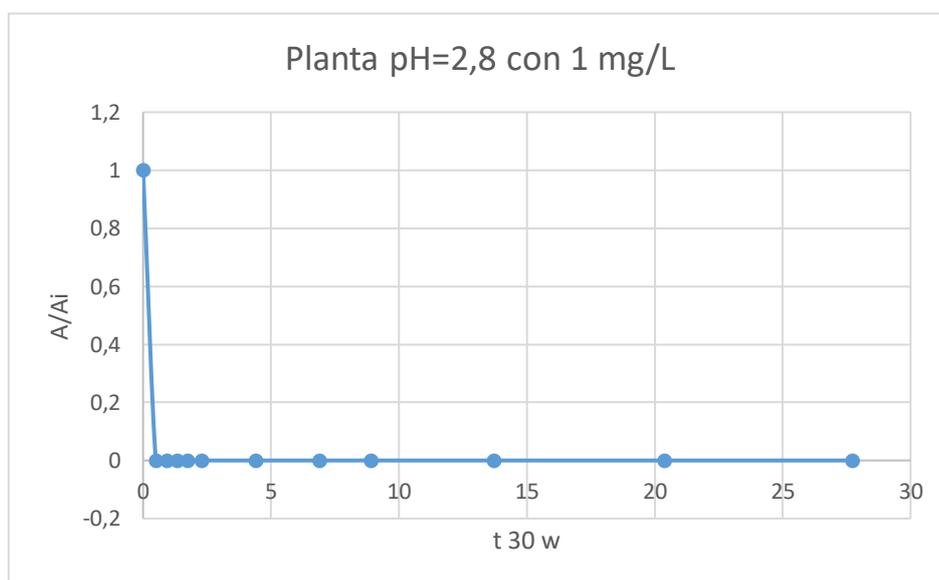
Observamos como la cantidad de peróxido disminuye respecto al tiempo, mientras que la cantidad de hierro se mantiene constante.

Con los viales de metanol y la muestra, los valores obtenidos en el cromatógrafo son los que observamos en la *Tabla 4.3*:

t 30 w	HPLC	A/Ai
0	16542,33	1
0,5	0	0
0,92	0	0
1,34	0	0
1,74	0	0
2,3	0	0
4,4	0	0
6,9	0	0
8,9	0	0
13,7	0	0
20,38	0	0
27,72	0	0

Tabla 4.3. Concentración de contaminante en la muestra

En la *Gráfica 4.2* veremos la evolución del contaminante a lo largo del tiempo, también en valores de A/Ai.



Gráfica 4.2. Evolución del contaminante en la muestra

Tras esto, es necesario devolverle a la muestra un pH adecuado para poder verter a la red de agua. Para ello, es utilizado hidróxido de sodio con una concentración de 1M, siendo necesarios 355 μ L en 250 ml de agua para alcanzar un pH final de 6.37.

En este caso y al ser el experimento en condiciones óptimas, la cantidad de cafeína se elimina en segundos.

4.2 Experimento pH = 5 con una concentración de 1 mg/L

Los valores de las pesadas de los diferentes componentes es la siguiente:

Peso cafeína	10 mg
pH inicial	7,86
pH final total	5,03
Cantidad de Fe (III)	201,6 mg

El pH inicial de la muestra es de 7.86. Se realiza el ajuste de pH con ácido sulfúrico puro, siendo necesarios un total de 1030 μL para ajustarlo exactamente a pH = 5.03.

Los valores de la radiación en los distintos tiempos son los observamos en la *Tabla 4.4*:

t 30 w	Tiempo (min)	Radiación acumulada	Radiación instantánea
0	0	0	32,3
0,6	1	0,3	32,3
1,08	2	0,54	32,4
1,58	3	0,79	32,4
2,04	4	1,02	32,9
2,68	5	1,34	33,1
5	10	2,5	33,1
7,8	15	3,9	33,7
10	20	5	33,4
15,38	30	7,69	33,2
23	45	11,5	35
31,14	60	15,57	35,7
47,02	90	23,51	37,1
62,62	120	31,31	12,9
67,9	140	33,95	15,3

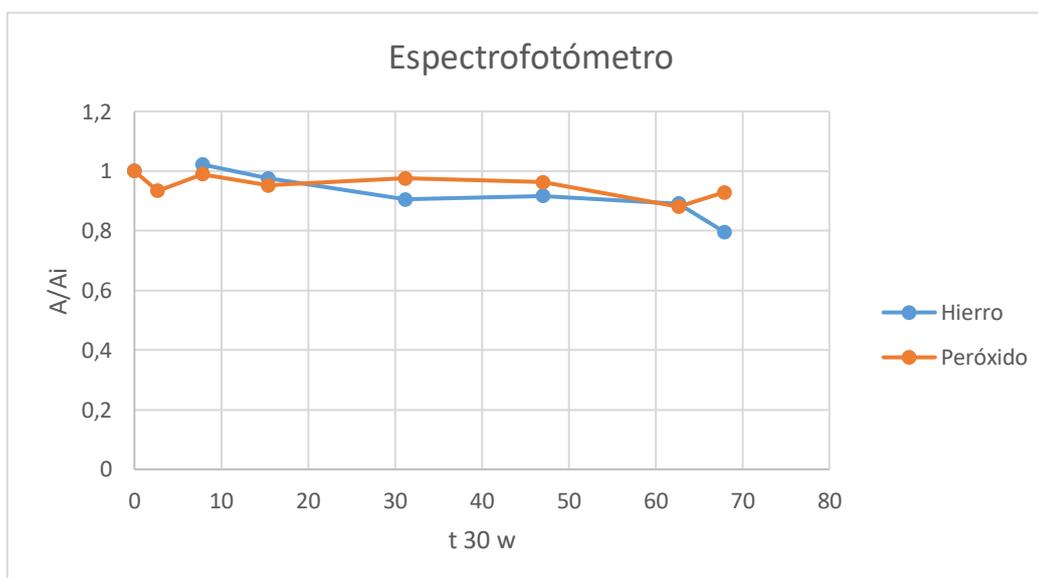
Tabla 4.4. Radiaciones obtenidas en distintos tiempos

Los valores obtenidos en el espectrofotómetro son los que observamos en la *Tabla 4.5*:

Tiempo (min)	t 30 w	Fe	A/Ai (Fe)	Peróxido	A/Ai (H2O2)
0	0	0,54	1	0,377	1
5	2,68			0,352	0,93
15	7,8	0,552	1,022	0,373	0,99
30	15,38	0,527	0,98	0,359	0,95
60	31,14	0,489	0,91	0,368	0,98
90	47,02	0,495	0,92	0,363	0,96
120	62,62	0,481	0,89	0,332	0,88
140	67,9	0,43	0,79	0,35	0,93

Tabla 4.5. Valores de absorbancia de Fe y H₂O₂

Con estos valores, obtenemos la *Gráfica 4.3*:



Gráfica 4.3. Representación de las concentraciones de hierro y peróxido de hidrógeno en la muestra

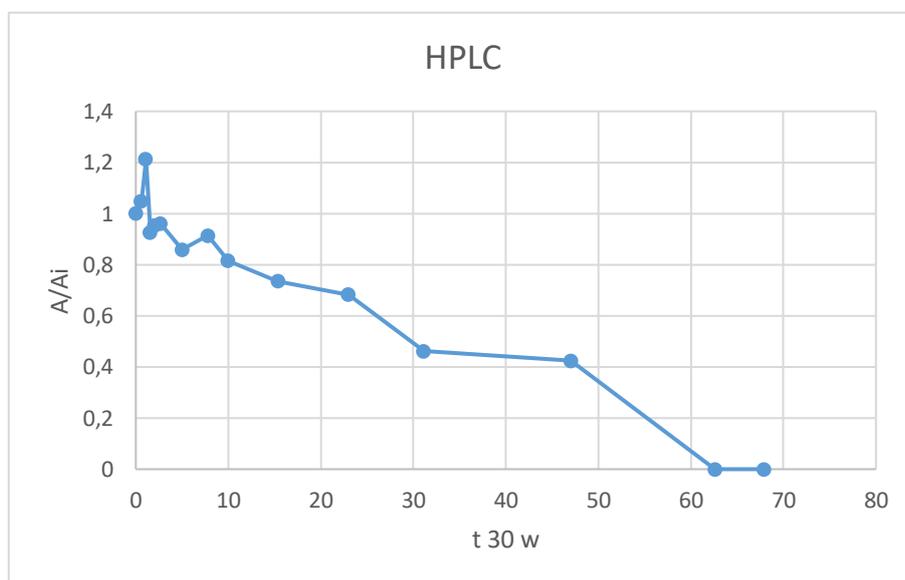
Observamos como las cantidades de hierro y peróxido se mantienen constantes durante el experimento.

Los valores obtenidos en el cromatógrafo para conocer la cantidad de contaminante en la muestra son los que observamos en la *Tabla 4.6*:

t 30 w	HPLC	A/Ai
0	34497,57	1
0,6	36116,94	1,05
1,08	41804,59	1,21
1,58	31885,94	0,92
2,04	32915,73	0,95
2,68	33127,44	0,96
5	29636,49	0,86
7,8	31539,5	0,91
10	28129,88	0,82
15,38	25336,92	0,73
23	23555,47	0,68
31,14	15904,32	0,46
47,02	14640,91	0,42
62,62	0	0
67,9	0	0

Tabla 4.6. Concentración de contaminante en la muestra

En la *Gráfica 4.4* veremos la evolución del contaminante a lo largo del tiempo.



Gráfica 4.4. Evolución del contaminante en la muestra

Por último, el pH de la muestra aumenta sin tratamiento hasta 7.25, por lo que no es necesaria la adición de hidróxido de sodio para devolverla a la red de agua.

A este pH, la eliminación completa se produce pasada la hora de experimento.

4.3 Experimento pH = 5 con una concentración de 1 mg/L con sustancias húmicas

Los valores de las pesadas de los diferentes componentes es la siguiente:

Cantidad cafeína	10 mg
pH inicial	7,9
pH final total	5,07
Cantidad de Fe (III)	200,2 mg
Cantidad de sustancias húmicas	200 mg

En este caso que se utilizan sustancias húmicas, la concentración de estas es de 20 mg/L, por lo que en 10 litros son necesarios 200 mg.

El pH inicial de la muestra es de 7.9. En este caso se realiza una bajada de pH hasta 5 y echar el hierro a la disolución, con lo que baja más de 5, que es el valor deseado. Por ello, se reajusta con hidróxido sodio 1M. Se utilizan 1225 μ L de ácido sulfúrico puro y 5900 μ L de hidróxido de sodio, alcanzando un valor del pH de 5.07.

Los valores de la radiación en los distintos tiempos son los observamos en la *Tabla 4.7*:

t 30 w	Tiempo (min)	Radiación acumulada	Radiación instantánea
0	0	0	27,8
1,32	1	0,66	31,8
1,84	2	0,92	23,7
2,3	3	1,15	28
2,94	4	1,47	30
3,46	5	1,73	33,4
5	10	2,5	27,8
7,58	15	3,79	33,3
9,7	20	4,85	34,4
15,28	30	7,64	35,5
23,74	45	11,87	33,7
30,9	60	15,45	29
58,56	115	29,28	33

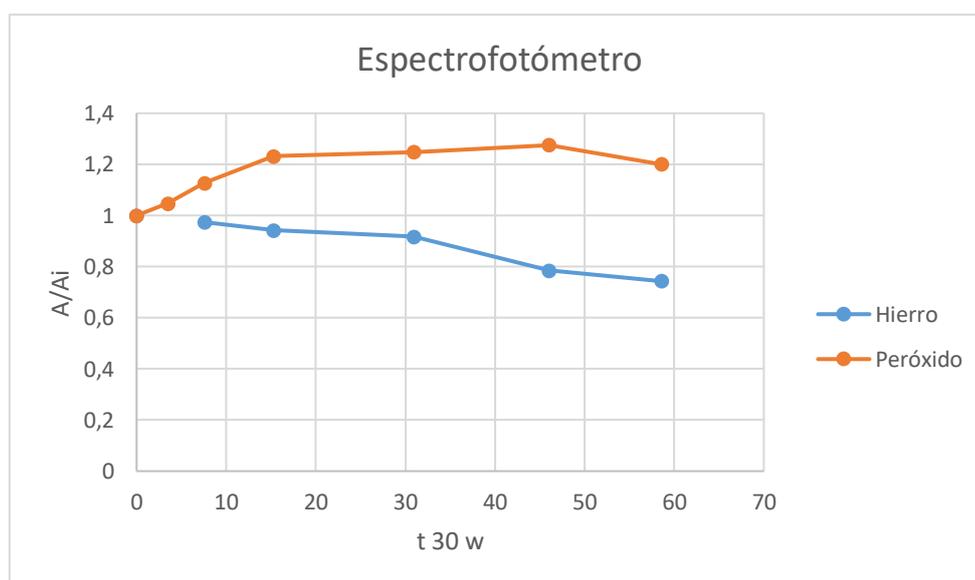
Tabla 4.7. Radiaciones obtenidas en distintos tiempos

Los valores obtenidos en el espectrofotómetro con los diferentes tiempos de pipeteos son los que observamos en la *Tabla 4.8*:

Tiempo (min)	t 30 w	Fe	A/Ai (Fe)	Peróxido	A/Ai (H2O2)
0	0	0,576	1	0,298	1
5	3,46			0,312	1,047
15	7,58	0,561	0,97	0,336	1,13
30	15,28	0,543	0,94	0,367	1,23
60	30,9	0,528	0,92	0,372	1,25
90	46,04	0,452	0,78	0,38	1,28
115	58,56	0,428	0,74	0,358	1,20

Tabla 4.8. Valores de absorbancia de Fe y H₂O₂

Con estos valores, obtenemos la *Gráfica 4.5*:



Gráfica 4.5. Representación de las concentraciones de hierro y peróxido de hidrógeno en la muestra

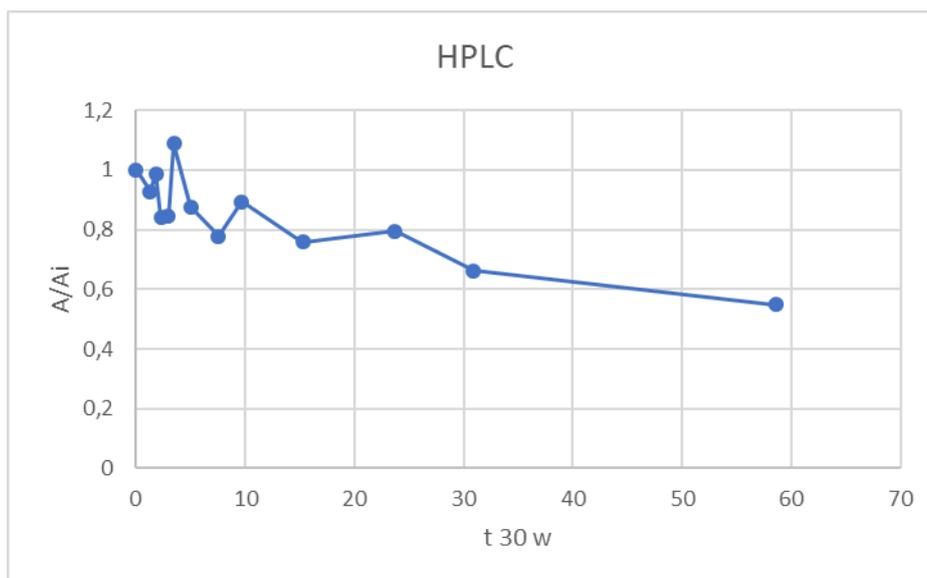
Se observa como la cantidad de hierro se mantiene más o menos constante, mientras que la de peróxido parece que aumenta. Esto posiblemente se deba a un error experimental en el pipeteo de la muestra inicial.

Los valores obtenidos en el cromatógrafo para conocer la cantidad de contaminante en la muestra son los que observamos en la *Tabla 4.9*:

t 30 w	HPLC	A/Ai
0	43430,71	1
1,32	40274,13	0,93
1,84	42933,09	0,99
2,3	36448,58	0,84
2,94	36698,06	0,85
3,46	47216,7	1,087
5	38030,43	0,88
7,58	33757,96	0,78
9,7	38842,58	0,89
15,28	32960,73	0,76
23,74	34491,33	0,79
30,9	28791,03	0,66
58,56	23870,48	0,55

Tabla 4.9. Concentración de contaminante en la muestra

En la Gráfica 4.6 veremos la evolución del contaminante a lo largo del tiempo.



Gráfica 4.6. Evolución del contaminante en la muestra

Por último, el pH de la muestra aumenta sin tratamiento hasta 7.09, por lo que no es necesaria la adición de hidróxido de sodio para devolverla a la red de agua.

En la Gráfica 4.6 observamos que no se elimina al completo. Esto es debido a que las sustancias húmicas en estos casos en los que la concentración de contaminante es tan pequeña, son contraproducentes y no se logra suprimirlo.

4.4 Experimento pH = 2.8 con una concentración de 50 mg/L

Los valores de las pesadas de los diferentes componentes es la siguiente:

Peso cafeína	500 mg
pH inicial	7,86
pH final total	2,83
Cantidad de Fe (III)	199,9

El pH inicial de la muestra es de 7.86. Se realiza el ajuste de pH con ácido sulfúrico puro, siendo necesarios un total de 1595 μ L para ajustarlo exactamente a pH = 2.83.

Los valores de la radiación en los distintos tiempos son los observamos en la *Tabla 4.10*:

t 30 w	Tiempo	Radiación acumulada	Radiación instantánea
0	0	0	34,3
0,64	1	0,32	34,3
1,1	2	0,55	34,4
1,74	3	0,87	34,3
2,14	4	1,07	34,5
2,86	5	1,43	34,5
5,3	10	2,65	34,6
8,22	15	4,11	34,6
10,74	20	5,37	34,9
16,04	30	8,02	34,9
23,72	45	11,86	34,7
31,74	60	15,87	34,4
47,06	90	23,53	33,4
61,58	120	30,79	31,2
75,08	150	37,54	29,4

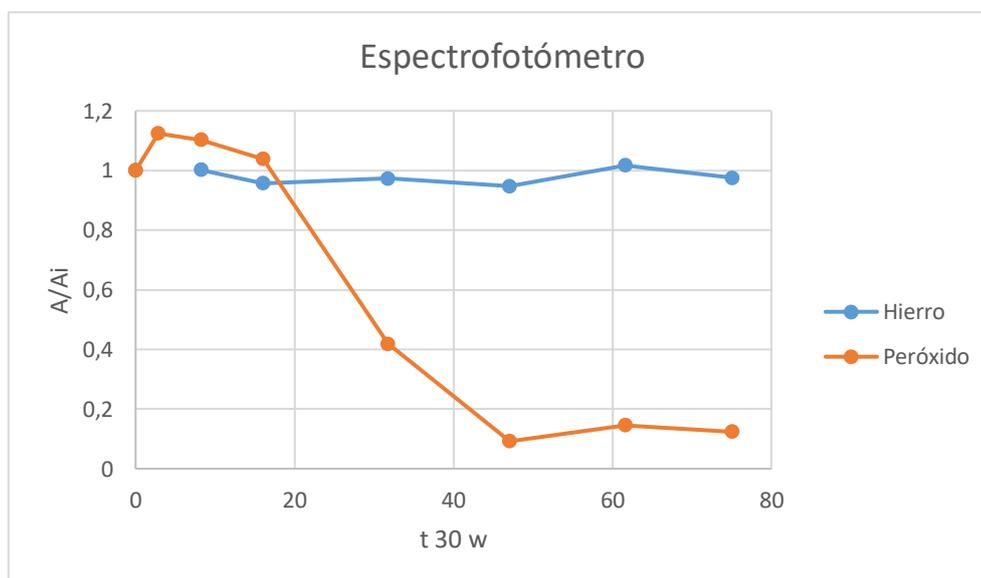
Tabla 4.10. Radiaciones obtenidas en distintos tiempos

Los valores obtenidos en el espectrofotómetro con los diferentes tiempos de pipeteos son los que observamos en la *Tabla 4.11*:

Tiempo (min)	t 30 w	Fe	A/Ai (Fe)	Peróxido	A/Ai (H2O2)
0	0	0,534	1	0,282	1
5	2,86			0,317	1,12
15	8,22	0,535	1,002	0,311	1,103
30	16,04	0,511	0,96	0,293	1,039
60	31,74	0,52	0,97	0,118	0,42
90	47,06	0,506	0,95	0,026	0,092
120	61,58	0,543	1,017	0,041	0,15
150	75,08	0,521	0,98	0,035	0,12

Tabla 4.11. Valores de absorbancia de Fe y H₂O₂

Con estos valores, obtenemos la Gráfica 4.7:



Gráfica 4.7. Representación de las concentraciones de hierro y peróxido de hidrógeno en la muestra

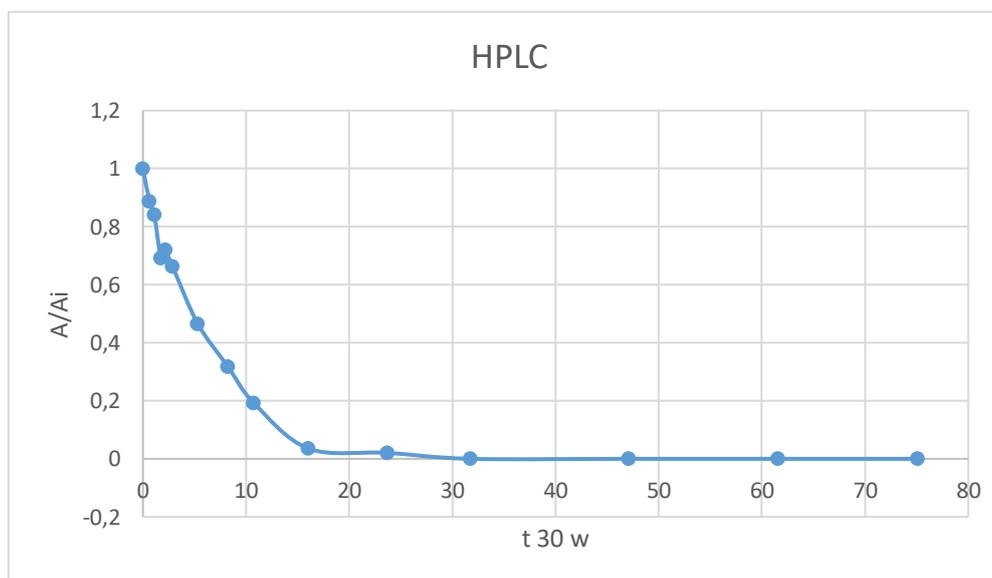
Se ve con claridad como el peróxido se consume, mientras que la cantidad de hierro se mantiene constante.

Los valores obtenidos en el cromatógrafo para conocer la cantidad de contaminante en la muestra son los que observamos en la *Tabla 4.12*:

t 30 w	HPLC	A/Ai
0	2096897,04	1
0,64	1860797,09	0,89
1,1	1763425,18	0,84
1,74	1449987,27	0,69
2,14	1509089,85	0,72
2,86	1391974,72	0,66
5,3	977364,96	0,46
8,22	667402,19	0,32
10,74	404469,16	0,19
16,04	73976,72	0,035
23,72	43093,27	0,021
31,74	0	0
47,06	0	0
61,58	0	0
75,08	0	0

Tabla 4.12. Concentración de contaminante en la muestra

En la Gráfica 4.8 veremos la evolución del contaminante a lo largo del tiempo.



Gráfica 4.8. Evolución del contaminante en la muestra

Por último, la muestra está a 2.9, por lo que hay que ajustar el pH a un valor adecuado. En un volumen de 250 ml, se utilizan 360 μ L para dejarlo en un pH final de 6.57.

En este caso, vuelve a realizarse un experimento en condiciones óptimas, por lo que se consigue la eliminación completa del contaminante en menos de una hora.

4.5 Experimento pH = 5 con una concentración de 50 mg/L

Los valores de las pesadas de los diferentes componentes es la siguiente:

Peso cafeína	499,8 mg
pH inicial	7,78
pH final total	5,1
Cantidad de Fe (III)	199,9 mg

El pH inicial de la muestra es de 7.78. Se realiza el ajuste de pH con ácido sulfúrico puro, siendo necesarios un total de 1215 μ L para ajustarlo exactamente a pH = 5.1.

Los valores de la radiación en los distintos tiempos son los observamos en la *Tabla 4.13*:

t 30 w	Tiempo	Radiación acumulada	Radiación instantánea
0	0	0	30,3
0,56	1	0,28	30,5
1,02	2	0,51	30,7
1,5	3	0,75	30,8
2,08	4	1,04	30,8
2,54	5	1,27	30,9
4,76	10	2,38	31,4
7,34	15	3,67	31,8
9,56	20	4,78	32,1
14,64	30	7,32	32,7
21,88	45	10,94	33,5
29,68	60	14,84	33,9
45,12	90	22,56	34,5
75,9	150	37,95	32,9

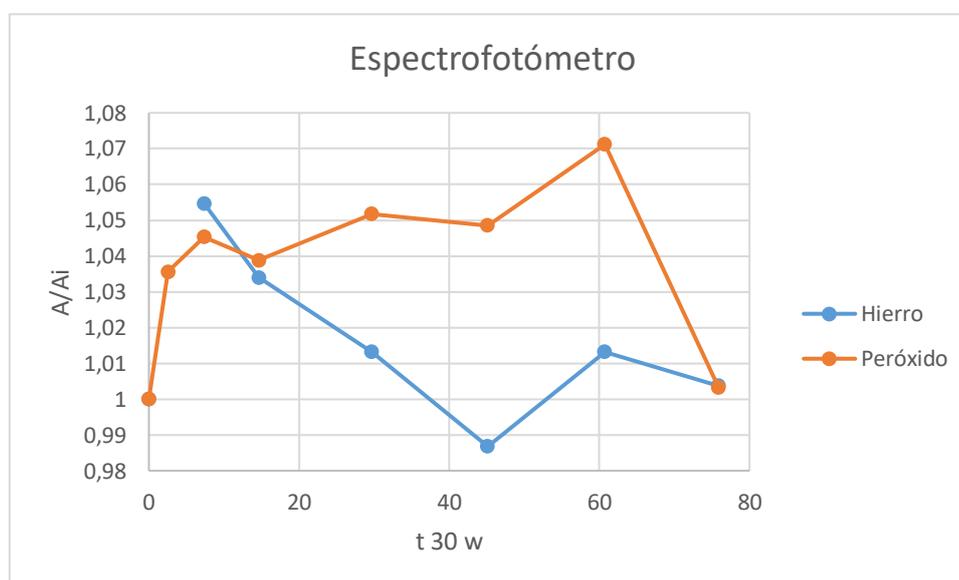
Tabla 4.13. Radiaciones obtenidas en distintos tiempos

Los valores obtenidos en el espectrofotómetro con los diferentes tiempos de pipeteos son los que observamos en la *Tabla 4.14*:

Tiempo (min)	t 30 w	Fe	A/Ai (Fe)	Peróxido	A/Ai (H2O2)
0	0	0,53	1	0,309	1
5	2,54			0,32	1,036
15	7,34	0,559	1,055	0,323	1,045
30	14,64	0,548	1,034	0,321	1,039
60	29,68	0,537	1,013	0,325	1,052
90	45,12	0,523	0,99	0,324	1,049
120	60,72	0,537	1,013	0,331	1,071
150	75,9	0,532	1,004	0,31	1,003

Tabla 4.14. Valores de absorbancia de Fe y H₂O₂

Con estos valores, obtenemos la Gráfica 4.9:



Gráfica 4.9: Representación de las concentraciones de hierro y peróxido de hidrógeno en la muestra

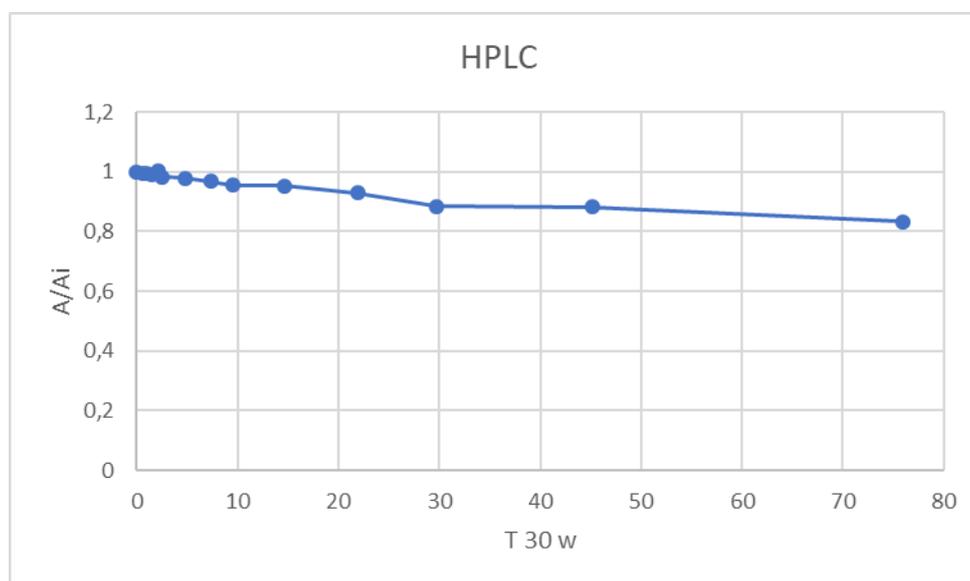
En la Gráfica 4.9 se observan distintos altibajos en las cantidades de ambos reactivos. Esto es debido a errores experimentales.

Los valores obtenidos en el cromatógrafo para conocer la cantidad de contaminante en la muestra son los que observamos en la Tabla 4.15:

t 30 w	HPLC	A/Ai
0	2176797,65	1
0,56	2166591,53	0,99
1,02	2162680,58	0,99
1,5	2158216,02	0,99
2,08	2182124,77	1,002
2,54	2139823,35	0,98
4,76	2127246,86	0,97
7,34	2108395,98	0,96
9,56	2078583,81	0,95
14,64	2073073,95	0,95
21,88	2023844,53	0,93
29,68	1926142,84	0,88
45,12	1920713,53	0,88
75,9	1811644,98	0,83

Tabla 4.15. Concentración de contaminante en la muestra

En la *Gráfica 4.10* veremos la evolución del contaminante a lo largo del tiempo.



Gráfica 4.10. Evolución del contaminante en la muestra

Por último, el pH de la muestra aumenta sin tratamiento hasta 6.59, por lo que no es necesaria la adición de hidróxido de sodio para devolverla a la red de agua.

En este caso, las condiciones son muy desfavorables para la eliminación del contaminante, por lo que se elimina menos del 20% de éste.

4.6 Experimento pH = 5 con una concentración de 50 mg/L con sustancias húmicas

Los valores de las pesadas de los diferentes componentes es la siguiente:

Peso cafeína	499,9 mg
pH inicial	7,97
pH final total	5,1
Cantidad de Fe (III)	199,9 mg
Cantidad de BOS	200,1 mg

En este caso que se utilizan sustancias húmicas, la concentración de éstas también es de 20 mg/L, por lo que en 10 litros son necesarios 200 mg.

El pH inicial de la muestra es de 7.97. En este caso se realiza una bajada de pH hasta 5 y echar el hierro a la disolución, con lo que baja más de 5, que es el valor deseado. Por ello, se reajusta con hidróxido sodio 1M. Se utilizan 1185 μ L de ácido sulfúrico puro y 3250 μ L de hidróxido de sodio, alcanzando un valor del pH de 5.1.

Los valores de la radiación en los distintos tiempos son los observamos en la *Tabla 4.16*:

t 30 w	Tiempo (min)	Radiación acumulada	Radiación instantánea
0	0	0	33,4
0,8	1	0,4	33,4
1,32	2	0,66	33,6
1,82	3	0,91	33,8
2,38	4	1,19	33,8
2,94	5	1,47	16,2
5,32	10	2,66	34,4
8,14	15	4,07	34,4
10,54	20	5,27	34,7
16,1	30	8,05	35,4
23,7	45	11,85	35,3
31,9	60	15,95	36,1
48,28	90	24,14	36
64,34	120	32,17	35,2
79,72	150	39,86	32,6
122,14	252	61,07	22,3
136,88	300	68,44	17

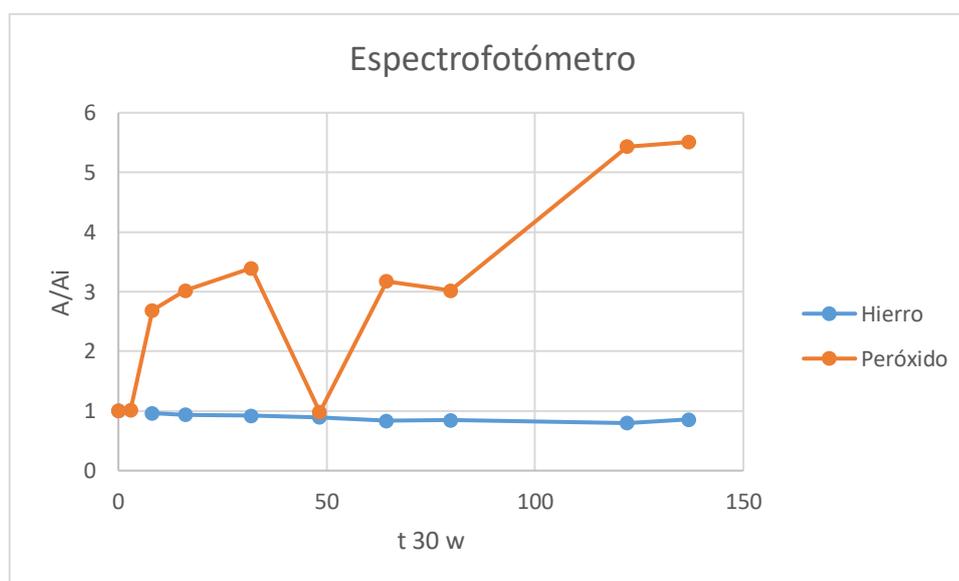
Tabla 4.16. Radiaciones obtenidas en distintos tiempos

Los valores obtenidos en el espectrofotómetro con los diferentes tiempos de pipeteos son los que observamos en la *Tabla 4.17*:

Tiempo (min)	t 30 w	Fe	A/Ai (Fe)	Peróxido	A/Ai(H ₂ O ₂)
0	0	0,6	1	0,051	1
5	2,94			0,052	1,019
15	8,14	0,578	0,96	0,137	2,69
30	16,1	0,563	0,94	0,154	3,02
60	31,9	0,552	0,92	0,173	3,39
90	48,28	0,537	0,9	0,05	0,98
120	64,34	0,5	0,83	0,162	3,18
150	79,72	0,506	0,84	0,154	3,019
252	122,14	0,478	0,8	0,277	5,43
300	136,88	0,515	0,86	0,281	5,509

Tabla 4.17. Valores de absorbancia de Fe y H₂O₂

Con estos valores, obtenemos la *Gráfica 4.11*:



Gráfica 4.11. Representación de las concentraciones de hierro y peróxido de hidrógeno en la muestra

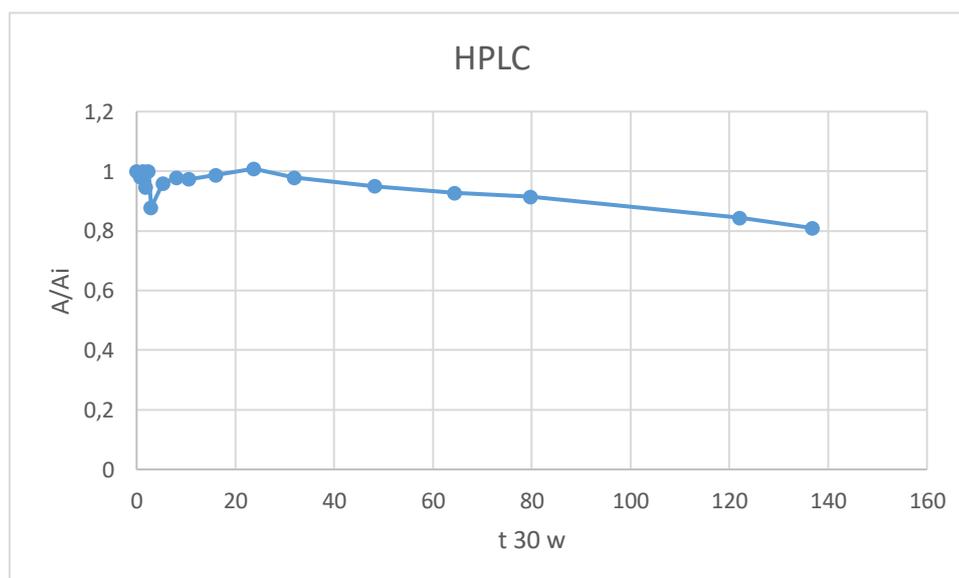
Aquí observamos cómo la cantidad de hierro se mantiene constante, sin embargo el peróxido va en aumento sin aparente motivo, debido a errores experimentales.

Los valores obtenidos en el cromatógrafo para conocer la cantidad de contaminante en la muestra son los que observamos en la *Tabla 4.18*:

t 30 w	HPLC	A/Ai
0	2190682,76	1
0,8	2149289,74	0,98
1,32	2189113,23	0,99
1,82	2070170,53	0,94
2,38	2191208,9	1
2,94	1923145,94	0,88
5,32	2102499,02	0,96
8,14	2143534,07	0,98
10,54	2132603,91	0,97
16,1	2163164,74	0,99
23,7	2208923,43	1
31,9	2144798,7	0,98
48,28	2080856,73	0,95
64,34	2030274,93	0,93
79,72	2003369,81	0,91
122,14	1847831,72	0,84
136,88	1772715,05	0,81

Tabla 4.18. Concentración de contaminante en la muestra

En la *Gráfica 4.12* veremos la evolución del contaminante a lo largo del tiempo.



Gráfica 4.12. Evolución del contaminante en la muestra

El pH tras la planta aumenta a 6.7 y no es necesario realizar un reajuste para poder verter la muestra a la red de agua.

En la *Gráfica 4.12* observamos que la eliminación es muy similar al experimento en el cual no se han utilizado sustancias húmicas, por lo que en estas condiciones no sería óptimo trabajar.

4.7 Aumento de los reactivos

Al comprobar que en los dos experimentos anteriores prácticamente no se consigue eliminar el contaminante, se toma la decisión de aumentar las cantidades de hierro y peróxido de hidrógeno. Se pasa de 4 mg/L de hierro a 10 mg/L.

- La masa del hierro es de 55.85 g sobre un total de 270.32 g que tiene el cloruro férrico, por lo que el porcentaje de hierro es:

$$\frac{55.85 \text{ g}}{270.32 \text{ g}} \cdot 100 = 20.66\%$$

- Una vez conocemos este porcentaje y queriendo 10 mg/L de hierro en nuestra disolución:

$$\frac{10 \frac{\text{mg}}{\text{L}}}{0.2} = 50 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

- Para 10 L, multiplicamos el número anterior por 10 y obtenemos una cantidad de cloruro férrico de 500 mg.

En el caso de peróxido, aumentamos la cantidad hasta tener alrededor de 300 mg, por lo que la cantidad de peróxido será la siguiente:

$$\frac{300 \text{ mg} \cdot 1 \text{ ml}}{330 \text{ mg}} = 0.91 \text{ ml}$$

En 10 L, será necesaria la adición de 9.1 ml de peróxido de hidrógeno.

4.7.1 Experimento pH = 5 con una concentración de 50 mg/L con aumento en la cantidad de hierro y peróxido

Los valores de las pesadas de los diferentes componentes es la siguiente:

Peso cafeína	500 mg
pH inicial	7,9
pH final total	5,11
Cantidad de Fe (III)	500,3 mg

El pH inicial de la muestra es de 7.9. Se realiza el ajuste de pH con ácido sulfúrico puro, siendo necesarios un total de 1250 μL para ajustarlo exactamente a pH = 5.11. En este caso, al tener más hierro en la disolución, el pH baja muy fácilmente de 5, por lo que se reajusta también con hidróxido sodio, en concreto, 1800 μL .

Los valores de la radiación en los distintos tiempos son los observamos en la *Tabla 4.19*:

t 30 w	Tiempo	Radiación acumulada	Radiación instantánea
0	0	0	26,7
0,5	1	0,25	27
0,9	2	0,45	27,2
1,4	3	0,7	27,3
1,7	4	0,85	27,4
2,22	5	1,11	27,5
4,22	10	2,11	27,9
6,58	15	3,29	28
8,44	20	4,22	28,4
13	30	6,5	29,1
19,2	45	9,6	29,8
26,4	60	13,2	30,5
40,56	90	20,28	31,1
54,36	120	27,18	31,2
68,28	150	34,14	30,5
81,84	180	40,92	28,8

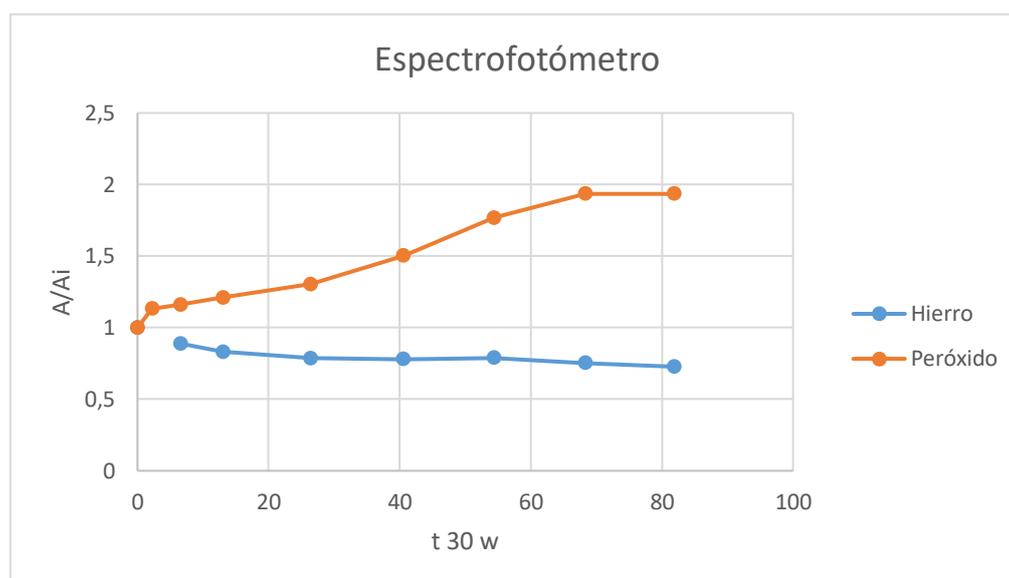
Tabla 4.19. Radiaciones obtenidas en distintos tiempos

Los valores obtenidos en el espectrofotómetro con los diferentes tiempos de pipeteos son los que observamos en la *Tabla 4.20*:

Tiempo	t 30 w	Fe	A/Ai (HIERRO)	Peróxido	A/Ai (PER)
0	0	1,378	1	0,395	1
5	2,22			0,447	1,13
15	6,58	1,224	0,89	0,459	1,16
30	13	1,146	0,83	0,478	1,21
60	26,4	1,084	0,79	0,515	1,30
90	40,56	1,074	0,78	0,593	1,50
120	54,36	1,086	0,79	0,698	1,77
150	68,28	1,038	0,75	0,764	1,93
180	81,84	1,002	0,73	0,764	1,93

Tabla 4.20. Valores de absorbancia de Fe y H_2O_2

Con estos valores, obtenemos la Gráfica 4.13:



Gráfica 4.13. Representación de las concentraciones de hierro y peróxido de hidrógeno en la muestra

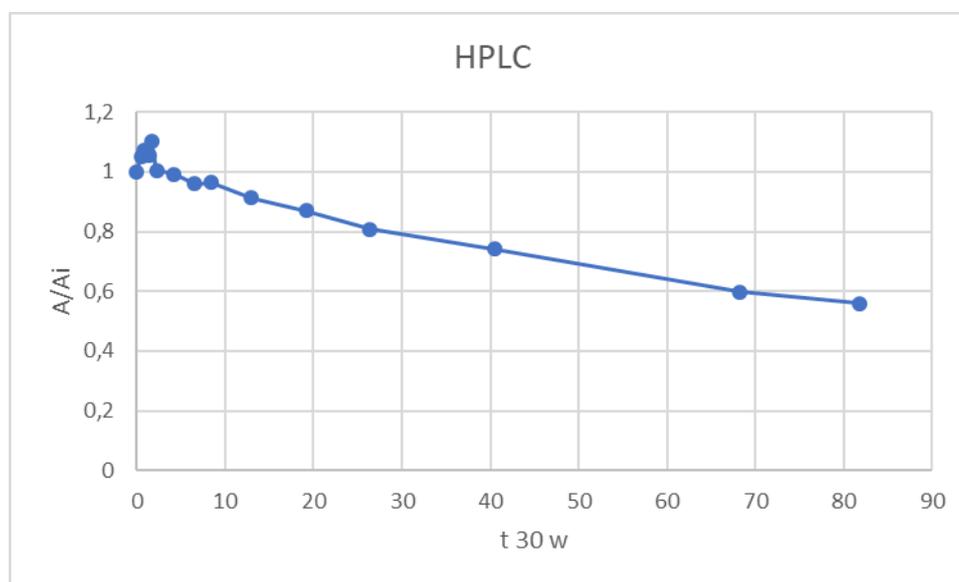
Aquí se ve que el hierro se mantiene constante, mientras que el peróxido va ascendiendo sin motivo aparente, debido a errores experimentales.

Los valores obtenidos en el cromatógrafo para conocer la cantidad de contaminante en la muestra son los que observamos en la *Tabla 4.21*:

t 30 w	HPLC	A/Ai
0	2089765,37	1
0,5	2196900,52	1,051
0,9	2243906,15	1,073
1,4	2204563,21	1,055
1,7	2305345,51	1,103
2,22	2100409,04	1,005
4,22	2073348,28	0,99
6,58	2004447,47	0,96
8,44	2013805,95	0,96
13	1906572,31	0,91
19,2	1819312,46	0,87
26,4	1689437,14	0,81
40,56	1548521,2	0,74
68,28	1250361,68	0,59
81,84	1170752,15	0,56

Tabla 4.21. Concentración de contaminante en la muestra

En la *Gráfica 4.14* veremos la evolución del contaminante a lo largo del tiempo.



Gráfica 4.14. Evolución del contaminante en la muestra

El pH tras la planta aumenta a 6.73 y no es necesario realizar un reajuste para poder verter la muestra a la red de agua.

En la *Gráfica 4.14* podemos ver cómo ha habido una mejora significativa respecto al anterior experimento con las mismas condiciones, pero que tenía una concentración de reactivos menor, ya que prácticamente se consigue eliminar la mitad del contaminante en casi el mismo tiempo.

4.7.2 Experimento pH = 5 con una concentración de 50 mg/L con sustancias húmicas y aumento en la cantidad de hierro y peróxido

La concentración de reactivos será el mismo y, además, en este caso también se incrementará la cantidad de sustancias húmicas de 20 mg/L a 30 mg/L, por lo que en este experimento se usarán 300 mg de estas sustancias.

Los valores de las pesadas de los diferentes componentes es la siguiente:

Peso cafeína	500,3 mg
pH inicial	7,85
pH final total	5,14
Cantidad de Fe (III)	500 mg
Cantidad de BOS	300 mg

El pH inicial de la muestra es de 7.85. En este caso se realiza una bajada de pH hasta 5 y echar el hierro a la disolución, con lo que baja más de 5, que es el valor deseado. Por ello, se reajusta con hidróxido sodio 1M. Se utilizan 1300 μ L de ácido sulfúrico puro y 4500 μ L de hidróxido de sodio, alcanzando un valor del pH de 5.14.

Los valores de la radiación en los distintos tiempos son los observamos en la *Tabla 4.22*:

t 30 w	Tiempo	Radiación acumulada	Radiación instantánea
0	0	0	31,6
0,74	1	0,37	31,7
1,24	2	0,62	31,9
1,76	3	0,88	31,9
2,24	4	1,12	31,9
2,84	5	1,42	32,1
5,08	10	2,54	32,3
7,74	15	3,87	32,7
10	20	5	32,9
15,28	30	7,64	33,3
22,56	45	11,28	34
30,44	60	15,22	33,9
45,8	90	22,9	34,1
60,8	120	30,4	32,9
75,38	150	37,69	31
92,64	180	46,32	28,3
117,8	258	58,9	19,7
128,84	300	64,42	15,4

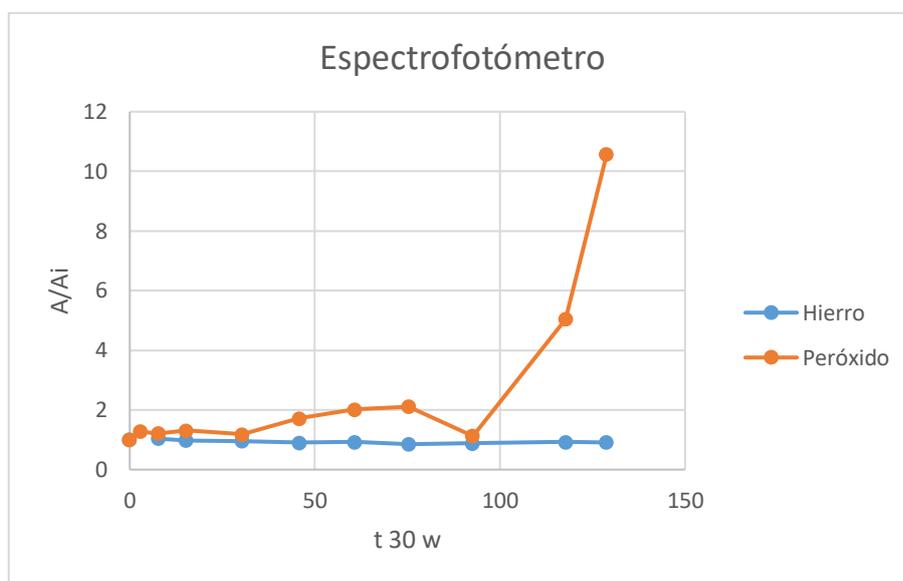
Tabla 4.22. Radiaciones obtenidas en distintos tiempos

Los valores obtenidos en el espectrofotómetro con los diferentes tiempos de pipeteos son los que observamos en la *Tabla 4.23*:

Tiempo	t 30 w	Fe	A/Ai (HIERRO)	Peróxido	A/Ai (PER)
0	0	1,302	1	0,061	1
5	2,84			0,078	1,28
15	7,74	1,352	1,038	0,074	1,21
30	15,28	1,278	0,98	0,08	1,31
60	30,44	1,252	0,96	0,072	1,18
90	45,8	1,182	0,91	0,105	1,72
120	60,8	1,202	0,92	0,123	2,016
150	75,38	1,108	0,85	0,129	2,11
180	92,64	1,142	0,88	0,069	1,13
258	117,8	1,21	0,93	0,308	5,049
300	128,84	1,188	0,91	0,645	10,57

Tabla 4.23. Valores de absorbancia de Fe y H₂O₂

Con estos valores, obtenemos la *Gráfica 4.15*:



Gráfica 4.15. Representación de las concentraciones de hierro y peróxido de hidrógeno en la muestra

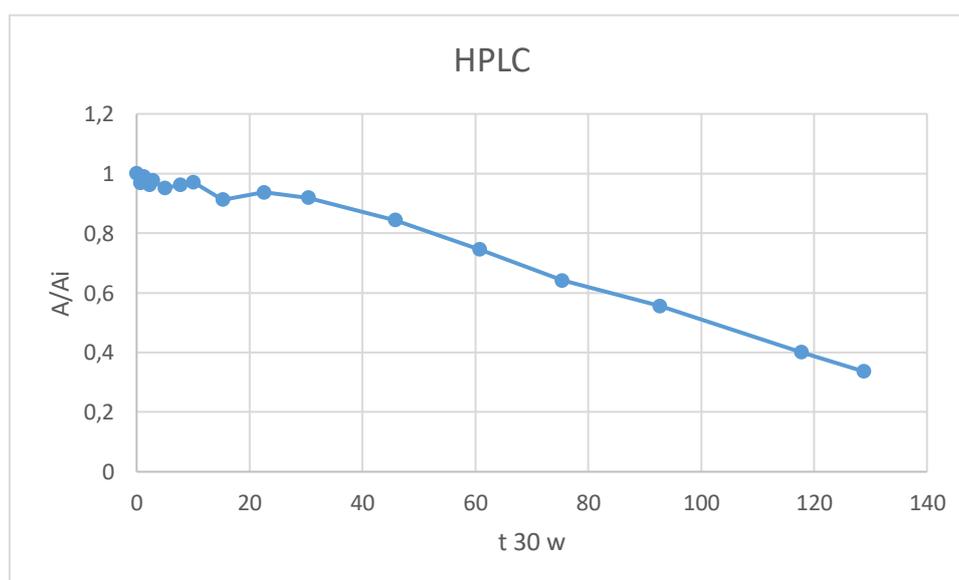
Aquí observamos que la cantidad de hierro es constante y adecuada, además de la del peróxido que se mantiene en valores constantes hasta las dos últimas muestras, que se dispara sin motivo debido a errores experimentales.

Los valores obtenidos en el cromatógrafo para conocer la cantidad de contaminante en la muestra son los que observamos en la *Tabla 4.24*:

t 30 w	HPLC	A/Ai
0	2258239,09	1
0,74	2188827,41	0,97
1,24	2236992,57	0,99
1,76	2198529,57	0,97
2,24	2171310,42	0,96
2,84	2204704,19	0,98
5,08	2148831,19	0,95
7,74	2170928,35	0,96
10	2192841,41	0,97
15,28	2059851,42	0,91
22,56	2114810,87	0,94
30,44	2073582,79	0,92
45,8	1905523,85	0,84
60,8	1682981,13	0,75
75,38	1448947,37	0,64
92,64	1254464,14	0,56
117,8	903550,29	0,40
128,84	759097,61	0,34

Tabla 4.24. Concentración de contaminante en la muestra

En la *Gráfica 4.16* veremos la evolución del contaminante a lo largo del tiempo.



Gráfica 4.16. Evolución del contaminante en la muestra

El pH tras la planta aumenta a 6.25 y no es necesario realizar un reajuste para poder verter la muestra a la red de agua.

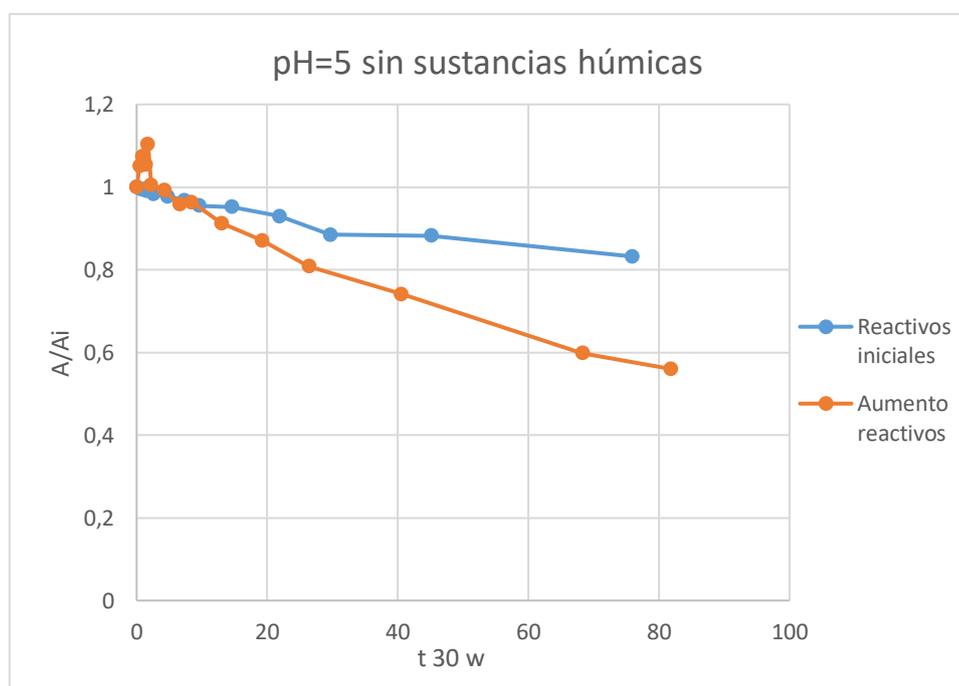
En la *Gráfica 4.16* se corrobora que el aumento de los reactivos es bueno para el experimento, ya que se consigue eliminar casi un 70% del contaminante y, en este caso, la presencia de las sustancias húmicas también influye en que el proceso sea mejor.

4.7.3 Comparativa de la concentración de contaminante con diferentes cantidades de reactivo

En este apartado se va a comparar el comportamiento de la cafeína cuando se altera la cantidad de reactivos.

1. Experimento a pH=5, concentración de contaminante de 50 mg/L sin sustancias húmicas

En la *Gráfica 4.17* observamos cómo la cafeína se elimina con mayor facilidad al aumentar los reactivos, a pesar de que estas son las peores condiciones para la consecución de los objetivos.

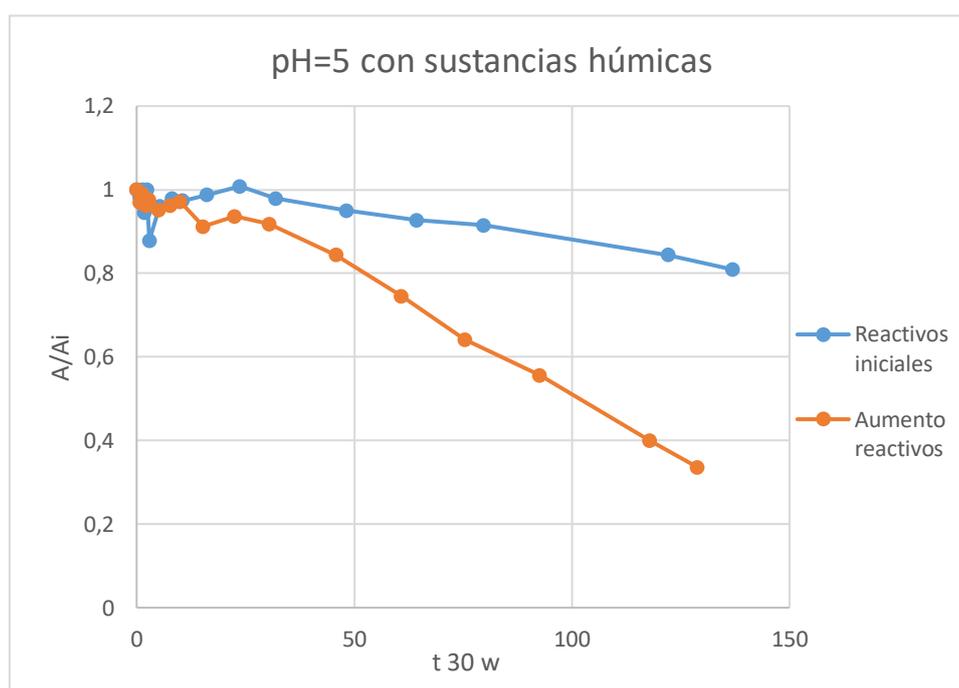


Gráfica 4.17. Comparativa del comportamiento de la cafeína en las mismas condiciones de trabajo, pero variando los reactivos (sin sustancias húmicas)

2. Experimento a pH=5, concentración de contaminante de 50 mg/L con sustancias húmicas

En la *Gráfica 4.18* podemos contemplar la gran mejora en la eliminación de la cafeína de la muestra, ya que se consigue eliminar casi un 70% del contaminante ante solo el 20% aproximado que se conseguía con la cantidad de reactivos iniciales.

Al ver estas dos gráficas, podemos concluir que el aumento de los reactivos ha sido beneficioso en ambos casos, pero aun así es necesario bastante tiempo para conseguirlo.



Gráfica 4.18. Comparativa del comportamiento de la cafeína en las mismas condiciones de trabajo, pero variando los reactivos (con sustancias húmicas)

4.7.4 Extrapolación

En este apartado se realiza una extrapolación con el fin de comprobar cuándo se eliminaría la cafeína de manera aproximada.

Este procedimiento se va a realizar sobre el experimento realizado a pH=5 con una concentración de 50 mg/L de contaminante, con la adición de sustancias húmicas y con el aumento de la cantidad de reactivos.

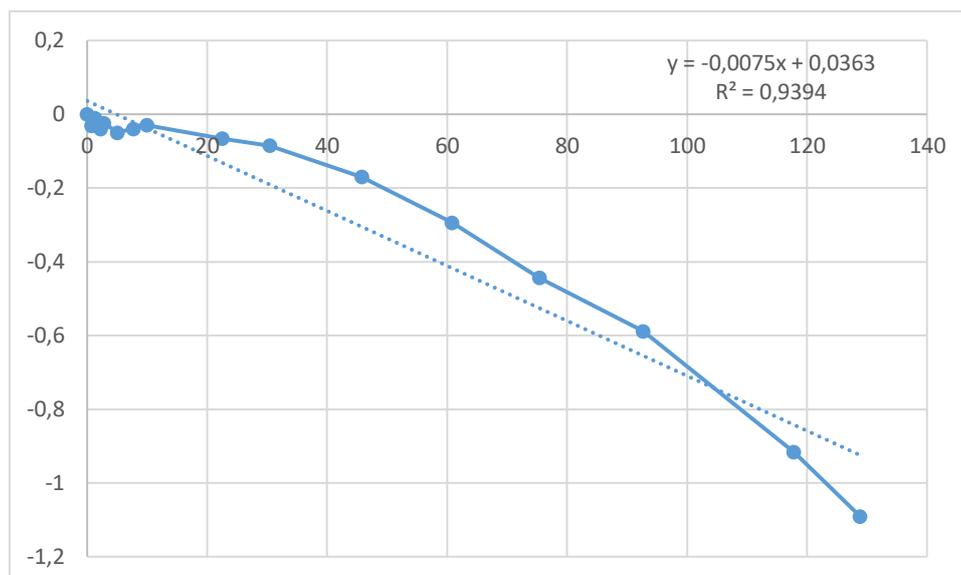
Tenemos la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k \cdot t$$

Teniendo valores de tiempo y la concentración de cafeína que había en cada uno, se realiza una recta en la que el eje x son los tiempos y el eje y es $\ln(A/A_i)$. Observamos la *Tabla 4.25*, en la que encontramos los valores con los que se realiza la recta en la *Gráfica 4.19*:

t 30 w	Área	ln (A/Ai)
0	2258239,09	0
0,74	2188827,41	-0,031
1,24	2236992,57	-0,0094
1,76	2198529,57	-0,027
2,24	2171310,42	-0,039
2,84	2204704,19	-0,024
5,08	2148831,19	-0,049
7,74	2170928,35	-0,039
10	2192841,41	-0,029
22,56	2114810,87	-0,066
30,44	2073582,79	-0,085
45,8	1905523,85	-0,17
60,8	1682981,13	-0,29
75,38	1448947,37	-0,44
92,64	1254464,14	-0,59
117,8	903550,29	-0,92
128,84	759097,61	-1,09

Tabla 4.25. Valores para la realización de la recta



Gráfica 4.19. Recta para la extrapolación

De esta recta obtenemos una ecuación de la cual sabremos el valor de k:

$$y = -0.0075x + 0.0363$$

El valor de $k = 0.0075$ y el valor de $C_0 = 2258239$.

Una vez conocidos los valores de la ecuación, es necesario conocer en qué tiempo el contaminante se habrá eliminado al 50%, tasa en la que se considerará que se ha eliminado.

$$t = \frac{\ln\left(\frac{1129120}{2258239}\right)}{-0.0075} = 92.42$$

En el tiempo 92.42, la tasa de eliminación del contaminante es de 50%.

5 Estudio económico

En este apartado se compararán los diferentes métodos por su viabilidad en cuanto a la eliminación del contaminante y su coste económico.

De inicio, se ha observado que en los experimentos a pH=5 con una concentración de cafeína de 50 mg/L, en la *Gráfica 4.10* y en la *Gráfica 4.12*, con la cantidad de reactivos inicial, la eliminación de los contaminantes es casi nula en los tiempos medidos, pero muy difícilmente se consigan los objetivos aun pasando el tiempo, por lo que estos métodos se descartan directamente.

En el caso del experimento con concentración 1 mg/L a pH = 5 utilizando sustancias húmicas, observamos en la *Gráfica 4.6* que no se llega a suprimir el contaminante debido a la presencia de las sustancias húmicas, que en este caso son contraproducentes. Por este motivo, tampoco se realizará el estudio de este método.

Por último, en cuanto a los dos casos en los que se han incrementado las cantidades de reactivos para los experimentos, simplemente se va a estudiar el caso en el que se utilizan sustancias húmicas, ya que es en el que se consigue eliminar mayor cantidad de contaminante.

El proceso se va a estudiar para poder tratar con un volumen de 1 m³ diario, considerando que la radiación media recibida en un día es de 18 W/m², lo cual es igual, si multiplicamos por 86400 segundos que posee el día, a un valor de 1555.2 KJ/m². Este es el valor de energía que se necesitaría por cada metro cuadrado de nuestra planta.

5.1.1 Costes reactivos

- Ácido sulfúrico (98%) a 1.04 €/L.
- Hidróxido de sodio (98.8%) a 2.60 €/kg
- Cloruro férrico hexahidratado a 123.20 €/kg
- Peróxido de hidrógeno (30%) a 0.92 €/L
- Las sustancias tipo húmicas utilizadas en el experimento son creadas en el propio laboratorio a partir del residuo de partida de alperujo procedente de la extracción de aceite de oliva, por lo que no conlleva costes, más que la tarea de su realización por el técnico.

5.1.2 Tamaño de las distintas plantas

- Planta a pH = 2.8 con concentración de 1 mg/L

Estas son las condiciones ideales para la eliminación del contaminante. La radiación necesaria para su eliminación es de 0.25 W h, lo que es igual a 0.9 KJ. Esta energía es la necesaria para tratar 10 L, así que, para poder tratar 1000 L, la energía necesaria será de 90 KJ.

Con el valor previamente calculado de 1555.2 KJ por cada m^2 , obtenemos:

$$Planta (m^2) = \frac{90 KJ}{1555.2 KJ} = 0.058 m^2$$

- Planta a pH = 2.8 con concentración 50 mg/L

En este caso existe más contaminante, pero las condiciones siguen siendo las ideales. La radiación necesaria para eliminar el contaminante en este experimento es de 15.87 W h, lo que es igual a 57.132 KJ. Esta es la energía necesaria para 10 L, por lo que para tratar 1000 L serán necesarios 5713.2 KJ.

$$Planta (m^2) = \frac{5713.2 KJ}{1555.2 KJ} = 3.67 m^2$$

- Planta a pH = 5 con concentración 1 mg/L

En estas condiciones es necesaria más radiación, 31.31 W h para eliminar por completo el contaminante, o lo que es lo mismo, 112.716 KJ. Para poder tratar 1000 L, serían necesarios 11271.6 KJ.

$$Planta (m^2) = \frac{11271.6 KJ}{1555.2 KJ} = 7.24 m^2$$

- Planta a pH = 5 con concentración 50 mg/L con aumento de la cantidad de reactivos

Este es el último caso a estudiar. Se va a considerar que el contaminante se ha eliminado cuando queda solo el 50% de éste. La radiación acumulada en este momento es de 46.21 W h, o lo que es lo mismo, 166.356 KJ. Para poder tratar 1000 L, se necesitará una energía de 16635.6 KJ.

$$Planta (m^2) = \frac{16635.6 KJ}{1555.2 KJ} = 10.70 m^2$$

5.1.3 Gasto de reactivos en cada experimento

- Planta a pH =2.8 con concentración de 1 mg/L

En este experimento se gastan 1.68 ml de ácido sulfúrico, 0.355 ml de sosa, 200 mg de cloruro férrico y 3.03 ml de peróxido de hidrógeno. Los costes anuales, teniendo en cuenta que se trabajan 225 días, serán:

Componente	Gasto en 10 L (ml o mg)	Gasto en 1000 L (ml y mg)	€ al día	€ al año
Ácido sulfúrico	1,68	168	0,17	39,31
Hidróxido de sodio	0,355	35,5	0,036	8,307
Cloruro férrico	200	20000	20,8	4680
Peróxido de hidrógeno	3,03	303	0,31	70,90
			TOTAL	4798,52

- Planta a pH =2.8 con concentración de 50 mg/L

En este experimento se gastan 1.595 ml de ácido sulfúrico, 0.360 ml de sosa, 200 mg de cloruro férrico y 3.03 ml de peróxido de hidrógeno. Los costes serán:

Componente	Gasto en 10 L (ml o mg)	Gasto en 1000 L (ml y mg)	€ al día	€ al año
Ácido sulfúrico	1,595	159,5	0,16	37,32
Hidróxido de sodio	0,36	36	0,03	8,42
Cloruro férrico	200	20000	20,8	4680
Peróxido de hidrógeno	3,03	303	0,31	70,9
			TOTAL	4796,65

- Planta a pH = 5 con concentración 1 mg/L

En este experimento se gastan 1.03 ml de ácido sulfúrico, 200 mg de cloruro férrico y 3.03 ml de peróxido de hidrógeno.

Componente	Gasto en 10 L (ml o mg)	Gasto en 1000 L (ml y mg)	€ al día	€ al año
Ácido sulfúrico	1,03	103	0,11	24,1
Hidróxido de sodio		0	0	0
Cloruro férrico	200	20000	20,8	4680
Peróxido de hidrógeno	3,03	303	0,32	70,9
			TOTAL	4775

- Planta a pH = 5 con concentración 50 mg/L y sustancias húmicas, con aumento de la cantidad de reactivos

En este experimento se gastan 1.3 ml de ácido sulfúrico, 4.5 ml de sosa, 500 mg de cloruro férrico y 9.1 ml de peróxido de hidrógeno.

Componente	Gasto en 10 L (ml o mg)	Gasto en 1000 L (ml y mg)	€ al día	€ al año
Ácido sulfúrico	1,3	130	0,14	30,42
Hidróxido de sodio	4,5	450	0,47	105,3
Cloruro férrico	500	50000	52	11700
Peróxido de hidrógeno	9,1	910	0,95	212,94
			TOTAL	12048,66

5.1.4 Coste de cada planta

El coste de cada m² para la planta es de 1000€. El coste de amortización es un cálculo complejo que no se va a realizar, por lo tanto, simplificando los cálculos, se va a suponer que el coste de amortización de las plantas será para 10 años, que es lo que suelen durar de media, por lo que será un 10% del total de éstas.

Cada planta debe tener una bomba o, si fuera necesario, varias bombas. La bomba utilizada es la Panworld NH-250PS-3E, con un caudal máximo de bombeo de 120 LPM, una velocidad nominal de 2700 RPM y una potencia de motor de 250W, con un precio de 187.22 €.

Los costes de mantenimiento serán el 10% de las partes de la planta que puedan sufrir desgaste y necesiten renovación, en este caso, la propia planta y las bombas.

En cuanto al salario que percibirían los empleados, no se van a tener en cuenta, ya que siempre sería el mismo para cualquier tipo de planta, por lo que no es completamente necesario para saber el precio de las plantas.

Por último, el gasto eléctrico de las plantas sería únicamente el producido por las bombas. El precio del kW h es aproximadamente de 0.126 €. Se considera que la planta trabajaría un día entero para obtener una media aproximada. El año tiene 225 días hábiles, por lo que el consumo de la planta sería:

$$24 \cdot 250 \cdot 225 = 1350000W = 1350 \text{ kWh/año}$$

$$1350 \text{ kWh/año} \cdot 0.126 \text{ €/kWh} = 170.1 \text{ €/año}$$

Este sería el precio de la electricidad consumida por bomba.

Planta a pH =2.8 con concentración de 1 mg/L

El área de esta planta sería de 0.058 m², pero su precio será de 1000 €, ya que al menos debe haber un módulo montado.

Al ser una planta pequeña, simplemente con el uso de una bomba será suficiente para la correcta circulación del agua.

Junto con los costes de los reactivos, su amortización y la bomba, sumando el mantenimiento, obtendremos un total de:

$$\text{Coste} = 1000 + 4798.52 + 187.22 + 100 + 118.72 + 170.1 = 6374.56 \text{ €}$$

- Planta a pH = 2.8 con concentración de 50 mg/L

El área de esta planta sería de 3.67 m², lo que supondría un coste de 3670 €. Su amortización sería de 367 €.

En esta planta serán necesarias dos bombas para que la circulación del agua sea la adecuada.

Junto con los costes de los reactivos, su amortización y la bomba, sumando el mantenimiento, obtendremos un total de:

$$\text{Coste} = 3670 + 4796.65 + 2 \cdot 187.22 + 367 + 404.44 + 340.2 = 9952.73 \text{ €}$$

- Planta a pH = 5 con concentración 1 mg/L

El área de esta planta sería de 7.24 m², lo que supondría un coste de 7240 €. Su amortización sería de 724 €.

En esta planta también irían bien dos bombas, ya que las dimensiones no son demasiado grandes.

Junto con los costes de los reactivos, su amortización y la bomba, sumando el mantenimiento, obtendremos un total de:

$$\text{Coste} = 7240 + 4775 + 2 \cdot 187.22 + 724 + 761.44 + 340.2 = 14215.08 \text{ €}$$

- Planta a pH = 5 con concentración 50 mg/L y sustancias húmicas, con aumento de la cantidad de reactivos

El área de esta planta sería de 10.70 m², lo que supondría un coste de 10700 €. Su amortización sería de 1070 €.

Esta planta, al ser la más grande, necesitaría de 3 bombas para que el agua pueda circular correctamente.

Junto con los costes de los reactivos, su amortización y la bomba, sumando el mantenimiento, obtendremos un total de:

$$\text{Coste} = 10700 + 12048.66 + 3 \cdot 187.22 + 1070 + 1126.16 + 510.30 = 26016.79 \text{ €}$$

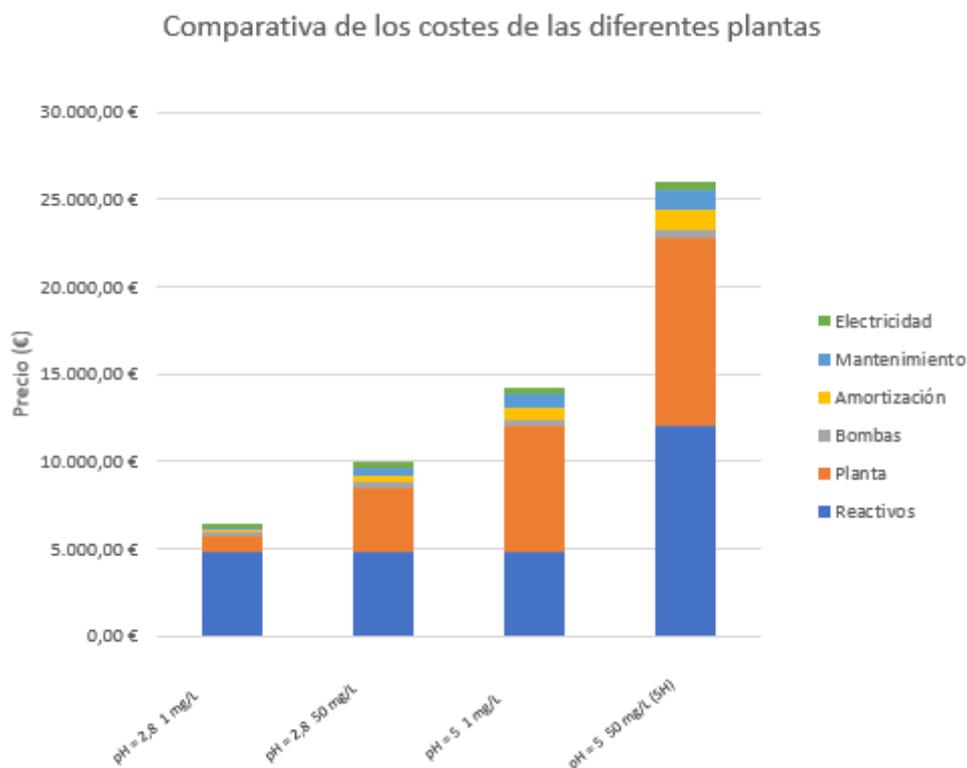
5.1.5 Resumen costes

En la *Tabla 5.1* observamos de forma detallada y ordenada todos los costes que tienen las diferentes plantas:

	€ reactivos	€ planta	€ bombas	€ precio amortización	€ mantenimiento	€ electricidad	TOTAL
pH = 2,8 1 mg/L	4.798,52 €	1.000,00 €	187,22 €	100,00 €	118,72 €	170,10 €	6.374,56 €
pH = 2,8 50 mg/L	4.796,65 €	3.670,00 €	374,44 €	367,00 €	404,44 €	340,20 €	9.952,73 €
pH = 5 1 mg/L	4.775,00 €	7.240,00 €	374,44 €	724,00 €	761,44 €	340,20 €	14.215,08 €
pH = 5 50 mg/L (SH)	12.048,66 €	10.700,00 €	561,66 €	1.070,00 €	1.126,17 €	510,30 €	26.016,79 €

Tabla 5.1. Resumen costes de las diferentes plantas

A continuación, en la *Gráfica 5.1* observaremos con más detalle las diferencias de precios para cada planta:



Gráfica 5.1. Comparativa de los costes de las distintas plantas

6 Conclusión

Tras la realización de todos los experimentos, se ha visto que no en todos los casos es posible la eliminación del contaminante mediante el método Foto-Fenton. Los experimentos a $\text{pH} = 5$, con y sin sustancias húmicas, no consiguen eliminar la cafeína con las concentraciones de reactivos que se utilizaban para el resto de experimentos. Es por esto que se realizaron nuevos experimentos con un aumento significativo de la cantidad de reactivos, obteniendo así resultados mucho más satisfactorios.

Por otro lado, en el experimento a baja concentración de contaminante, con 1 mg/l de cafeína a $\text{pH} = 5$ y utilizando sustancias húmicas, tampoco se consigue su eliminación, ya que, a esta concentración tan baja, las sustancias húmicas son contraproducentes en el proceso Foto-Fenton, por lo que tampoco es viable su realización al no conseguir los objetivos marcados.

En el resto de experimentos, sí se consigue la eliminación del contaminante, por lo que sí vale la pena estudiar sus costes económicos.

En los experimentos realizados a $\text{pH}=2.8$, se observa que la eliminación del contaminante es muy rápida y eficaz en las dos concentraciones. Esto es debido a que estas son las condiciones óptimas para el proceso Foto-Fenton.

En el caso del $\text{pH} = 5$ a concentración 1 mg/L, la cafeína se consigue eliminar de manera satisfactoria, debido a la baja concentración de ésta, mientras que, si la cafeína está presente en mayores cantidades, trabajar a este pH cambia. Es el caso de los dos últimos experimentos que se realizaron, en los que se tuvo que aumentar la cantidad de reactivos para poder conseguir la eliminación del contaminante. En este caso, se eligió el caso del experimento en el que se utilizaron sustancias húmicas, ya que era algo más efectivo con concentraciones elevadas.

En cuanto a la economía de la implantación de las plantas, como podemos comprobar en la *Gráfica 5.*, los experimentos realizados a $\text{pH} = 2.8$ son claramente más rentables que los realizados a $\text{pH} = 5$, además de ser mucho más rápidos. Todos los gastos son menores que en los de las plantas a $\text{pH} = 5$, exceptuando en los reactivos, que son algo mayores, pero una cifra poco significativa.

Por otro lado, las plantas realizadas a $\text{pH} = 5$ son mucho más caras, sobre todo la realizada con sustancias húmicas y aumento de reactivos. El hecho de tener que aumentar los reactivos es porque no se conseguía la eliminación del contaminante, debido a que estas condiciones eran poco favorables, pero posibles para la realización del objetivo.

Se puede concluir en que, si se mira estrictamente el apartado económico, realizar estos procesos de depuración de aguas a $\text{pH} = 2.8$ sería mucho más óptimo. Sin embargo, desde el punto de vista medioambiental, sería mucho más interesante hacer los experimentos a pH 's más elevados, ya que, a pesar de que tras la realización de éste se reajusta el pH para poder verter el agua a la red con seguridad, así se podría evitar el cambio de conductividad en el agua y no sería tan perjudicial.

La clave para la realización de este tipo de tratamientos de aguas sería buscar un punto intermedio entre la efectividad del pH a 2.8 y su economía junto con la sostenibilidad que proporcionaría realizar el proceso a pH igual a 5, sin inconvenientes para nuestro medio.

7 Bibliografía

- Miriam Janet Gil, Adriana María Soto, Jorge Iván Usma, Omar Darío Gutiérrez (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos.
- Sarah Montesdeoca-Esponda, Esmeralda Estévez, MCarmen Cabrera, Zoraida Sosa-Ferrera, José Juan Santana-Rodríguez (2015). Determinación de contaminantes emergentes en aguas subterráneas del noreste de Gran Canaria.
- Ricardo Pardo, Yolanda Álvarez, Diego Barral, Magí Farré (2007). Cafeína: un nutriente, un fármaco o una droga de abuso.
- R.S. Ramalho (2003). Tratamiento de aguas residuales. Editorial Reverté.
- Ricardo Rojas (2002): Gestión integral de tratamiento de aguas residuales.
- Silvia Navarro García (2015). Descontaminación de agua mediante energía solar utilizando un fotocatalizador.
- Luis Fernando Garcés Giraldo, Edwin Alejandro Mejía Franco, Jorge Julián Santamaría Arango. La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. Revista Lasallista de investigación, Vol I No. I.
- Marina Bermejo Fernández (2018). Fotocatálisis y su capacidad descontaminante. Aplicación en Gran Vía.
- José Blanco Jurado (2009). Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y Foto-Fenton.
- Ainhoa Rubio-Clemente, L. Edwin Chica, Gustavo A. Peñuela (2014). Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico.
- Ewa Lipczynska-Kochany, Jan Kochany (2008). Effect of humic substances on the Fenton treatment of wastewater at acidic and neutral pH.
- Sara García Ballesteros (2017). Desarrollo de nuevas estrategias basadas en la integración de procesos fotoquímicos solares con otras técnicas avanzadas para el tratamiento de aguas residuales complejas. Tesis doctoral.
- María Emilia Valero Sánchez (2016). Comparación de diferentes reactores solares para la degradación de aguas residuales.

- Alejandro Lerma Cantó (2018) Ecología de las aguas residuales de un centro sanitario.
- Vadequímica, <http://www.vadequimica.com/>