



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

***Empleo de lana de hierro comercial
como agente reductor de
compuestos organoclorados en
aguas***

MEMORIA PRESENTADA POR:

Autor: Ivan Vallés Ferrer

Tutor: Lucas Santos-Juanes Jordá

GRADO DE INGENIERÍA QUÍMICA

Convocatoria de defensa: Junio 2020

Índice

Resumen.....	8
Resum.....	9
Abstract	10
1. Introducción	11
1.1 Contaminantes del agua.....	12
1.2 Contaminantes organohalogenados	14
1.3 Procesos de tratamiento convencionales de las aguas contaminadas	16
1.3.1 Tratamientos físicos	16
1.3.2 Tratamientos biológicos.....	17
1.3.3 Tratamientos térmicos	17
1.3.4 Tratamientos químicos.....	18
1.4 Tratamientos contra componentes organoclorados	18
1.4.1 Técnicas no destructivas	19
1.4.2 Técnicas destructivas	19
1.5 El hierro cero valente (ZVI).....	21
2. Objetivos	24
3. Procedimiento experimental	25
3.1 Calibraciones previas.....	25
3.1.1 Calibración de la bomba.....	25
3.1.2 Rectas de calibrado:	26
3.2 Experimental	29
3.2.1 Reactivos utilizados	29
3.2.2 Equipos de medida	29
3.2.3 Montaje experimental.....	32
3.3 Experimentos realizados en agua destilada.....	34
3.3.1 Tabla resumen.....	35

3.3.2	Descripción de los experimentos	35
3.3.3	Estudio de la fluorescencia.....	39
3.4	Experimentos realizados en agua del grifo	39
3.4.1	Tabla resumen.....	40
3.4.2	Descripción de los experimentos	41
3.5	Experimentos realizados con adición de cobre.....	42
3.5.1	Tabla resumen de los experimentos realizados en agua destilada.....	43
3.5.2	Descripción de los experimentos	43
3.5.3	Tabla resumen de los experimentos realizados en agua del grifo	44
3.5.4	Descripción de los experimentos	45
4.	Resultados obtenidos.....	47
4.1	Experimentos realizados en agua destilada	47
4.1.1	Comparación para cada tipo de hierro a diferente caudal	47
4.1.2	Experimento de comprobación del algodón	49
4.1.3	Elección del tipo de hierro	50
4.1.4	Efecto de la adición de sulfito	51
4.1.5	Cinéticas	51
4.2	Experimentos realizados en agua del grifo	57
4.2.1	Datos obtenidos	57
4.2.2	Comparación de los experimentos en agua destilada o agua del grifo	58
4.2.3	Comparación del efecto del sulfito	59
4.2.4	Cinéticas	60
4.3	Experimentos realizados con la adición de cobre	62
4.3.1	Adición de cobre en agua destilada	62
4.3.2	Adición de cobre en agua del grifo.....	63
4.3.3	Comparación del efecto del cobre en agua destilada o del grifo.....	65
4.3.4	Cinéticas de los experimentos con adición de cobre	65

4.4	Estudio de la fluorescencia.....	67
4.4.1	Matrices de emisión obtenidas en agua destilada.....	68
4.4.2	Matrices de emisión obtenidas en agua del grifo	70
4.5	Presencia de hierro	74
4.5.1	Experimentos realizados en agua destilada	74
4.5.2	Agua del grifo	75
5.	Dimensionado	76
5.1	Cálculos	76
5.2	Diagrama de flujo	78
6.	Estudio económico y presupuesto	80
6.1	Gastos de inversión	80
6.2	Gastos de explotación	82
6.2.1	Costes fijos	82
6.2.2	Costes variables.....	84
6.3	Totales	86
7.	Conclusiones.....	88
8.	Bibliografía	89

Índice de figuras

Figura 1. Disponibilidad de agua dulce en el planeta Tierra en 2007.....	11
Figura 2. Estructura 2,4-DCP.....	14
Figura 3. Etiquetas de peligrosidad del 2,4-DCP.....	16
Figura 4. Esquema de los tipos de tratamientos aplicados a las aguas residuales con sus principales ejemplos.	16
Figura 5. Mecanismo de reducción del pentaclorofenol.....	22
Figura 6. Caudal de la bomba para cada posición.....	26
Figura 7. Recta de calibrado del 2,4-DCP.....	27
Figura 8. Recta de calibrado del fenol.....	27
Figura 9. Recta de calibrado del hierro.....	28
Figura 10. Limaduras de hierro.....	29
Figura 11. Lana de hierro.....	29
Figura 12. Hierro en polvo.....	29
Figura 13. Flexar UHPLC Fx-10.....	30
Figura 14. Espectrofotómetro UH 5300 Hitachi.....	31
Figura 15. Fluorímetro Quanta Master PTI.....	32
Figura 16. Montaje experimental completo.....	32
Figura 17. Montaje del reactor.....	33
Figura 18. Montaje con limaduras de hierro.....	33
Figura 19. Montaje con hierro polvo.....	33
Figura 20. Reducción de 2,4-DCP con lana de hierro a diferentes caudales.....	47
Figura 21. Reducción de 2,4-DCP con limaduras de hierro a diferentes caudales.....	48
Figura 22. Reducción de 2,4-DCP con hierro en polvo a diferentes caudales.....	48
Figura 23. Comparación de la reducción de 2,4-DCP con hierro granulado y hierro en polvo junto con la adsorción del algodón.....	49
Figura 24. Comparación de reducción de 2,4-DCP con lana de hierro y hierro en polvo.....	50
Figura 25. Observación del efecto del sulfito sobre la reducción del 2,4-DCP en agua destilada.....	51
Figura 26. Constante cinética para el hierro en polvo a caudal 1.....	52
Figura 27. Constante cinética para la lana de hierro a caudal 5.....	53
Figura 28. Valores de las constantes cinéticas de los experimentos realizados en agua destilada.....	54
Figura 29. Cinéticas teniendo en cuenta la adsorción del algodón.....	55

Figura 30. Valores de las constantes cinéticas a caudal 8 en agua destilada.	55
Figura 31. Comparación de las constantes cinéticas sin adición de sulfito o con ella en agua destilada.	56
Figura 32. Reducción del 2,4-DCP en los diferentes experimentos realizados en agua del grifo.	57
Figura 33. Comparación de la eliminación de 2,4-DCP en agua destilada o del grifo a diferentes caudales.	58
Figura 34. Comparación de la eliminación de 2,4-DCP en agua destilada o del grifo con la adición de sulfito.	59
Figura 35. Valores de las constantes cinéticas de los experimentos realizados en agua del grifo.	60
Figura 36. Comparación de las constantes cinéticas en los experimentos realizados en agua destilada o del grifo a caudal 8.	61
Figura 37. Comparación de los resultados de reducción de 2,4-DCP con adición o no de cobre en agua destilada.	62
Figura 38. Reducción de 2,4-DCP con distintas concentraciones de cobre (5 mg/L i 50 mg/L).	63
Figura 39. Comparación de los resultados de reducción de 2,4-DCP con adición o no de cobre en agua del grifo.	64
Figura 40. Comparación de la eliminación de 2,4-DCP en agua destilada o del grifo con la adición de cobre a diferentes caudales.	65
Figura 41. Valores de las constantes cinéticas para los diferentes experimentos con adición de cobre.	66
Figura 42. Valores de las constantes cinéticas para los diferentes experimentos a caudal 8 con lana de hierro.	67
Figura 43. Matrices de emisión por excitación del 2,4-DCP, CP y Ph para comparar los productos.	68
Figura 44. Resultados de fluorimetría de la reducción de 2,4-DCP en agua destilada.	68
Figura 45. Fluorimetría para un tiempo de experimento de 120 minutos con sulfito en agua destilada.	69
Figura 46. Resultados de fluorimetría de la reducción de 2,4-DCP en agua del grifo.	70
Figura 47. Resultados de fluorimetría de la reducción de 2,4-DCP en agua del grifo con adición de sulfito.	72
Figura 48. Resultados de fluorimetría de la reducción de 2,4-DCP en agua del grifo con adición de cobre.	73

Figura 49. Diagrama de flujo de la planta industrial.....	79
--	----

Índice de tablas

Tabla 1. Propiedades del 2,4-diclorofenol.....	14
Tabla 2. Datos de caudal obtenidos para las posiciones de la bomba.....	26
Tabla 3. Valores de calibrado del 2,4-DCP.....	27
Tabla 4. Valores de calibrado del fenol.....	27
Tabla 5. Valores de calibrado del hierro.....	28
Tabla 6. Tabla resumen de los experimentos realizados en agua destilada.....	35
Tabla 7. Composición y características del agua del grifo.....	40
Tabla 8. Tabla resumen de los experimentos realizados en agua del grifo.....	41
Tabla 9. Tabla resumen de los experimentos realizados con cobre en agua destilada.....	43
Tabla 10. Tabla resumen de los experimentos realizados con cobre en agua del grifo.....	45
Tabla 11. Resultados de concentración de hierro presente en la disolución después de cada experimento realizado en agua destilada.....	74
Tabla 12. Resultados de concentración de hierro presente en la disolución después de cada experimento realizado en agua del grifo.....	75
Tabla 13. Equipo necesario para el montaje de la planta junto con su precio.....	81
Tabla 14. Salario a aporta por la empresa para sustentar a un trabajador.....	83
Tabla 15. Cantidades y precios de los productos químicos necesarios para tratar el agua residual.....	86

Resumen

Los problemas de escasez de agua junto con la superpoblación humana provocan la falta de recursos y la necesidad de nuevos métodos de descontaminación. Uno de estos casos es la necesidad de la eliminación del 2,4-diclorofenol del medio. Tradicionalmente han sido usados procesos oxidativos para el control de este compuesto, aunque en este trabajo se explora una vía reductiva. De este modo se pretende de-clorar y reducir considerablemente la toxicidad de las moléculas al formar fenol.

Para ello se ha empleado hierro como agente reductor. Se han probado diferentes formatos comerciales de hierro a diferentes caudales de agua contaminada, se ha visto el efecto de las sales presentes en agua de red sobre el proceso reductivo y se ha estudiado el mecanismo de degradación.

Mediante el escalado a nivel industrial con los mejores resultados y tras el estudio de costes se ha podido constatar que la cantidad y precio del hierro son los que determinan la inviabilidad económica del proceso. Solamente si se pudiera hacer uso de residuos de la industria metalúrgica o del mecanizado y se optimizara la cantidad de hierro necesario se podría tener una opción más viable económicamente.

Palabras clave: 2,4-diclorofenol; procesos de reducción; hierro

Resum

Els problemes d'escassetat d'aigua junt amb la superpoblació humana provoquen una falta de recursos i la necessitat de nous mètodes de descontaminació. Un d'aquests casos és la necessitat d'eliminar el 2,4-diclorofenol del mig. Els processos oxidatius s'han utilitzat tradicionalment per controlar aquest compost, tot i que en aquest treball s'explora una via reductora. D'aquesta manera, es pretén des-clorar i reduir considerablement la toxicitat de les molècules formant fenol.

Per a dur a terme aquest procés, s'ha utilitzat ferro com a agent reductor. S'han provat diferents formats comercials de ferro a diferents fluxos d'aigua contaminada, s'ha vist l'efecte de les sals presents en l'aigua de la xarxa en el procés reductor i s'ha estudiat el mecanisme de degradació.

Mitjançant l'escalat a nivell industrial amb els millors resultats i després d'estudiar els costos, es va descobrir que la quantitat i el preu del ferro són els que determinen la inviabilitat econòmica del procés. Només si es pogueren utilitzar els residus de la indústria metal·lúrgica o de mecanitzat i s'optimitzara la quantitat de ferro necessària, es podria tindre una opció econòmicament més viable.

Paraules clau: 2,4-diclorofenol; processos de reducció; ferro

Abstract

Water scarcity problems together with human overcrowding cause a lack of resources and the need for new decontamination methods. One of these cases is the need to remove 2,4-dichlorophenol from the water. Traditionally, oxidation processes have been used to control this compound, although a reductive technique is explored in this work. With this type of process is intended to dechlorinate and considerably reduce the toxicity of the molecules by forming phenol.

For this, iron has been used as a reducing agent. Different commercial formats of iron have been tested at different flows of contaminated water, the effect of salts present in tap water on the reductive process has been seen and the mechanism of degradation has been studied.

By the scale-up from laboratory to industrial scale with the best results and after studying costs, it has been found that the quantity and price of iron are what determine the lack of economic viability of the process. Only if waste from the metallurgical or machining industry could be used, and the amount of iron needed was optimized, a more economically viable option might be available.

Key words: 2,4-dichlorophenol; reduction process; iron

1. Introducción

El agua es un recurso esencial en el planeta ya que aloja y permite el desarrollo de los organismos vivos debido a que la materia viva está formada principalmente por agua (por ejemplo, en el caso del cuerpo humano, un 70% está formado por este) y a que es el disolvente donde los nutrientes son transportados. Por otra parte, esta sustancia también es decisiva para el desarrollo del ser humano y de la civilización, ya que es necesaria para usos agrícolas e industriales, para su consumo en forma de agua potable y para el desarrollo del transporte, permitiendo el comercio entre distintas zonas del planeta, entre otros.^[1]

Este recurso es el más abundante que se puede encontrar sobre la corteza terrestre, no obstante, el 97% del total es agua marina, la cual no es competente para el consumo ni para usos agrícolas. Por parte del agua dulce, el 75% se encuentra en forma de hielo o nieve, y anteriormente tan solo el agua proveniente de pozos, ríos o lagos está destinada a usos humanos.^[2] Sin embargo, en la actualidad su alcance no supone un gran problema técnico ya que se han desarrollado diferentes tecnologías para su obtención, entre las cuales se encuentra la desalación del agua de mar.

Por lo tanto, la cantidad disponible de agua dulce en el planeta es suficiente. El problema viene dado a que esta no está repartida de manera igual en todas partes, sino que se encuentran zonas con más agua de la necesaria y otras zonas con muy poca disponibilidad, como se puede observar en la Figura 1.

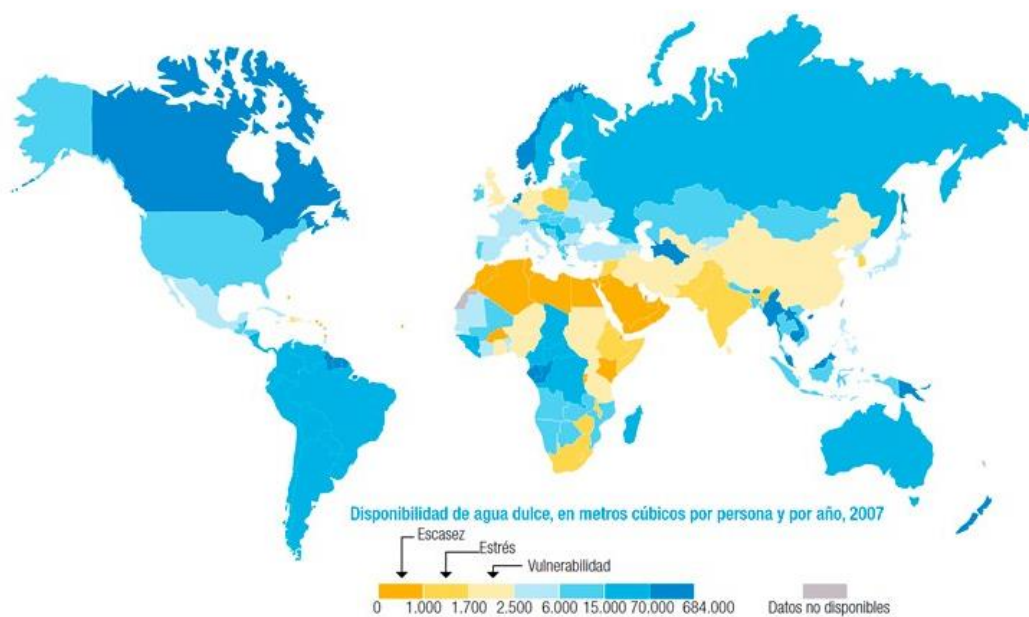


Figura 1. Disponibilidad de agua dulce en el planeta Tierra en 2007.

No obstante, el mayor problema viene dado al estado del agua posteriormente al uso de esta en las actividades humanas, como son las actividades industriales o agrícolas. Una vez usada, esta queda contaminada en su gran mayoría y, por lo tanto, inutilizada para usos posteriores. De este modo, la cantidad de agua disponible para su uso humano queda limitada y la depuración y recuperación de las aguas residuales supone una actividad imprescindible.

1.1 Contaminantes del agua

Desde tiempos remotos, los residuos derivados de la actividad humana han sido acumulados en los ríos, lagos y mares. El ciclo del agua es un proceso natural el cual cuenta con una gran capacidad de purificación, no obstante, dicho ciclo de eliminación no es capaz de eliminar ciertos contaminantes que son vertidos al agua.

Si se consulta la IUPAC, un contaminante es “cualquier materia indeseable, sólida, líquida o gaseosa presente en el medio ambiente; la cualidad de "indeseable" viene determinada por su concentración.” Por lo tanto, siguiendo el mismo organismo, la contaminación es la “introducción de contaminantes en el medio ambiente, o cualquier modificación del medio ambiente.”^[3]

La contaminación producida en las aguas puede proceder de dos orígenes, los cuales pueden ser natural o antropogénico. Las fuentes que son de origen natural se encuentran en lugares esparcidos por la Tierra y no producen una contaminación con alta concentración. Por otra parte, las fuentes de contaminación de origen humano suelen estar localizadas en zonas específicas y la concentración de contaminantes vertidos presenta altos valores, por lo tanto, presentan una mayor peligrosidad. Además, la cantidad de contaminantes diferentes vertidos al medio también es mayor en este caso.^[4]

Para diferenciar los contaminantes presentes en las aguas se puede usar una gran variedad de clasificaciones pudiendo ser dependiendo de sus características químicas, biológicas, físicas... Por ejemplo, una clasificación interesante es a partir de la toxicidad que presentan estos en el medio, la cual serviría como base para seleccionar el tratamiento a usar en cada caso. Esta hace referencia a aquellos compuestos con carácter ecotóxico y bioacumulativo, los cuales cuentan con una regulación especial en las legislaciones de vertidos, que se basan en unas listas de productos muy nocivos para el medio ambiente, las llamadas ‘listas negras y gris’. Las sustancias que se encuentran en estas listas no pueden ser vertidas al medio, es por esto que no podrán formar parte de las aguas residuales o, de lo contrario, asegurar su eliminación mediante una serie de proceso de tratamiento.^[5]

Relación I de sustancias contaminantes (Lista negra) (Directiva 76/464/CEE; R.D. 849/86)

1. Compuestos organohalogenados y sustancias que puedan dar origen a compuestos de esta clase en el medio acuático.
2. Compuestos organofosfóricos.
3. Compuestos organoestánicos.
4. Sustancias que posean un poder cancerígeno, mutágeno o teratógeno en el medio acuático o a través del mismo.
5. Mercurio y compuestos de mercurio.
6. Cadmio y compuestos de cadmio.
7. Aceites minerales e hidrocarburos de origen petrolífero (tanto persistentes como no persistentes).
8. Sustancias sintéticas persistentes que puedan flotar, permanecer en suspensión o hundirse causando con ello perjuicio a cualquier utilización de las aguas.
9. Cianuros.

Relación II de sustancias contaminantes (Lista gris)

1. Los metaloides y metales siguientes y sus compuestos: cinc, cobre, níquel, cromo, plomo, selenio, arsénico, antimonio, molibdeno, titanio, estaño, bario, berilio, boro, uranio, vanadio, cobalto, talio, telurio, plata.
2. Biocidas y sus derivados no incluidos en la relación I.
3. Sustancias que tengan efectos perjudiciales para el sabor y/o el olor de productos de consumo humano derivados del medio acuático, así como los compuestos susceptibles de originarlos en las aguas.
4. Compuestos organosilícicos tóxicos o persistentes y sustancias que puedan originarlos en las aguas, excluidos los biológicamente inofensivos o que dentro del agua se transforman rápidamente en sustancias inofensivas.
5. Compuestos inorgánicos de fósforo y fósforo elemental.
6. Fluoruros.
7. Sustancias que influyen desfavorablemente en el balance de oxígeno, especialmente las siguientes: amoníaco, nitritos.

1.2 Contaminantes organohalogenados

El siguiente caso de estudio se va a centrar en el campo de la eliminación de los contaminantes organohalogenados, particularmente en la reducción del 2,4-diclorofenol (2,4-DCP). Esta sustancia, así como todos los de su familia, aparecen en la lista negra de sustancias contaminantes, por lo tanto, presentan un carácter especialmente nocivo para el medio ambiente.^[6]

El 2,4-diclorofenol está compuesto por un fenol el cual alberga dos moléculas de cloro en las posiciones 2 y 4. El fenol, en su caso, es un compuesto aromático derivado del benceno.

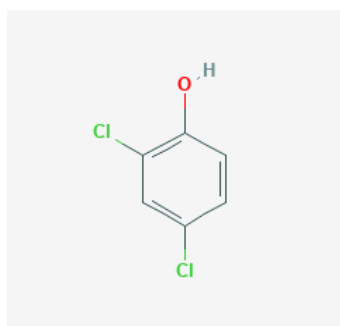


Figura 2. Estructura 2,4-DCP.

El 2,4-DCP se trata de un sólido cristalino incoloro el cual se encuentra en estado sólido a temperatura ambiente. Este presenta un fuerte olor medicinal y consta de una masa molar de 163 g/mol, junto con una densidad 1,4 g/cm³. Su temperatura de fusión la encontramos a los 45°C, la de ebullición a 210°C y es soluble en agua con un valor de solubilidad de 0,5 g/100 ml a 20°C.

Las propiedades comentadas han sido resumidas en la siguiente tabla:

Masa molar (g/mol)	163
Densidad (g/cm³)	1,4
Temperatura de fusión (°C)	45
Temperatura de ebullición (°C)	210
Solubilidad a 20°C (g/100 mL)	0,5

Tabla 1. Propiedades del 2,4-diclorofenol.

Los compuestos orgánicos clorados pueden ser encontrados en el medio natural debido a diferentes fuentes. Estos son muy estables en el medio a la par que persistentes, ya que el medio presenta una baja capacidad para su asimilación.

Por ejemplo, durante el blanqueamiento de la pulpa de madera para producir papel con cloro elemental, se producen cantidades de clorofenoles los cuales pasan a encontrarse en las aguas residuales de dicho proceso. Estos suponen un 9,5% del vertido de cloro total, siendo la parte tóxica y perjudicial ya que las demás partes de cloro son desechadas en forma de cloruros.^[8]

Por otra parte, estos son usados como intermedios para obtener pesticidas o pesticidas. En el caso de los herbicidas, el ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) y el ácido 2,4,5-

triclorofenoxiacético (2,4,5-T), son los más utilizados para el tratamiento de los cultivos como son el arroz, el trigo o el maíz. Esto es debido a que su efecto radica en la destrucción de plantas que cuentan con “hoja ancha”, sin afectar a los cereales ni las hierbas, es decir, las gramíneas.

Estos herbicidas también fueron utilizados por parte de las tropas norteamericanas en la Guerra del Vietnam, bajo el nombre de “Agente Naranja”, el cual era una mezcla del 50% de 2,4-D y 50% de 2,4,5-T. Su uso de forma masiva se centró en la deforestación de selvas para poder facilitar que los combates fueran a campo abierto. Esto provocó que después de la guerra aparecieran espantosas secuelas no solo en la población vietnamita, sino que también en los soldados estadounidenses.^[8]

El problema principal de los clorofenoles es que son perjudiciales para los seres vivos, sobre todo para los animales y humanos. Debido a que estos compuestos pueden estar acumulados en las plantas por varios períodos de vegetación, pueden pasar a los animales o a las personas mediante su ingesta, provocando varios problemas distintos.

En el caso de los animales, varios estudios en laboratorios han mostrado como su ingesta ha producido efectos a su hígado, así como a su sistema inmunitario. De este modo también se observó una reducción en la subida de peso de estos respecto a animales que no absorbieron clorofenoles. Otro estudio también mostró como su ingesta provocó en ratas casos de leucemia y cáncer de hígado a ratones. En cuanto a las ratas embarazadas, se observó que estos pueden llegar a atravesar la placenta produciendo varios problemas al feto como un retardo en el endurecimiento de los huesos del pecho, espina dorsal y cráneo.

En el caso de los humanos, su exposición fortuita e inconsciente ha provocado la aparición de acné y lesiones graves al hígado en el caso de ciertos trabajadores. También se presenta evidencia la cual sugiere una posible mayor tasa de cáncer en gente en contacto con dichos compuestos, aunque cabe destacar que estas personas también estaban expuestas a otras sustancias químicas. También es importante comentar que, en el caso de los niños, estos son más perjudicados por los efectos nombrados.^[9]

Es un compuesto que presenta una gran toxicidad, corrosión e irritación y es un importante contaminante de las aguas debido a su paso a esta cuando es usado como pesticida.

La sustancia es corrosiva para los ojos, la piel y el sistema respiratorio. Puede provocar quemaduras, además, esta sustancia puede ser absorbida por la piel provocando graves problemas. Una inhalación del vapor puede provocar un edema pulmonar.^[6]



Figura 3. Etiquetas de peligrosidad del 2,4-DCP.

1.3 Procesos de tratamiento convencionales de las aguas contaminadas

El aumento de la cantidad de las aguas residuales junto con las leyes cada vez más restrictivas de vertidos en las aguas y la consciencia ecológica cada día mayor que se cierne sobre el planeta, lleva al estudio de nuevos métodos de descontaminación los cuales sean capaces de llevar a cabo la eliminación y tratamiento de los reactivos no deseados presentes en el agua debido a que estos suelen ser perjudiciales ya sea para la salud de las personas, la fauna o la flora del medio.

Para el tratamiento de este tipo de aguas se pueden usar una serie de procesos que varían dependiendo de la forma de actuar sobre el contaminante. A continuación, se mostrará un esquema resumen de cada tipo de proceso con sus principales ejemplos. Todo esto será explicado más detalladamente después de la figura.^[8]

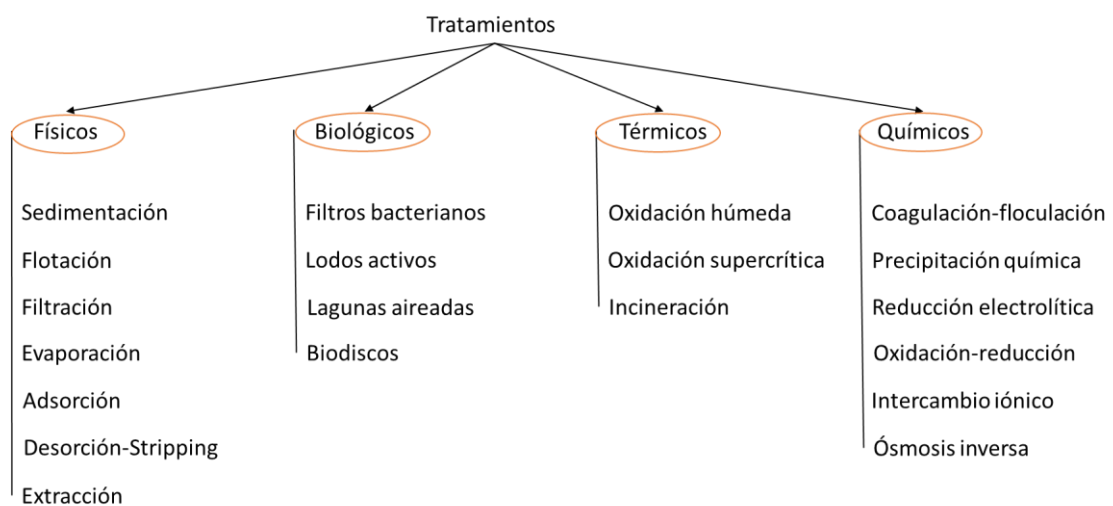


Figura 4. Esquema de los tipos de tratamientos aplicados a las aguas residuales con sus principales ejemplos.

1.3.1 Tratamientos físicos

Por una parte, se encuentran los métodos físicos, los cuales no son métodos destructivos, sino que transfieren estos contaminantes a otros medios los cuales deberán volver a ser tratados

posteriormente para la eliminación del reactivo del nuevo medio al que se le ha transferido. Este segundo proceso hace que se encarezca y complique aún más su uso.

Los principales ejemplos respectivos a este tipo de tratamiento serían la sedimentación, en la cual se produce una separación por efecto de la gravedad de aquellos contaminantes en estado sólido que presentan una densidad mayor a la del líquido; la flotación, donde los contaminantes sólidos menos densos que el líquido son recogidos en la superficie; la filtración, que trata de que los contaminantes, también sólidos, queden atrapados en el interior o superficie de un medio que presente porosidad; la evaporación, produciendo una vaporización ya sea de un líquido o de una suspensión de la disolución; la adsorción, que fija el contaminante a un sólido, eliminándolo de la disolución; la desorción-stripping, eliminando el contaminante debido a que este pasa de la disolución líquida al aire que se pone en contacto con esta; y por último la extracción, en la cual se transfiere el contaminante de la disolución a un líquido no miscible con ella.

1.3.2 Tratamientos biológicos

Por otra parte, se encuentran procesos biológicos, los cuales están limitados dependiendo del contaminante a tratar, siendo de esta manera unos procesos que solo pueden ser usados para determinados reactivos. Estos pueden ser clasificados en dos grupos, dependiendo si necesitan la presencia de oxígeno, aerobios, o su ausencia, anaerobios.

En el caso de los aerobios, se pueden observar diferentes procesos como son los filtros bacterianos, donde el líquido fluye a través de un soporte que contiene los microorganismos; los lodos activos, en los cuales los microorganismos se encuentran en suspensión con la masa líquida contaminada; las lagunas aireadas, un proceso parecido al anterior pero donde se usan estanques de gran superficie y baja profundidad; y los biodiscos, que se basan en un proceso mixto entre los filtros y los lodos, ya que el soporte de los microorganismos está en parte sumergido.

1.3.3 Tratamientos térmicos

Además, también son usados una serie de procesos llamados térmicos, los cuales se basan en la descomposición de los contaminantes mediante el uso de elevadas temperaturas. En este caso, los compuestos orgánicos son descompuestos a CO₂, agua y gases halógenos. Los dos grandes inconvenientes de estos procesos son, por una parte, la gran cantidad de energía necesaria y, por lo tanto, su coste, y por otro lado la aparición de intermedios no deseados.

En este tipo de tratamientos se encuentran principalmente tres. Estos son la oxidación húmeda, mediante la cual se usa aire de entre 150 y 325°C a presiones de entre 2000 y 20000 KPa, el cual se pone en contacto con el líquido para eliminar de las aguas contaminantes muy tóxicos que se encuentran a bajas concentraciones; la oxidación supercrítica, la cual es llevada a cabo a temperatura y presión crítica 374°C y 25.3 MPa; y la incineración, donde mediante el uso de mucha energía se destruyen térmicamente los contaminantes.

1.3.4 Tratamientos químicos

Por último, se encuentran los procesos químicos. En estos casos, los contaminantes son eliminados de manera química o convertidos en otros productos los cuales sean más fáciles de aislar. Esto se consigue gracias a que varían sus propiedades químicas.

Existen varios tipos de esta clase de procesos, siendo los más importantes la coagulación-floculación, mediante la cual se separan las partículas que presentan un tamaño pequeño gracias a su agregación, aumentando de esta forma la dimensión de los sólidos; la precipitación química, donde los contaminantes solubles son convertidos en insolubles; la reducción electrolítica, el cual es un proceso de oxidación-reducción sobre un ánodo y un cátodo; el intercambio iónico, en el cual un líquido y un sólido que presentan disposición para intercambiar iones se ponen en contacto; la ósmosis inversa, donde mediante el uso de una membrana semipermeable el agua se transfiere de una solución más concentrada a otra menos concentrada gracias al uso de presión; y, por último, los procesos de oxidación/reducción (redox).

Los procesos redox son un buen método para la reducción de ciertos contaminantes presentes en las aguas residuales. Mediante este tratamiento, el estado o número de oxidación de las especies reaccionantes cambia ya que se produce un intercambio de electrones entre estos. Para ello es necesaria la presencia de una especie que ceda electrones (reductor) y otra especie que los acepte (oxidante). De este modo encontramos dos procesos en la reacción: la oxidación, proceso en el cual se generan los electrones, es decir, hay una pérdida de electrones por parte del reactivo que se oxida; y la reducción, en la cual se obtienen los electrones cedidos por el otro reactivo.^[10]

1.4 Tratamientos contra componentes organoclorados

Si se estudia el caso concreto de los compuestos organoclorados, en especial los clorofenoles, estos presentan una difícil eliminación debido a sus propiedades fisicoquímicas. Para tratar este tipo de sustancias existen dos tipos de procesos, los destructivos, donde son transformadas en

otras distintas; y los no destructivos, mediante los cuales se pueden recuperar los compuestos tratados pudiendo ser reutilizados posteriormente.^[11]

Tratar los efluentes que contienen este tipo de compuestos es muy importante debido a su alta toxicidad, como ya ha sido comentado anteriormente. A continuación, se mostrarán los procesos que se pueden usar para tratar los clorofenoles, procesos la mayoría de los cuales ya han sido comentados anteriormente, siendo explicados de manera más específica para el caso presente.

1.4.1 Técnicas no destructivas

Dentro de las tecnologías no destructivas encontramos principalmente dos tratamientos diferentes: la adsorción y la extracción líquido-líquido. En el caso de la adsorción, este proceso físico se lleva a cabo sobre una variedad de sólidos distintos que son capaces de retener un gran número de moléculas orgánicas. Los principales sólidos usados serían los carbones activos, las arcillas, las resinas poliméricas o los bioadsorbentes.

El carbón activo es usado como adsorbente en una gran variedad de procesos debido a que presenta una gran capacidad de adsorción junto con una alta velocidad cinética.^[12-14]Estos resultaron efectivos en el proceso de adsorción de clorofenoles, sin embargo, debido a que estos no presentan selectividad de contaminantes y que necesitan un proceso de regeneración costoso, se buscaron distintas alternativas para el proceso.^[15]

Una de las alternativas sobre la que ha aumentado el interés es el uso de bioadsorbentes, en especial, el lodo biológico. Este se presenta como un recurso natural, de bajo costo y abundante, con una elevada magnitud cuanto a valores de adsorción.

Por otra parte, se encuentra la extracción líquido-líquido. En este proceso se usa principalmente un ácido carboxílico orgánico el cual no es miscible con la fase acuosa que contiene los clorofenoles. No obstante, este proceso solo funciona correctamente a elevadas concentraciones y debe ser repetido varias veces para que elimine los clorofenoles restantes, haciendo que aumente de este modo el coste de operación.^[16]

1.4.2 Técnicas destructivas

En el caso de las técnicas destructivas, aparecen principalmente cuatro tipos de procesos que son los tratamientos biológicos, diferentes oxidaciones, los métodos sonoquímicos (se basa en la disociación del agua en radicales mediante el proceso de incremento y colapso cíclico de las burbujas, generado mediante ondas ultrasónicas) y los procesos de reducción. Dentro de estos

tipos de procesos, aquellos más usados serían los respectivos a los procesos de oxidación y a los de reducción.

En el caso de la oxidación, se trata de mineralizar completamente las moléculas orgánicas para obtener finalmente CO_2 y HCl . Para esto, se han perfeccionado distintos tratamientos, apareciendo principalmente la oxidación húmeda, la oxidación supercrítica y distintos métodos de oxidación avanzada.

Si se compara la oxidación húmeda junto con la supercrítica, esta última presenta mejores valores de destrucción, sin embargo, necesitan de un alto coste para poder llegar a las condiciones necesarias del proceso.^[17-18] Como alternativa a estos procesos, surgieron los procesos de oxidación avanzada, donde se usan condiciones de temperatura y presión similares a las ambientales, formando radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) para oxidar los distintos contaminantes. Estos presentan un gran valor oxidante que es capaz de actuar contra una gran cantidad de especies orgánicas, siendo muy útil en el proceso.

Dependiendo de cómo son generados los radicales $\cdot\text{OH}$, se diferencian los métodos para que se lleve a cabo la oxidación. En los procesos fotoquímicos, los radicales se forman gracias a una reacción fotoquímica y en los electroquímicos gracias a al uso de dos electrodos entre los que se aplica electricidad. Algunos de estos procesos de oxidación avanzada serían:

- Empleando reactivo Fenton: catalizadores de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y hierro
- Ozonización
- Radiación ultravioleta
- Radiación ultravioleta con ozono
- Radiación ultravioleta con H_2O_2
- Foto-Fenton
- Fotocatálisis
- Métodos electroquímicos

Por último, aparece el uso de una serie de procesos de reducción para tratar los componentes organoclorados. A causa de que las moléculas cloradas tienden más a su reducción, estas se transforman en su hidrocarburo correspondiente, siendo el cloro sustituido por hidrógeno. Este método se puede llevar a cabo de dos formas, usando hidrógeno como agente reductor o mediante el uso de agentes distintos al H_2 .

El uso de hidrógeno como agente reductor se presenta como un método competente para eliminar organoclorados en las aguas residuales.^[19] La reacción que se lleva a cabo en este

proceso es una sustitución de los cloros presentes en las moléculas orgánicas por hidrógeno, es decir, una hidrogenación, mientras que el cloro se transforma en ácido clorhídrico. Este ácido provocaría una acidificación del medio, no obstante, esta puede ser neutralizada de manera sencilla, no presentándose de este modo como un problema.

Este proceso es usado ampliamente para obtener diferentes productos a partir de compuestos organoclorados o en procesos que aparecen como intermedios. Debido a esto y al problema de contaminación que generan estos compuestos si son vertidos al medio, se ha estudiado este mismo método para eliminar estos contaminantes de las corrientes residuales.

Por otra parte, se encuentra el uso de agentes reductores diferentes al hidrógeno. Principalmente aquellos más usados son metales como el hierro, el aluminio o el zinc, los cuales son usados para la eliminación de compuestos organoclorados tanto en aguas subterráneas como residuales. La principal ventaja que presenta el uso de estos agentes metálicos respecto al uso de H_2 es su seguridad, ya que al trabajar con hidrógeno aumenta la peligrosidad del proceso.

Por otra parte, las principales ventajas que presentan los procesos de reducción frente a los otros métodos de tratamiento de clorofenoles serían que no se generan NO_x ni SO_x debido a que se usan condiciones de operación suaves, la inexistencia de organoclorados parcialmente oxidados en el medio gracias a su elevada selectividad y, finalmente, la posible separación selectiva del cloro para ser usado posteriormente. [20-21]

Por lo tanto, debido a las ventajas comentadas de los procesos de reducción para los compuestos organoclorados y a su fácil montaje y estudio, junto con la seguridad que ofrece el método respecto al uso de hidrógeno, el proceso de reducción mediante agentes metálicos es el que va a ser llevado a cabo en este caso de estudio.

Respecto al tipo de metal a usar, una buena opción observada sería el uso del hierro cero valente. Este reactivo presenta distintas ventajas para llevar a cabo el proceso, ya que no necesita altas temperaturas ni presiones para llevar a cabo la reducción, pudiendo ser usado a temperatura ambiente. Por otra parte, este material no requiere de preparación previa y presenta un coste de adquisición bajo en el mercado, siendo de este modo una muy buena opción.

1.5 El hierro cero valente (ZVI)

El hierro cero valente (zero valent iron en inglés, ZVI), es un compuesto metálico que actúa sobre los compuestos clorados. Estos se pueden reducir eliminando sus halógenos, obteniendo de este

modo fenol como producto. Lo que hace el hierro en este proceso es eliminar los componentes más contaminantes del anillo, en este caso los cloros, facilitando su oxidación. El mecanismo que sigue es el siguiente: ^[10]

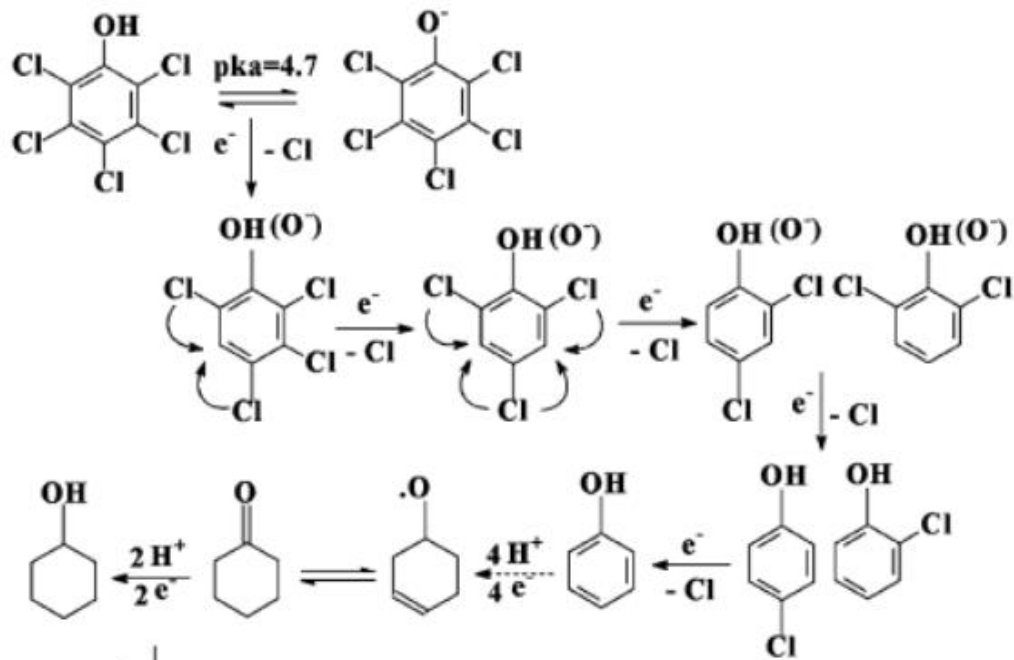
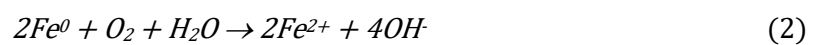
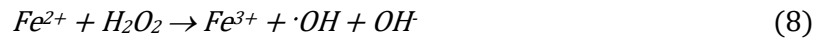
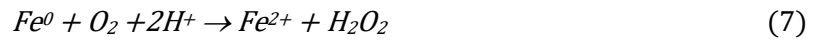
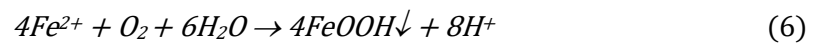
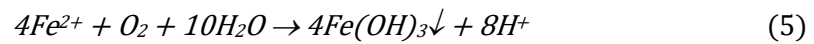
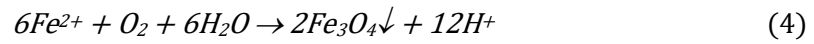


Figura 5. Mecanismo de reducción del pentaclorofenol.

Mediante estudios previos es de consideración saber que la reacción es favorecida sobre todo a pH ácido. En el caso de investigación este será mantenido a un valor de 3 y deberá ser controlado ya que la oxidación del ZVI produce que el pH aumente y un aumento excesivo del pH puede llevar a que finalmente la reacción se detenga. ^[23]

Como se ha comentado previamente, el encargado de reducir los compuestos clorados será el hierro cerovalente. El ZVI es un reductor de bajo coste y el cual es respetuoso con el medio ambiente. Es capaz de eliminar un amplio rango de contaminantes y es el primer donante de electrones en la reacción. Cuando las partículas de hierro entran en contacto con el agua se corroen espontáneamente debido a que son altamente inestables. No obstante, este proceso no depende solo de la naturaleza del contaminante sino sobre todo de las condiciones de operación. Las reacciones posibles descritas para los siguientes procesos son: ^[23-25]





Todo indica que al trabajar a pH ácido para que la reacción sea óptima, que es donde encontramos protones H^+ , y al llegar a pH neutro la reacción disminuye o se para, la reducción no se produce directamente sobre el contaminante, sino que se produce sobre el agua y el protón del agua es el que sustituye, en este caso, los cloros en los fenoles. De este modo quedarían libres los iones OH^- restantes de la descomposición del agua, lo que explicaría la subida de pH del medio.

2. Objetivos

El objetivo general del siguiente trabajo consistirá en estudiar la eficiencia del hierro cero Valente (en inglés, Zero Valent Iron ZVI) como agente reductor de compuestos orgánicos clorados.

Como objetivos específicos se pueden nombrar los siguientes:

- Estudio de diferentes fuentes de hierro zero valente para comparar su eficiencia en la de-halogenación de contaminantes orgánicos clorados.
- Comprobar el efecto de las sales presentes en agua de red en el proceso reductor.
- Determinar los productos formados tras la reacción mediante diferentes técnicas de análisis.
- Escalar el mejor de los procesos obtenidos en el laboratorio para tratar un volumen de agua a nivel industrial
- Hacer un estudio de costes para determinar la viabilidad económica de este tipo de tratamientos reductivos.

3. Procedimiento experimental

A continuación, se presentarán todos aquellos elementos y pasos seguidos respectivos a la preparación y efectuado de los experimentos necesarios para estudiar el efecto de las distintas fuentes de hierro.

Por otra parte, también se mostrarán todos aquellos realizados posteriormente a la elección del tipo de hierro mediante los cuales se ha buscado la mejora del proceso, así como los experimentos adicionales.

3.1 Calibraciones previas

Antes de iniciar los experimentos es necesario llevar a cabo una serie de calibraciones, así como crear las rectas de calibrado necesarias, para poder cuantificar los datos necesarios en las unidades correctas, ya que si no se llevan a cabo estos pasos el formato obtenido para los datos puede que no sea cuantificable.

3.1.1 Calibración de la bomba

Para el proceso experimental se usará una bomba peristáltica de 10 velocidades. Ya que esta no indica la velocidad numérica de cada punto, se llevará a cabo un estudio de sus valores para poder cuantificarlos posteriormente.

Para ello, se utilizará un matraz aforado de 50 mL y se medirá el tiempo que tarda en llenarse para cada velocidad. Esta prueba se realizará dos veces por cada punto de funcionamiento, obteniendo de este modo un tiempo medio entre los dos valores obtenidos, lo que permitirá obtener unos valores de caudal más exactos.

Sabiendo que el caudal representa el volumen de fluido por unidad de tiempo que se transporta, solo faltará dividir el volumen (en nuestro caso 50 mL) entre el tiempo medio que se ha tardado en llenar el matraz aforado.

Posición	Volumen(mL)	t1(s)	t2(s)	t medio	caudal(mL/s)	caudal (mL/min)	caudal (L/min)
1	50	155	154	154,5	0,32	19,42	0,019
2	50	136	136	136	0,37	22,06	0,022
3	50	116	115	115,5	0,43	25,97	0,026
4	50	96	98	97	0,52	30,93	0,031
5	50	83	83	83	0,60	36,14	0,036

6	50	67	67	67	0,75	44,78	0,045
7	50	55	55	55	0,91	54,55	0,055
8	50	43	43	43	1,16	69,77	0,070
9	50	31	31	31	1,61	96,77	0,097
10	50	24	24	24	2,08	125,00	0,125

Tabla 2. Datos de caudal obtenidos para las posiciones de la bomba.

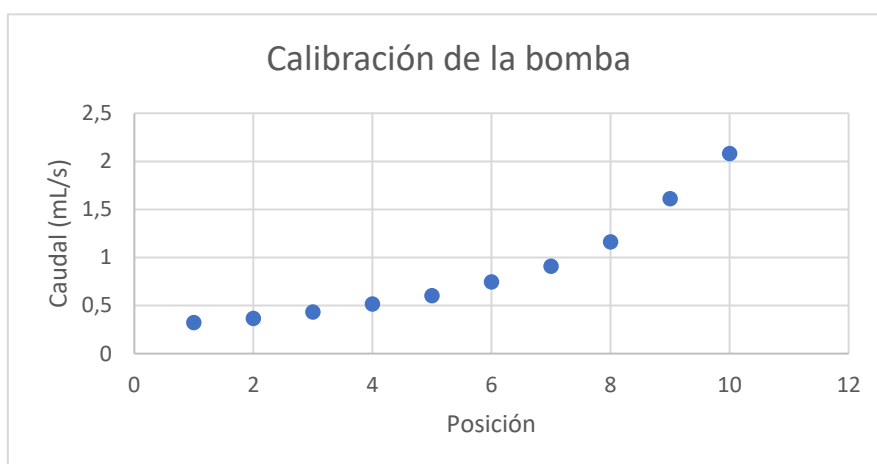


Figura 6. Caudal de la bomba para cada posición.

3.1.2 Rectas de calibrado:

Una vez llevada a cabo la obtención de los caudales de la bomba, se deberán crear las rectas de calibrado necesarias para poder seguir tanto la eliminación de los clorofenoles así como la formación de fenol en el medio de estudio. Sabiendo que se partirá de una concentración inicial de 10 mg/L, esta recta se llevará a cabo mediante muestras de 0, 2, 4, 6, 8 y 10 mg/L.

Las condiciones sobre las que se han llevado a cabo la creación de las rectas de calibrado han sido mediante agua destilada como blanco, así como medio de disolución, sin modificación del pH y a temperatura ambiente, alrededor de 20°C. Los valores obtenidos han sido obtenidos mediante cromatografía líquida en el HPLC.

3.1.2.1 2,4-Diclorofenol

En primer lugar, se muestran los datos de valor de área proporcionadas por el HPLC para el 2,4-DCP a diferentes concentraciones, así como la recta obtenida junto con su ecuación lineal.

C (mg/L)	área
0	0
2	908.360
4	1.902.360
6	2.928.990
8	4.109.041
10	5.190.958

Tabla 3. Valores de calibrado del 2,4-DCP.

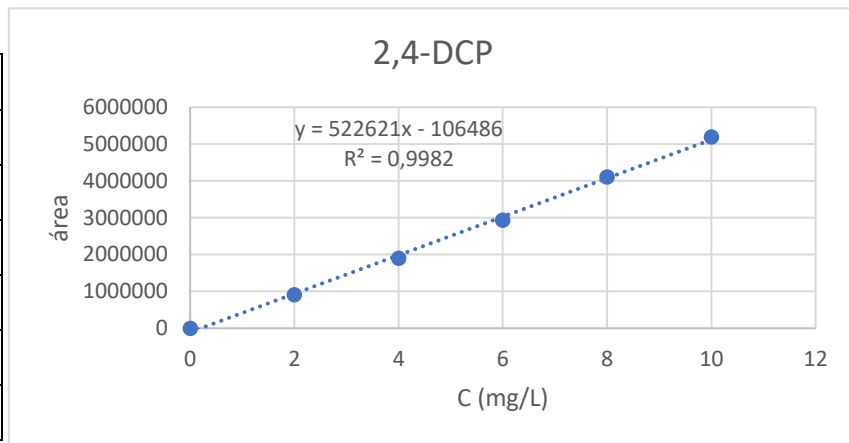


Figura 7. Recta de calibrado del 2,4-DCP.

De este modo, se obtiene la ecuación que relacionaría los valores del área obtenidas mediante HPLC con los valores de concentración del 2,4-DCP:

$$y = 522.621 * x - 106.486 \quad (9)$$

Donde:

y = valor del área obtenida mediante HPLC

x = concentración de 2,4-DCP (mg/L)

3.1.2.2 Fenol

Por otra parte, se encuentra la recta de calibrado del fenol. Esta ha sido creada ya que se partirá de la suposición de que el 2,4-DCP reducido terminará siendo fenol. Por lo tanto, partiendo de las mismas concentraciones anteriores se han obtenido los siguientes valores de área en el HPLC y se ha obtenido la recta de calibrado siguiente:

C (mg/L)	área
0	0
2	320.328
4	632.847
6	942.000
8	1.264.560
10	1.558.510

Tabla 4. Valores de calibrado del fenol.

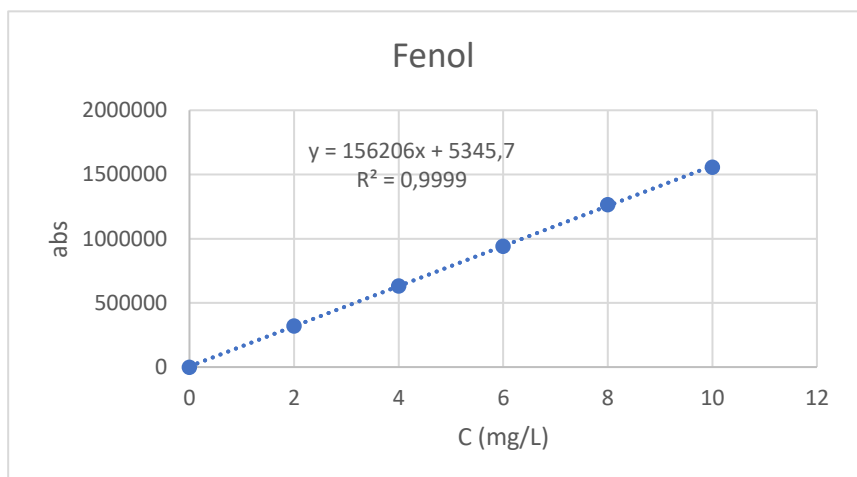


Figura 8. Recta de calibrado del fenol.

En este caso, la ecuación que servirá para relacionar el área obtenida mediante HPLC con la concentración de fenol es:

$$y = 156.206 * x + 5.345,7 \quad (10)$$

Donde:

y = valor del área obtenida mediante HPLC

x = concentración de fenol (mg/L)

3.1.2.3 Hierro

Finalmente se llevará a cabo la recta de calibrado del hierro para obtener los valores de concentración que han pasado al medio una vez finalizado el experimento.

Para ello se usará una disolución formada por 4 mL de la disolución que presenta la concentración conocida de hierro, junto con 1mL de tampón acético, 1 mL de ortofenantrolina y una punta de espátula de L(+) ácido absórbico.

Para crear la recta de calibrado se observará la absorción que presentan las distintas disoluciones a una longitud de onda de 450 nm.

C (mg/L)	abs
0	0
1	0,103
5	0,481
10	0,999
15	1,426
20	1,966

Tabla 5. Valores de calibrado del hierro.

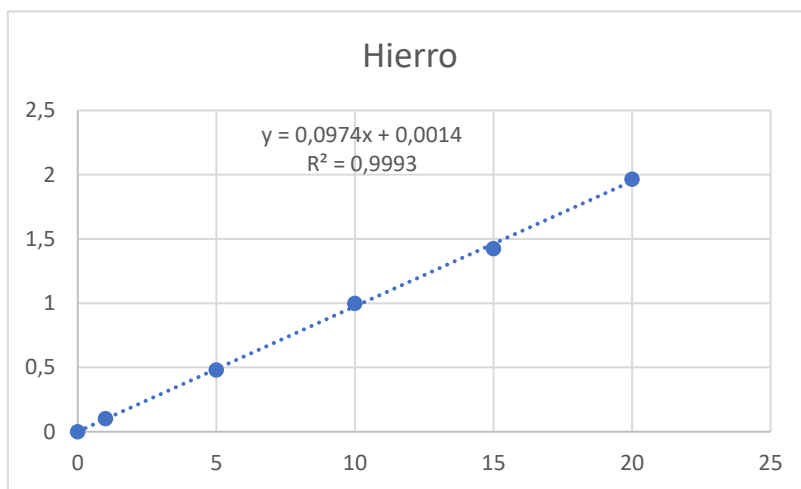


Figura 9. Recta de calibrado del hierro.

Por lo tanto, la ecuación que relacionará la absorbancia obtenida en cada muestra mediante la concentración de hierro presente en estas será:

$$y = 0,0974 * x + 0,0014 \quad (11)$$

Donde:

y = absorbancia

x = concentración de hierro (mg/L)

3.2 Experimental

En el apartado siguiente se mostrará en detalle todo el material utilizado, así como los pasos que se han llevado a cabo para la obtención de datos experimentales.

3.2.1 Reactivos utilizados

Como ha sido comentado anteriormente, uno de los objetivos es estudiar diferentes fuentes de hierro para elegir aquella que sea más viable para su posterior desarrollo. Para ello han sido escogidas tres fuentes diferentes con propiedades de tamaño distintas:

Lana de hierro	Hierro granulado fino puro	Hierro en polvo
Diámetro de filamento: 0.1mm	Tamaño de partícula: 0.4mm	Tamaño de partícula: 36 μ m



Figura 11. Lana de hierro.



Figura 10. Limaduras de hierro.



Figura 12. Hierro en polvo.

En las presentes figuras se muestra 1 gramo de los diferentes tipos de hierro sobre el mismo vidrio de reloj. Como se puede observar, en cada caso ocupa un volumen distinto, siendo mayor en el caso de la lana de hierro debido a que esta está formada por filamentos, presentando grandes espacios vacíos entre cada uno. Respecto a las limaduras y el hierro en polvo, estos presentan un volumen más pequeño debido a que no contienen espacios vacíos, estando las limaduras formando partículas más grandes y el hierro en polvo más pequeñas.

3.2.2 Equipos de medida

Para poder observar los cambios producidos durante el transcurso de los experimentos y al final de estos, es necesario el uso de distintos equipos capaces de representar y otorgar estos cambios de manera numérica o gráfica para que puedan ser estudiados. Seguidamente, se nombrarán los equipos utilizados y se definirán sus características y funcionamiento.

3.2.2.1 Cromatógrafo de líquidos de alta presión (HPLC)

Para poder seguir y estudiar tanto la eliminación del 2,4-DCP, así como la posible aparición de ciertos compuestos supuestos como es el fenol, se usará la cromatografía líquida. Dicho equipo

trabaja en fase reversa, y funciona gracias a las interacciones específicas entre moléculas de cada muestra con dos fases, una fija que se encuentra en la columna y una móvil que fluye a través de esta. La fase fija se trata de un aceite que se encuentra en la columna mientras que la fase móvil es la mezcla de dos líquidos, uno orgánico, el cual presentaría una alta polaridad, y otro inorgánico, con una polaridad baja si la comparamos a la de este primero. Dependiendo de la polaridad de las moléculas de la disolución, las proporciones de estos líquidos varían. Si se trabaja con moléculas apolares o de baja polaridad, lo correcto es trabajar con más proporción de fase polar baja para que de este modo las moléculas se disuelvan y puedan fluir a través del equipo. En cambio, si se trabaja con moléculas polares, lo correcto sería usar más fase polar para facilitar esta misma solubilidad.

En el caso del presente trabajo se va a utilizar una proporción de fase móvil respectiva al 70% de acetonitrilo, el cual representa la fase poco polar y orgánica, y al 30% de ácido fórmico 0.01M, el cual se considera la fase polar e inorgánica debido a que es una disolución acuosa con muy poca cantidad de ácido. Esta proporción es usada debido a que las moléculas con las cuales se va a trabajar son principalmente compuestos orgánicos aromáticos, como el 2,4-DCP y el fenol, los cuales presentan unos bajos valores de polaridad. Por lo tanto, siendo el acetonitrilo el componente que representa la fase de polaridad media-baja, será mayoritario en la fase móvil para favorecer la interacción con este tipo de compuestos.

El hecho de que la fase de baja polaridad sea el acetonitrilo, el cual más bien es un compuesto de polaridad media, se debe a que el cromatógrafo trabaja en fase reversa. Al ser la fase fija una grasa, no se puede trabajar con una fase móvil totalmente apolar, ya que si esta se usara arrastraría la fase fija de la columna.

En este caso, el modelo usado para llevar a cabo este seguimiento ha sido el 'Flexar UHPLC Fx-10' de la marca Perkin-Elmer.



Figura 13. Flexar UHPLC Fx-10.

3.2.2.2 Espectrofotómetro

La absorbancia se basa en la relación lineal que existe entre la cantidad de radiación electromagnética por las moléculas de un compuesto y entre su concentración. En este caso, será usada para medir la cantidad de hierro presente en la disolución al finalizar cada experimento. Para ello la longitud de onda seleccionada será de 450 nm, donde el hierro presenta su mayor absorbancia. El material de la probeta será de vidrio óptico, ya que no presenta ninguna interferencia en estas longitudes de onda seleccionadas.

Para realizar este estudio, el equipo utilizado es el UH 5300 Hitachi. Este equipo presenta una posibilidad de elección de longitud de onda de entre 190 y 1100 nm y trabaja mediante una lámpara de destello de xenón.



Figura 14. Espectrofotómetro UH 5300 Hitachi.

3.2.2.3 Fluorímetro

Para poder observar la formación o desaparición de ciertos compuestos en las disoluciones después de cierto tiempo de reacción se usará la fluorescencia. Este fenómeno se basa en la excitación de los átomos o moléculas mediante radiación electromagnética. Una vez excitadas, pueden desprender la energía absorbida en forma de luz al volver al estado fundamental, lo cual es conocido como fluorescencia. De este modo, mediante unos patrones establecidos de fluorescencia de ciertos compuestos, se podrán comparar los resultados obtenidos en las pruebas y observar que compuestos presentan las disoluciones.

En el caso de estudio, el fluorímetro usado ha sido el 'Quanta Master PTI'. Para llevar a cabo la espectrometría se ha trabajado en unos rangos de longitudes de onda emisión de 300 a 600 nm, incrementando el valor de 5 en 5 nm, y en un rango de 250 a 550 nm en el caso de la excitación, incrementando su valor también en 5 nm. Para poder seleccionar las longitudes de onda, el equipo presenta unos monocromadores.

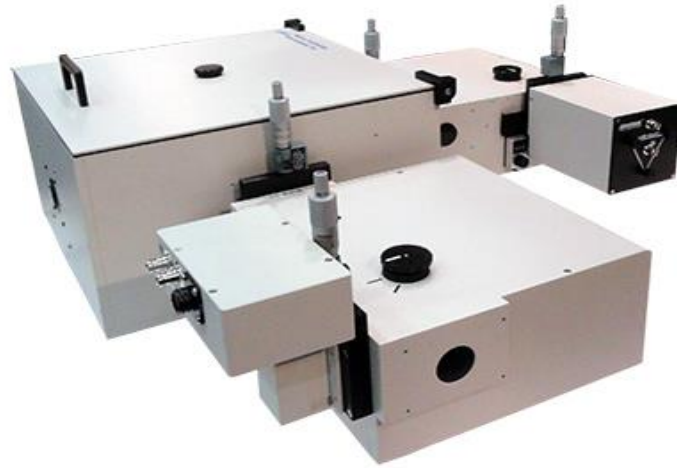


Figura 15. Fluorímetro Quanta Master PTI.

3.2.3 Montaje experimental

El montaje del experimento será el siguiente:



Figura 16. Montaje experimental completo.

Como podemos observar en la imagen, contamos con dos partes diferenciadas:

El pH-metro, es el elemento que se usará para controlar el pH así como para que proporcione agitación. Se mantendrá en continuo, de manera que se pueda saber el pH de la disolución en todo momento. Esto es importante ya que a medida que se oxida el hierro, este sube el pH y se quiere mantener a pH ácido con un valor entre 3 y 3,5. Para obtener el pH deseado, se usará H₂SO₄ 0,1M y 1M para acidificar y NaOH 0,1M y 1M para basificar. También encontramos un

vaso de precipitados de 250mL el cual servirá como depósito de la disolución. De aquí se recogerá y hará pasar por el reactor que contendrá el hierro, siendo depositada de nuevo en el mismo vaso de precipitados.

Por otra parte, se encuentra el montaje del reactor. Este consta del reactor, un tubo de plástico relleno del hierro que se quiere usar (en el caso de la imagen lana de hierro), el cual es



Figura 17. Montaje del reactor.

alimentado por una bomba peristáltica a la velocidad deseada. Esta bomba se alimenta a la vez de un vaso de precipitados el cual contiene 250mL de la disolución problema (2,4-DCP con una concentración inicial de 10 mg/L), donde también desemboca el reactor. Es decir, nuestra muestra problema está en recirculación durante todo el proceso. Para que la concentración de esta sea igual en todos los puntos del vaso de precipitados, ya que debido al paso por el reactor esta va variando, se usa agitación, la cual nos la brinda el mismo pH-metro.

Para el caso de las limaduras de hierro (hierro granulado) y el hierro en polvo se ha tenido que cambiar la distribución en el interior del reactor. Como se observa en la imagen superior, la lana de hierro solo se tenía que insertar en el tubo de plástico y ella ya ocupaba el espacio necesario. Para el caso de las limaduras de hierro, se ha tenido que insertar una base de algodón para que estas no cayeran a la base del tubo, obstaculizando la salida e incluso cayendo por esta en el caso de que algún grano fuera muy fino.



Figura 18. Montaje con limaduras de hierro.



Figura 19. Montaje con hierro polvo.

En cuanto al hierro en polvo, debido a los problemas de aglomeración que se han producido, se ha tenido que hacer tres capas de algodón con un poco de polvo en cada una para poder llevar a cabo los experimentos que necesitaban un caudal alto, ya que sino el caudal de salida era menor al de entrada y sobresalía por el superior del reactor.

3.3 Experimentos realizados en agua destilada

Los siguientes experimentos que se realizarán van a tener una serie de pautas en común. Estas van a ser:

- **Duración:** se van a llevar a cabo durante 2 horas.
- **Volumen:** van a presentar un volumen de 250 mL de muestra problema.
- **pH:** el pH será establecido sobre un valor de 3, pudiendo alcanzar como máximo el de 3,5. Este deberá de ser controlado durante todo el proceso.
- **Masa:** En cuanto a la masa del reactante, es decir, el hierro, se introducirá un valor de 1 gramo.
- **Muestras para HPLC:** se van a recoger un total de 9 muestras y en los viales correspondientes al equipo utilizado. Una muestra que se llamará 0, la cual será antes de iniciar el experimento con el pH 3 ya establecido y luego una muestra cada 15 minutos durante las dos horas que dure la prueba, es decir, 8 muestras más.
- **Muestras para espectrofotometría:** al final de cada experimento se recogerán 4 mL para obtener la cantidad de hierro presente en la disolución.
- **Muestras para fluorimetría:** Una vez finalizados los experimentos básicos y hayan sido estudiados, se repetirá aquel que haya funcionado mejor y se obtendrá una muestra de 4 mL cada 30 minutos de la disolución, junto con una muestra inicial, 5 en total.

Para poder estudiar las reacciones se usará la cromatografía líquida (HPLC). El procedimiento se basará en coger muestras cada 15 minutos, junto con una inicial (9 en total) mediante la ayuda de viales, como ya se ha comentado anteriormente. Luego estos serán introducidos en el HPLC y se les hará un estudio a 205 nm para poder observar la desaparición del 2,4-DCP. Esta podrá ser cuantificada gracias a la recta de calibrado que se hizo al principio del proceso, observando el valor del área que presenta el pico aparecido al tiempo de retención de 7,3 min.

En el caso del hierro, la presencia de este en la disolución indica que se ha llevado a cabo una oxidación y, por lo tanto, una reducción. Se tratará de observar este fenómeno en los diferentes experimentos.

Por último, encontramos la fluorimetría, mediante la cual se intentará detallar el mecanismo que sigue la reacción y se intentará observar la aparición de algún intermedio.

En los experimentos realizados encontramos diferentes tipos de variaciones dependiendo del objetivo buscado. En primera instancia se puede observar que se van a utilizar tres tipos distintos de material hierro para realizarlos. Esto es llevado a cabo para poder comparar y observar que

tipo sería el que ofrecería un mejor rendimiento para la eliminación del 2,4-DCP. Posteriormente, los datos experimentales obtenidos serán comparados y se elegirá el que presente mejor eliminación, así también como se podrá comparar facilidad de manejo y costo de obtención si los resultados fueran muy similares.

Por otra parte, está presente la variación de caudal. Mediante esta condición se estudiará si el proceso trabaja mejor a caudales bajos o altos para poder encontrar las mejores condiciones posibles.

3.3.1 Tabla resumen

A continuación, se presentará una tabla resumen de las condiciones utilizadas en cada experimento realizado en agua destilada como medio de disolución:

Experimento	Reactivo	Masa (gr)	Caudal (mL/min)	pH	Volumen (mL)	Tiempo (min)
1	Lana Fe	1	69,77	3	250	120
2	Lana Fe	1	19,42	3	250	120
3	Lana Fe	1	36,14	3	250	120
4	Fe granulado	1	69,77	3	250	120
5	Fe granulado	1	19,42	3	250	120
6	Fe granulado	1	36,14	3	250	120
7	Fe polvo	1	19,42	3	250	120
8	Fe polvo	1	69,77	3	250	120
9	Fe polvo	1	36,14	3	250	120
10	Algodón	1	69,77	3	250	120
11	Lana Fe	1	69,77	3	250	120
12	Lana Fe Sulfito	1 0,01	69,77	3	250	120

Tabla 6. Tabla resumen de los experimentos realizados en agua destilada.

3.3.2 Descripción de los experimentos

En el siguiente apartado se comentarán todos los experimentos realizados y se detallará como han sido llevados a cabo en el laboratorio.

3.3.2.1 Experimento 1

1 gramo de lana de hierro

Velocidad de la bomba: 8

Se va a proceder con el primer experimento para obtener la reducción del 2,4-DCP a fenol. En este primer caso, se usará lana de hierro como agente que aporte el hierro reductor. Se ha pesado 1 gramo y se va a llevar a cabo con un caudal de 69,77 mL/min.

En este primer caso, se ha controlado el pH cada 15 minutos, cada vez que se recogía una muestra, haciendo así que este llegara a obtener valores de 5,40 en el caso más elevado. Será la única vez que se haga así, a partir de aquí se va a llevar un control más exhaustivo de forma continua, como se ha indicado en las pautas a seguir en los 11 experimentos restantes.

Por otra parte, no se ha dejado reposar la disolución con agitación durante unos minutos. Esto ha podido provocar que la solubilidad baje y que no estuviera todo el 2,4-DCP disuelto al inicio del experimento.

Por último, se ha presentado el problema de que solo se empapaba por completo la última parte del reactor, es decir, mucha parte de la lana de hierro ha quedado sin empapar.

3.3.2.2 Experimento 2

1 gramo de lana de hierro

Velocidad de la bomba: 1

En este segundo experimento se ha dejado reposar el 2,4-DCP a pH 3 durante 15 minutos antes de empezar la prueba, ya que algunos compuestos disminuyen su solubilidad en medios ácidos. De este modo se asegura que se vuelva a disolver todo. Se usó un caudal diferente, en este caso el menor posible, de 19,42 mL/min.

Se va a llevar un control de pH más exhaustivo, manteniéndolo entre 3 y 3,5 todo el tiempo. Para ello se usará el pH-metro en continuo e iremos observándolo cada poco tiempo.

3.3.2.3 Experimento 3

1 gramo de lana de hierro

Velocidad de la bomba: 5

Para esta prueba se han seguido los mismos pasos que en el caso anterior. Se ha dejado reposar la muestra problema a pH 3 durante unos 15 minutos por si hacía falta un tiempo de redisolución y se ha mantenido el pH entre 3 y 3,5 durante todo el proceso.

La diferencia reside en el cambio del valor del caudal, el cual es de 36.14 mL/min en este caso.

3.3.2.4 Experimento 4

1 gramo de hierro granulado

Velocidad de la bomba: 8

Para este nuevo tipo de hierro utilizado se ha tenido que hacer una modificación en su distribución dentro del reactor. Para ello, se ha usado algodón para evitar el taponamiento de la salida y la pérdida de algunos granos por ella como se ha explicado anteriormente en el montaje experimental.

En cuanto al control del pH se ha seguido el mismo procedimiento que en los experimentos anteriores y para el caudal se ha usado el de 69,77 mL/min.

3.3.2.5 Experimento 5

1 gramo de hierro granulado

Velocidad de la bomba: 1

En este caso se ha seguido el procedimiento que el usado anteriormente, variando únicamente el caudal, el cual es de 19,42 mL/min.

3.3.2.6 Experimento 6

1 gramo de hierro granulado

Velocidad de la bomba: 5

Como se ha mencionado anteriormente, lo único que ha variado ha sido el caudal siendo en este caso el intermedio de 36,14 mL/min. Esta la última prueba que se hará para el caso del hierro granulado.

3.3.2.7 Experimento 7

1 gramo de hierro en polvo

Velocidad de la bomba: 1

A continuación, se pasa a usar hierro en polvo como agente reductor. En este caso no se ha podido usar el caudal 8 primero como en los otros casos debido a que se ha presentado un problema en el caudal de salida. Al poner el hierro sobre el algodón y empezar a pasar caudal este se ha compactado dificultando su paso. Debido a esto solo se ha podido trabajar con el caudal más pequeño (19,42 mL/min) en este caso, de esta manera, se ha podido llevar a cabo el experimento.

En cuanto al control del pH, se ha seguido el mismo método que se ha seguido siempre.

3.3.2.8 Experimento 8

1 gramo de hierro en polvo

Velocidad de la bomba: 8

Para la siguiente prueba se ha tenido que pensar una distribución diferente del interior del reactor para permitir que el caudal pasara sin problemas. Para ello se han creado tres capas de algodón, sobre las cuales se ha vertido una tercera de hierro en polvo en cada una. De este modo, se ha asegurado que no se compactará el hierro, siendo bañado aún más en su totalidad y permitiendo el paso de todo el caudal deseado. El caudal usado ha sido el mayor con un valor de 69,77 mL/min.

3.3.2.9 Experimento 9

1 gramo de hierro en polvo

Velocidad de la bomba: 5

Para la última prueba realizada respecto al estudio de diferentes fuentes de hierro a distintos caudales se ha usado la misma distribución de tres capas que en el apartado anterior, pero con la diferencia del caudal, el cual ha sido de 36,14 mL/min en este caso.

3.3.2.10 Experimento 10

Algodón

Velocidad de la bomba: 8

El siguiente experimento lo llevaremos a cabo para comprobar que el algodón utilizado durante los experimentos del hierro granulado y en polvo no produce reacción alguna en la descomposición del 2,4-DCP. En todo caso, suponemos que se puede producir un poco de adsorción.

Para ello usaremos una velocidad de bomba 8, ya que es la que nos ha proporcionado mejores resultados en los experimentos anteriores, pudiendo comprobar de una forma mejor si hay variación o no en la descomposición de nuestro reactivo.

3.3.2.11 Experimento 11

1 gramo de lana de hierro

Velocidad de la bomba: 8

Debido a los resultados obtenidos en los experimentos anteriores, se ha decidido repetir aquel que presenta una mejor reducción, el cual se trata del uso de lana de hierro a una velocidad de caudal 8 (69,77 mL/min). También se ha repetido debido a que al ser el primer experimento llevado a cabo no se siguieron las condiciones de pH correctas, sino que este se dejaba subir hasta la hora de coger la muestra, momento en el que sí que se volvía a bajar a pH 3, y que tampoco se dejó reposar durante unos minutos al principio, pudiendo variar la solubilidad del 2,4-DCP.

En cuanto al seguimiento del pH, se usará el mismo procedimiento seguido durante todos los experimentos, manteniéndolo a un valor de 3 constantemente.

3.3.2.12 Experimento 12

1 gramo de lana de hierro

Velocidad de la bomba: 8

En este caso se ha probado el uso de sulfito para prevenir las posibles reacciones de oxidación sobre el contaminante a tratar del medio. De este modo se asegura que las reacciones de oxidación se enfocarán en el sulfito y los clorofenoles solo se reducirán.

Las cantidades utilizadas para la prueba serán las mismas que en el experimento anterior (250 mL de 2,4-DCP 10 mg/L, 1 gramo de lana de hierro y una velocidad de caudal 8, 69,77 mL/min, junto con una concentración de sulfito de 40 mg/L.

3.3.3 Estudio de la fluorescencia

Una vez realizados los experimentos y observados los resultados obtenidos mediante el HPLC, se observa que no se forma fenol durante el proceso o que su formación es muy pequeña. Por otra parte, se encuentra una gran cantidad de formación de intermedios. Para poder descubrir cuales son estos intermedios se llevará a cabo el estudio de la técnica analítica de matrices y fluorimetría.

Para llevar a cabo el estudio de la fluorescencia, se seguirán los patrones anteriormente obtenidos en el artículo 'Catalysis Today'^[22][22] con los que se pueden comparar las matrices del diclorofenol, clorofenol y fenol.

3.4 Experimentos realizados en agua del grifo

Una vez realizados los experimentos en agua destilada como medio de disolución del 2,4-DCP, se repetirán en agua del grifo todos aquellos respectivos al uso de la lana de hierro. Esto es debido a que, de los tres tipos de hierro estudiados, ha sido comprobado como el más efectivo.

Los primeros experimentos fueron llevados a cabo en agua destilada para intentar estudiar el mecanismo de reducción de manera centrada, ya que esta agua no presenta minerales, sales, iones, etc. los cuales puedan intervenir o interferir en dicho mecanismo. No obstante, los casos de contaminación a tratar se encontrarán en aguas residuales y naturales, por lo tanto, se debe estudiar el proceso de eliminación del 2,4-DCP en dichas aguas o lo más parecidas posible, como es el caso del agua del grifo. A continuación, se muestra una tabla con la composición del agua referente a Alcoy.

pH	7,8	Cl⁻ (mg/L)	26,8
Conductividad (μS/cm)	493	NO₃⁻ (mg/L)	2,63
CaCO₃ (mg/L)	147	SO₄⁻ (mg/L)	28,1
Cloro libre (mg/L)	1,15	Na⁺ (mg/L)	18,7

Tabla 7. Composición y características del agua del grifo.

En cuanto a las condiciones de los experimentos, estas serán las mismas que con el agua destilada, la única diferencia será el medio de disolución ya nombrado. Por lo tanto, los experimentos serán llevados a pH 3, con un volumen de 250 mL, durante una duración de 2 horas y los caudales usados serán los respectivos a las velocidades de bomba 1, 5 y 8.

Por otra parte, la recogida de muestras para el HPLC será la misma, una muestra inicial junto con otras 8 muestras, una cada 15 minutos. También en el caso del estudio de la presencia de hierro se seguirá recogiendo una muestra de 4 mL al final de cada experimento. No obstante, las muestras obtenidas para llevar a cabo la fluorimetría aumentarán, ya que se recogerán 2 muestras de 4 mL al transcurrir 1 hora de experimento y otras 2 al transcurrir las 2 horas después de cada experimento. Posteriormente, en el apartado de resultados, se comentará el propósito de este cambio.

3.4.1 Tabla resumen

En el siguiente apartado se mostrará una tabla resumen de todas las condiciones usadas para cada experimento realizado en agua del grifo:

Experimento	Reactivos	Masa (gr)	Caudal (mL/min)	pH	Volumen (mL)	Tiempo (min)
13	Lana Fe	1	69,77	3	250	120
14	Lana Fe	1	19,42	3	250	120
15	Lana Fe	1	36,14	3	250	120

16	Lana Fe	1	69,77	3	250	120
	Sulfito	0,01				

Tabla 8. Tabla resumen de los experimentos realizados en agua del grifo.

3.4.2 Descripción de los experimentos

3.4.2.1 Experimento 13

1 gramo de lana de hierro

Velocidad de la bomba: 8

En primer lugar, se ha llevado cabo el estudio de la reducción del 2,4-DCP a caudal de 69,77 mL/min. El pH ha sido establecido a un valor de 3 y controlado todo el tiempo como en todos los experimentos realizados con agua destilada. Una vez recogidas todas las muestras, han sido cuantificadas a excepción de las muestras de fluorimetría. Se ha decidido conservarlas en la nevera hasta que estén las de todos los experimentos para poder tratadas y observadas del mismo modo y a la vez.

3.4.2.2 Experimento 14

1 gramo de lana de hierro

Velocidad de la bomba: 1

Una vez realizada la prueba a mayor caudal, se ha realizado aquella correspondiente al caudal más bajo, el cual es de 19,42 mL/min. Como en el caso anterior, las muestras tomadas para la fluorimetría han sido conservadas en la nevera.

3.4.2.3 Experimento 15

1 gramo de lana de hierro

Velocidad de la bomba: 5

Dentro de los experimentos básicos, donde solo se encuentra 2,4-DCP como reactivo añadido a la disolución, se ha realizado este último a caudal de 36,14 mL/min. Una vez finalizado, las muestras fluorimétricas han sido depositadas en la nevera con las demás.

3.4.2.4 Experimento 16

1 gramo de lana de hierro

Velocidad de la bomba: 8

A continuación, se ha llevado a cabo el experimento de la disolución junto con la adición de sulfito, con una concentración de 40 mg/L. Todas las condiciones han sido respetadas y las muestras han sido recogidas y, en el caso de las referentes a la fluorimetría, guardadas en la nevera como se ha hecho en los casos anteriores.

3.5 Experimentos realizados con adición de cobre

Una vez finalizados los experimentos relativos al proceso base de estudio de la eliminación del 2,4-DCP, surgió una idea la cual tenía un carácter interesante para estudiar el proceso de reducción y el efecto de posibles contaminantes secundarios presentes en las aguas residuales. Cabe destacar que estos experimentos no tendrán importancia respecto a los cálculos posteriores de diseño de planta ni de su viabilidad, pero se mostró como un estudio curioso y complementario el cual podía mejorar el conocimiento sobre el proceso que se lleva a cabo. Por otra parte, también se establece de este un camino a seguir de posibles distintas aplicaciones en el caso de que los resultados obtenidos fueran viable.

En muchas industrias, generalmente del metalizado, es normal encontrar cobre disuelto en el agua residual. Es conocido que el hierro también actúa como reductor del cobre de manera directa, por lo tanto, se observará si esta reducción junto con la del 2,4-DCP compiten entre sí o si, por otra parte, se consigue reducir el 2,4-DCP de la misma manera que en los casos anteriores reduciendo, también a la vez, el cobre. Por otra parte, este efecto de reducción del cobre también producirá un aumento en la formación de hidrógeno en el medio, observando de este modo si este ayudará a llevar a cabo el proceso o, por otra parte, si no presentará cambios significativos en este.

Los experimentos que se llevarán a cabo constarán de los mismos experimentos utilizados en los casos anteriores, respetando todas las condiciones y probando los tres caudales utilizados hasta el momento. La concentración de cobre que se añadirá a la muestra será de 5 mg/L, la mitad que de 2,4-DCP. Primero serán realizados en agua destilada para eliminar la intervención de posibles elementos secundarios, además de repetir el experimento que presente mejores valores de reducción con una concentración 10 veces mayor de cobre a la utilizada hasta el momento para comprobar que los cambios producidos en los resultados son justamente debidos a la adición de este. Posteriormente, los experimentos a caudal variable con 5 mg/L de cobre serán repetidos en agua del grifo para observar su comportamiento en los que sería una disolución más semejante a la respectiva de las aguas residuales.

3.5.1 Tabla resumen de los experimentos realizados en agua destilada

A continuación, se mostrará una tabla resumen de las condiciones usadas en todos los experimentos realizados en agua destilada junto con la adición de cobre:

Experimento	Reactivos	Masa (gr)	Caudal (mL/min)	pH	Volumen (mL)	Tiempo (min)
17	Lana Fe Cobre	1 $1,25 \cdot 10^{-3}$	69,77	3	250	120
18	Lana Fe Cobre	1 $1,25 \cdot 10^{-3}$	19,42	3	250	120
19	Lana Fe Cobre	1 $1,25 \cdot 10^{-3}$	36,14	3	250	120
20	Lana Fe Cobre	1 0,0125	69,77	3	250	120

Tabla 9. Tabla resumen de los experimentos realizados con cobre en agua destilada.

3.5.2 Descripción de los experimentos

3.5.2.1 Experimento 17

1 gramo de lana de hierro

Velocidad de la bomba: 8

En el siguiente experimento se ha tratado de observar que pasaría si el agua residual tuviera cobre. Se sabe que el cobre será reducido al igual que el 2,4-DCP debido al hierro, por lo tanto, se tratará de observar si este es reducido a la vez que el diclorofenol sin afectar su reacción o si, por otro lado, la reducción de cobre compite con la de 2,4-DCP y hace que esta se reduzca.

Para ello se incorporará una concentración de 5 mg/L de cobre mediante la adición de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Debido a que los 5 mg/L deben ser de cobre puro, se deberá obtener la cantidad de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ necesario. Para ello se usarán las masas molares de cada compuesto:

$$5 \cdot 10^{-3} \text{ gCu} \cdot \frac{249,68 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{63,54 \text{ g Cu}} = 19,6 \cdot 10^{-3} \text{ g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \quad (12)$$

Por lo tanto, para obtener una concentración de 5 mg/L de Cu será necesaria la adición de 19,6 mg de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a la preparación de un litro de disolución de 10 mg/L de 2,4-DCP.

Como en los casos anteriores, el pH será reducido y mantenido a 3 durante todo el experimento y se usará una velocidad de caudal 8 (69,77 mL/min).

3.5.2.2 Experimento 18

1 gramo de lana de hierro

Velocidad de la bomba: 1

Debido a que no se sabe cómo afectará el caudal a la presencia del cobre, se procederá a efectuar la prueba con los 3 caudales usados hasta el momento. En este caso se estudiará la reducción producida con el caudal más lento, el 1 (19,42 mL/min). Todas las demás condiciones serán mantenidas igual que en el caso anterior.

3.5.2.3 Experimento 19

1 gramo de lana de hierro

Velocidad de la bomba: 5

Por último, se llevó a cabo el estudio del efecto de la adición de 5 mg/L de cobre mediante el caudal intermedio 5 (36,14 mL/min). De este modo, quedaría abarcado el estudio de esta nueva disolución sobre los tres caudales establecidos. Las condiciones usadas han sido las mismas a los casos anteriores.

3.5.2.4 Experimento 20

1 gramo de lana de hierro

Velocidad de la bomba: 8

Una vez realizados los experimentos con la adición de cobre, se volverá a repetir aquel que presenta una mayor reducción pero con una concentración 10 veces mayor que la anterior, de 50 mg/L de cobre. Esto se hará para comprobar que el efecto del cobre observado en los experimentos anteriores es debido a este. De este modo, si la adición de este es mucho mayor, el efecto que tiene sobre el 2,4-DCP se podrá observar de manera más pronunciada.

3.5.3 Tabla resumen de los experimentos realizados en agua del grifo

A continuación, se presentarán las condiciones usadas en los experimentos realizados en agua del grifo junto con la adición de cobre:

Experimento	Reactivos	Masa (gr)	Caudal (mL/min)	pH	Volumen (mL)	Tiempo (min)
21	Lana Fe	1	69,77	3	250	120
	Cobre	$1,25 \cdot 10^{-3}$				
22	Lana Fe	1	19,42	3	250	120
	Cobre	$1,25 \cdot 10^{-3}$				
23	Lana Fe	1	36,14	3	250	120
	Cobre	$1,25 \cdot 10^{-3}$				

Tabla 10. Tabla resumen de los experimentos realizados con cobre en agua del grifo.

3.5.4 Descripción de los experimentos

3.5.4.1 Experimento 21

1 gramo de lana de hierro

Velocidad de la bomba: 8

Una vez realizado el experimento con sulfito, se ha llevado a cabo el experimento con adición de cobre. Este, como en el caso del agua destilada, será agregado con una concentración 5 mg/L y en formato de sulfato de cobre pentahidratado, por lo tanto, se tendrá que agregar la masa obtenida en el caso anterior, 19,6 mg, para la preparación de un litro que contenga 10 mg/L de 2,4-DCP y los 5 mg/L de cobre puro.

Las condiciones utilizadas han sido las mismas que en todos los casos y el caudal de 69,77 mL/min. Por otra parte, las muestras recogidas también han sido conservadas de la misma manera.

3.5.4.2 Experimento 22

1 gramo de lana de hierro

Velocidad de la bomba: 1

En este caso, el experimento llevado a cabo ha sido el mismo que el anterior pero con la diferencia del caudal utilizado, el cual es el más bajo que nos permite la bomba peristáltica, y que presenta un valor de 19,42 mL/min.

3.5.4.3 Experimento 23

1 gramo de lana de hierro

Velocidad de la bomba: 5

Para finalizar esta serie de experimentos en agua del grifo como medio de disolución, se ha estudiado el comportamiento de la disolución de 2,4-DCP con cobre a un caudal de 36,14 mL/min. El pH ha sido controlado correctamente, así como las muestras han sido recogidas y almacenadas.

4. Resultados obtenidos

En el siguiente apartado se mostrarán los datos obtenidos en los experimentos realizados. En estos se aparecerá la eliminación de 2,4-DCP en porcentaje, así como las cinéticas y fluorimetrías obtenidas.

La presentación de los resultados se dividirá en cuatro partes: primero dependiendo su medio de disolución, posteriormente se presentarán aquellos respectivos a los experimentos adicionales con cobre y por último se estudiarán las distintas fluorimetrías obtenidas.

4.1 Experimentos realizados en agua destilada

En el primer caso se comentarán los datos respectivos a los experimentos realizados en agua destilada como disolvente. Primero se presentarán los datos de degradación y posteriormente las cinéticas obtenidas.

4.1.1 Comparación para cada tipo de hierro a diferente caudal

Una vez realizados los experimentos y obtenidos los datos de concentración de 2,4-DCP para cada tiempo, se ha comparado cada tipo de hierro utilizado por separado, agrupados junto con las variaciones de caudal en cada caso, para observar si este presenta cambios apreciables dependiendo de la velocidad usada en cada caso. De este modo se apreciará si en esta reacción es más beneficioso que la disolución pase muchas veces por el reactor que contiene el hierro con un tiempo de contacto bajo o si, por lo contrario, es mejor que pase menos veces manteniendo un tiempo de interacción mayor del fluido con el hierro.

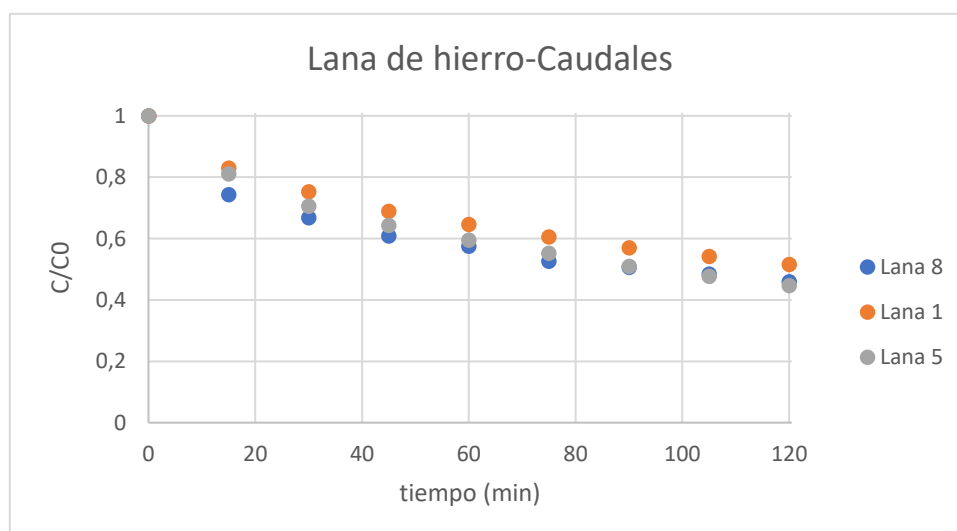


Figura 20. Reducción de 2,4-DCP con lana de hierro a diferentes caudales.

En este primer caso se presenta la lana de hierro. Se puede observar como los valores finales de reducción del caudal de 69,77 mL/min (8) y el de 36,14 mL/min (5) se acaban igualando, con un 55% de eliminación, pero si se encuentra una mayor diferencia entre el caudal más bajo y estos dos, el cual presenta una eliminación del 48%. De este modo se observa que a caudales altos el proceso reduce más 2,4-DCP en la misma cantidad de tiempo.

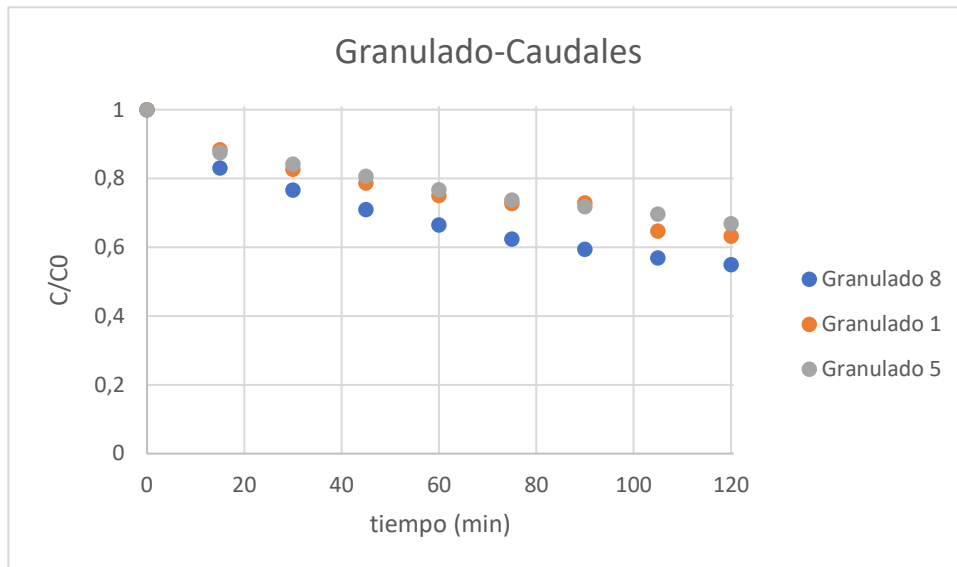


Figura 21. Reducción de 2,4-DCP con limaduras de hierro a diferentes caudales.

En el caso siguiente se observan los datos referentes al uso de las limaduras de hierro. La mayor eliminación de diclorofenol, la cual es de un 45%, se observa después del uso del caudal más alto, con un casi 10% de mejora respecto a la segunda mayor eliminación, la cual corresponde al caudal más bajo. En este caso, el uso del caudal también es mejor a velocidades altas, pero a velocidad baja o media se obtendrían casi los mismos valores de reducción al tiempo de dos horas, a diferencia del caso anterior.

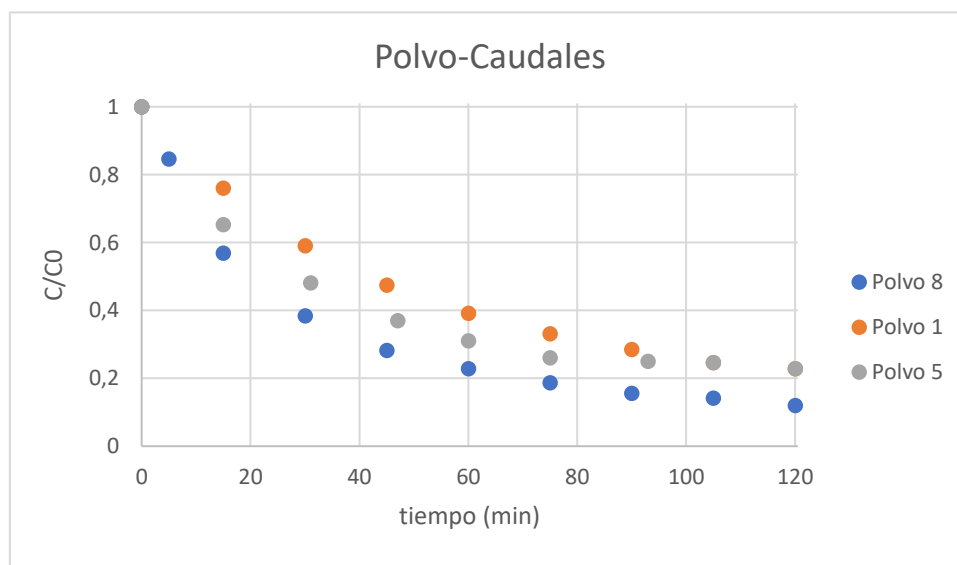


Figura 22. Reducción de 2,4-DCP con hierro en polvo a diferentes caudales.

Por último, se encuentra el uso de hierro en polvo como agente reductor. Los datos obtenidos son muy diferenciados a los anteriores respecto a las cantidades supuestamente eliminadas de 2,4-DCP. En este caso, se observa hasta un 88% de eliminación en el caso del uso del caudal más alto. Por otra parte, el uso del caudal medio o del más bajo presentan un valor de eliminación casi idéntico, el cual es de un 78%.

En general, a mayor caudal la reducción mejora notablemente en los procesos. Principalmente se cree que este efecto es debido a la transferencia de materia ocurrida en el reactor. A mayor caudal y, por lo tanto, mayor flujo, se facilita el aporte de contaminante sobre la lana de hierro, arrastrando también de este modo el 2,4-DCP que ya ha reaccionado y renovándolo para ser tratado.

4.1.2 Experimento de comprobación del algodón

Debido a que en el caso del uso de hierro en polvo y limaduras de hierro ha sido necesario el uso de algodón para evitar que estos materiales no se escaparán del reactor, se ha tenido que estudiar el posible efecto del algodón sobre el 2,4-DCP. Los resultados obtenidos han sido los siguientes:

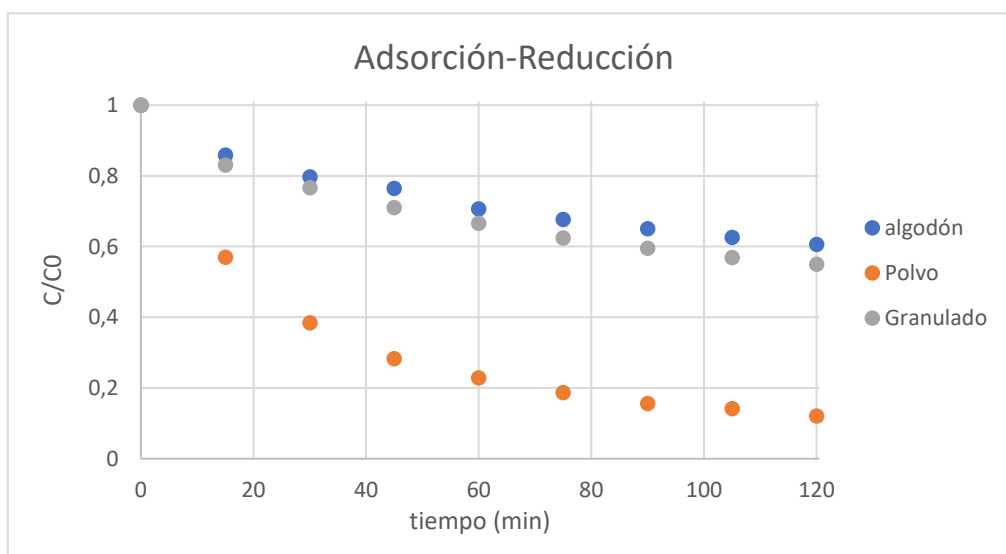


Figura 23. Comparación de la reducción de 2,4-DCP con hierro granulado y hierro en polvo junto con la adsorción del algodón.

Mediante los resultados obtenidos con el uso exclusivo de algodón, se observa que este presenta una adsorción durante todas las fases del experimento. Estos valores muestran un cambio en la perspectiva del uso del hierro en polvo y granulado ya que afecta a los experimentos, siendo en este primero muy significativo. Como se puede observar en la gráfica anterior, el hierro granulado actúa muy poco en la reducción del 2,4-DCP, siendo casi toda la disminución de su concentración adsorción del algodón. Esto es debido a que los granos de

hierro presentan muy poca superficie de contacto debido a su tamaño, reduciendo así la reacción producida.

Por parte del hierro en polvo, este presenta un buen valor de reducción a pesar de la adsorción del algodón ya que sí que tiene mucha superficie de contacto gracias a su tamaño de partícula pequeña, siendo este proceso mucho mayor que en el caso del granulado. De este modo, se puede descartar el uso de hierro granulado como fuente de hierro debido a su baja intervención.

4.1.3 Elección del tipo de hierro

Para poder comparar las gráficas de lana de hierro y hierro en polvo, se han eliminado los valores de la adsorción del algodón y se observan solo los valores debidos a la reacción química.

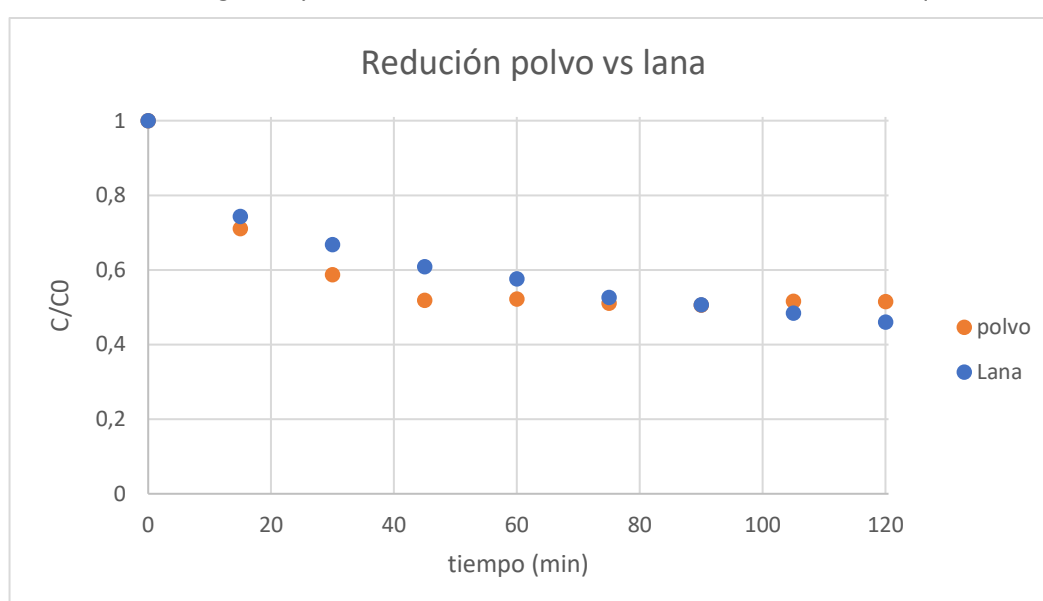


Figura 24. Comparación de reducción de 2,4-DCP con lana de hierro y hierro en polvo.

Como se puede ver en la representación, los dos ofrecen unos datos de eliminación parecidos, siendo un poco mejor los respectivos a la lana. Esta nos elimina un 54% de concentración de 2,4-DCP respecto al casi 49% que elimina el polvo. A pesar de que el hierro en polvo presenta mayor superficie de contacto y sus valores de reducción deberían de ser superiores, se deduce que esto no es así a causa de la compactación que sufre durante el experimento, lo que hace que esta superficie disminuya considerablemente y además dificulte el paso de la disolución, siendo un problema cuando se trabaja con valores de caudal más altos ya que se puede producir desbordamientos por lo parte superior del reactor.

De este modo, debido a que la lana de hierro muestra unos mejores valores de reducción de 2,4-DCP, junto con que esta es mucho más fácil de manejar sin elementos secundarios, ya que el hierro en polvo necesita el uso de algodón para que este no se salga del reactor, y que no sufre compactación ni dificulta el paso de la disolución en el reactor, el material seleccionado

para llevar a cabo el estudio más profundo del proceso, así como su desarrollo, ha sido la lana de hierro.

4.1.4 Efecto de la adición de sulfito

A continuación, se presentará el efecto producido por la adición de sulfito al medio. Esta adición ha sido llevada a cabo evitar que se pudiera producir cualquier tipo de reacción de oxidación y que tanto el 2,4-diclorofenol como sus productos solo se pudieran reducir.

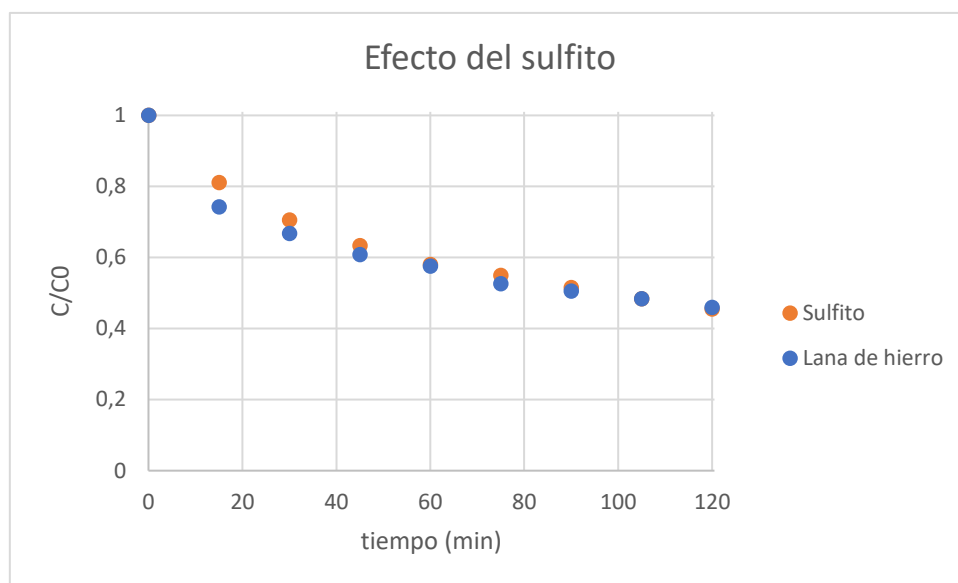


Figura 25. Observación del efecto del sulfito sobre la reducción del 2,4-DCP en agua destilada.

Como se puede observar en la gráfica, el efecto que tiene la adición de sulfito al medio de disolución es prácticamente nulo. No obstante, estos datos sirven para observar que en esta no se producen reacciones de oxidación en el 2,4-DCP o en sus posteriores compuestos, solo se lleva a cabo una reducción, por lo que el sulfito no presenta efecto alguno. También cabe destacar que en este caso se está trabajando con agua destilada como disolvente, lo cual provoca que no se produzcan interacciones ni reacciones con distintos compuestos que sí que podrían encontrarse en las aguas residuales.

4.1.5 Cinéticas

Una vez observados los resultados obtenidos de eliminación de 2,4-DCP del medio, también se estudiará la cinética de los experimentos. Este hecho sirve para observar las velocidades con las que se llevan a cabo las reacciones y corroborar los datos obtenidos anteriormente ya que, a mayor cinética, la reacción se produce de manera más rápida y, para la misma cantidad de tiempo, la cantidad de 2,4-DCP deberá ser mayor de manera directa. De este modo se supone que la reacción presenta una cinética de pseudoprimer orden:

$$\frac{dc}{dt} = k * C \quad (13)$$

Donde:

C = concentración del 2,4-DCP (mg/L)

t = tiempo (min)

k = constante cinética de la reacción

Si se lleva a cabo la derivada se obtiene que:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k * t + Cte \quad (14)$$

Siendo:

C₀ = concentración inicial de 2,4-DCP

Cte = constante de la derivada

El signo negativo es debido a que representa la desaparición de 2,4-DCP. De este modo, si se representa el logaritmo neperiano de C/C₀ respecto al tiempo y se busca una representación lineal, se puede obtener el valor de las constantes k. Unos ejemplos de este procedimiento son:

-Obtención de la constante k en el experimento mediante el uso de polvo de hierro a caudal 1.

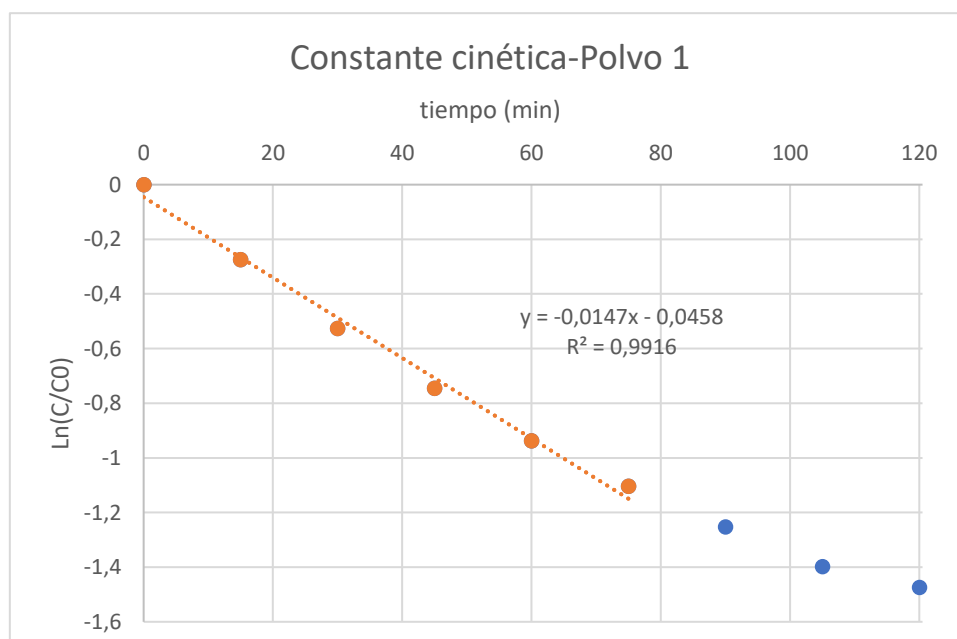


Figura 26. Constante cinética para el hierro en polvo a caudal 1.

-Obtención de la constante k en el experimento mediante el uso de lana de hierro a caudal 5.

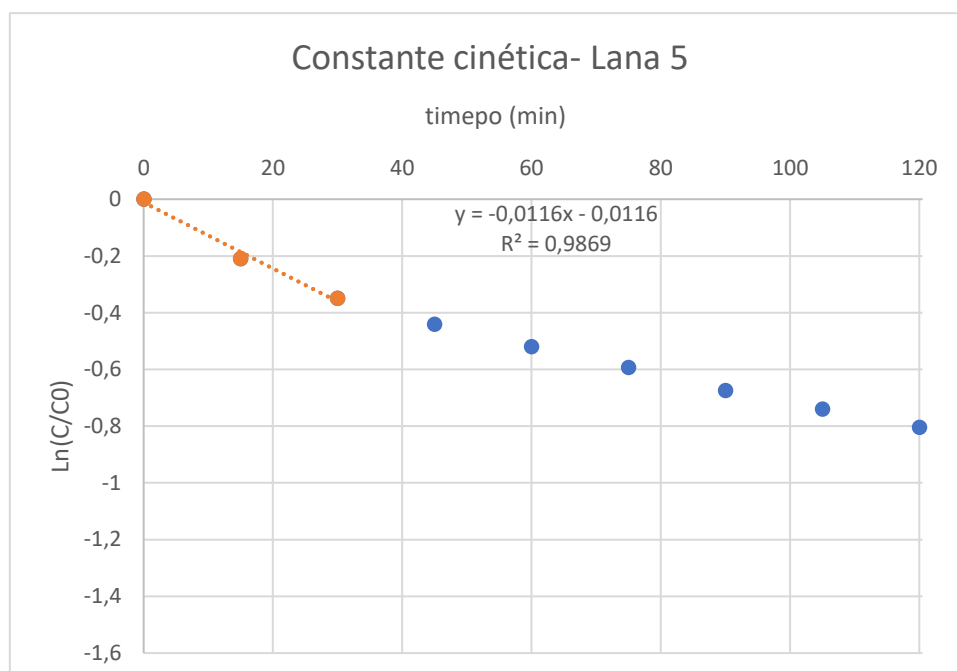


Figura 27. Constante cinética para la lana de hierro a caudal 5.

De este modo, solo se tendrán en cuenta los primeros datos donde se pueda obtener una representación lineal de la ecuación (14). El hecho de que la cinética de la reacción mengüe a medida que pasa el tiempo es debido a varios factores. Por una parte, se encuentra que al principio del experimento solo se cuenta con 2,4-DCP para ser reducido. A medida que avanza el tiempo, empiezan a aparecer subproductos los cuales también se reducen, interfiriendo de este modo en la reacción del 2,4-DCP. Por otra parte, aparece el hecho de que la cantidad de hierro inicial se va consumiendo durante la reacción redox, por lo tanto, cada vez hay menos cantidad de reductor para interaccionar.

De este modo, mediante la aplicación de dicha ecuación, en todos los resultados obtenidos, se puede deducir la constante k de cada uno representando C/C0 respecto al tiempo. Así, se obtienen los siguientes valores de constantes cinéticas (min^{-1}):

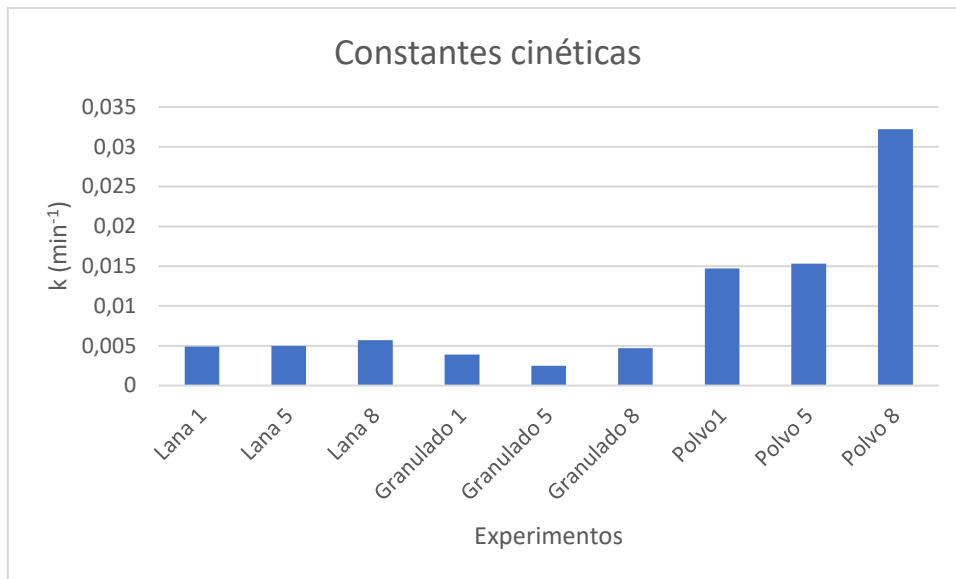


Figura 28. Valores de las constantes cinéticas de los experimentos realizados en agua destilada.

Como se puede observar de manera general en todos los casos, a mayor caudal, la constante cinética aumenta. Esto concuerda con los resultados experimentales de eliminación de 2,4-DCP ya que, generalmente, el uso de caudales más elevados presentaba valores de eliminación más altos. Por lo tanto, de esta manera se demuestra que los resultados adquiridos cuanto a concentración final obtenida son lógicos, ya que la reacción se produce más rápido y de este modo se consume más 2,4-DCP para un mismo tiempo de experimento a medida que la velocidad del caudal aumenta.

Por otra parte, los resultados también concuerdan con la reducción de 2,4-DCP dependiendo del tipo de hierro utilizado. Cabe destacar que en este caso no se ha tenido en cuenta el efecto del algodón en los casos del hierro granulado y en polvo para poder comparar los datos cinéticos con los datos de eliminación final de 2,4-DCP de todos los experimentos realizados al inicio. De este modo, se observa como los experimentos que presentan mayor cinética concuerdan con aquellos que presentan mayores valores de reducción de 2,4-DCP, es decir, los respectivos al polvo. Por otra parte, los experimentos respectivos a la lana de hierro y al hierro granulado presentan unos valores similares, siendo la lana de hierro un poco mejor igual que en el caso de los valores finales de eliminación.

Por lo tanto, para poder comparar de manera definitiva, las cinéticas han sido representadas sin tener en cuenta la adsorción producida por el algodón en el uso del hierro granulado y en polvo. Es por esto por lo que el hierro en polvo presenta unos valores de constante cinética tan elevadas, de hasta casi 7 veces mayores que las de la lana de hierro, el cual ha sido el material elegido como aquel que presenta mejores valores de eliminación de 2,4-DCP. Si se tiene en cuenta la adsorción, las constantes cinéticas de estos casos varían de manera considerable. Para observarlo y compararlo bien se representan los valores obtenidos a caudal 8:

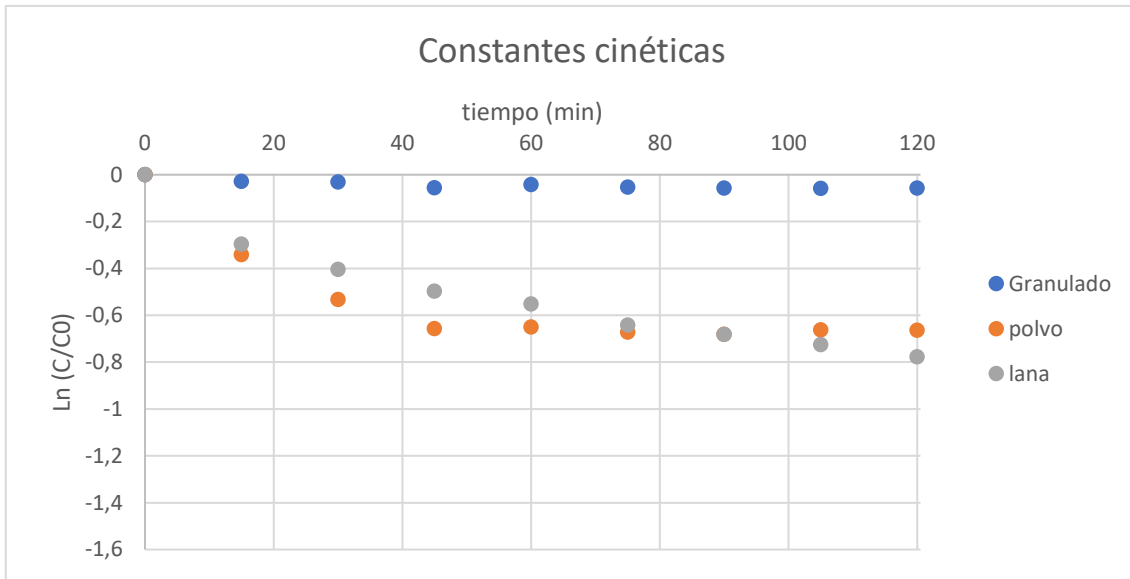


Figura 29. Cinéticas teniendo en cuenta la adsorción del algodón.

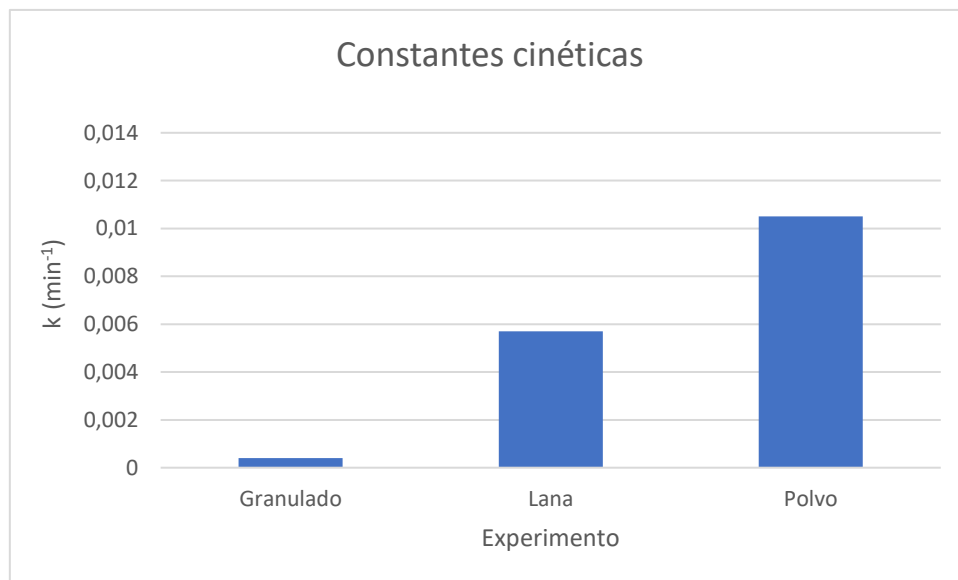


Figura 30. Valores de las constantes cinéticas a caudal 8 en agua destilada.

De este modo se observa que la constante cinética del hierro granulado es muy pequeña, casi despreciable con la de los otros dos casos. Por parte del polvo, la cual era muy superior a la de la lana de hierro, al tener en cuenta la adsorción del algodón esta es un poco superior durante los

primeros 45 minutos de ensayo, pero acaba parándose la reacción, perdiendo de este modo un gran tiempo del utilizado en el experimento sin realizar ningún tipo de reacción, mientras que la de la lana de hierro sigue con su valor y sigue reduciendo el 2,4-DCP para terminar con un valor de eliminación de este superior al del uso del hierro en polvo como se ha observado en la Figura 24.

Este efecto es debido principalmente a la compactación y apelmazamiento que sufre el hierro en polvo durante el experimento. A medida que pasa el tiempo y el caudal cae encima de él, este ejerce una presión que provoca que el hierro en polvo reduzca de manera drástica su superficie de contacto, menguando de este modo la cinética de la reacción debido al no poder reaccionar con la disolución.

Por otra parte, encontramos también el efecto que produciría la adición de sulfito al medio. Según los resultados de reducción de 2,4-DCP, el valor final de esta era prácticamente igual en los dos casos, por lo tanto, las constantes cinéticas deberían de ser muy similares ya que tanto la curva de degradación como el valor final eran semejantes.

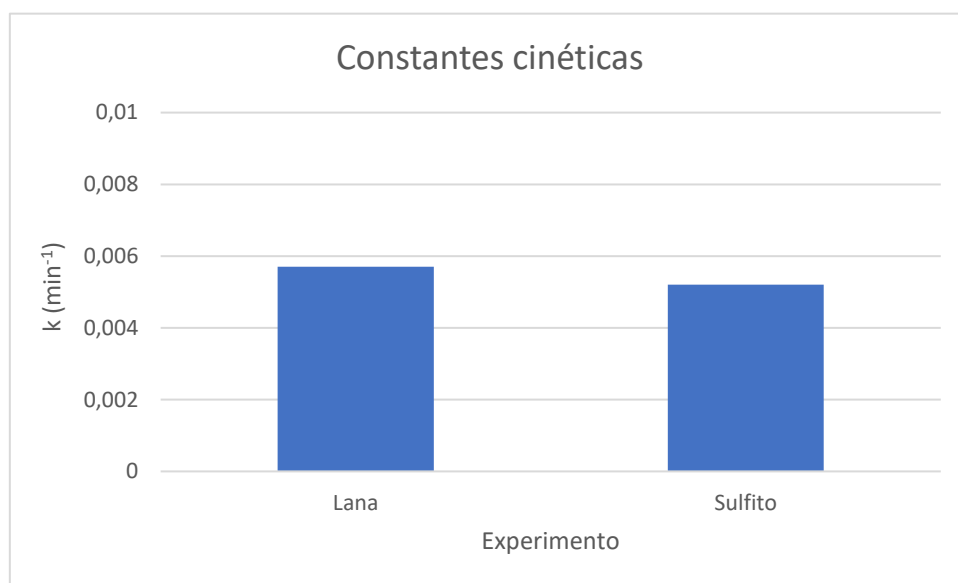


Figura 31. Comparación de las constantes cinéticas sin adición de sulfito o con ella en agua destilada.

Como se observa en la figura X, las suposiciones anteriores eran correctas ya que los valores de la constante cinética de reducción del 2,4-DCP son prácticamente iguales para los dos casos. También se observa como el valor de la constante del experimento sin adición de sulfito es un poco mayor. Si se observa la Figura 25 se puede apreciar como al principio de la reacción el experimento que contiene sulfito presenta unos valores de reducción de 2,4-DCP un poco menores. Debido a que para obtener los valores cinéticos se observan principalmente los valores

iniciales como se ha comentado en el procedimiento de obtención de la constante, se explicaría esta pequeña diferencia de valor de k.

4.2 Experimentos realizados en agua del grifo

Una vez estudiados los datos referentes al agua destilada como medio disolvente, serán explicados aquellos respectivos al agua del grifo. Para ello se presentarán siguiendo el orden utilizado anteriormente.

4.2.1 Datos obtenidos

A continuación, se muestran todos los datos de eliminación de 2,4-DCP obtenidos en los diferentes experimentos realizados.

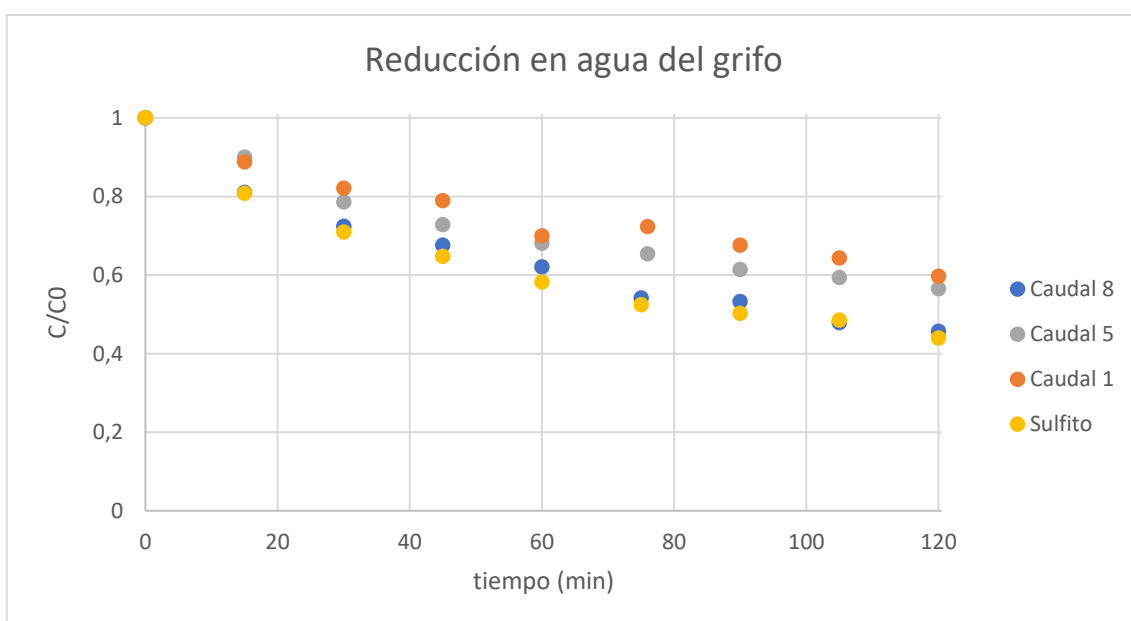


Figura 32. Reducción del 2,4-DCP en los diferentes experimentos realizados en agua del grifo.

Como se puede observar siguen una dinámica parecida a los datos con agua destilada. A mayor caudal los valores de eliminación de 2,4-DCP aumentan, demostrando de este modo que la reacción sigue el mismo mecanismo cinético tanto en agua destilada como del grifo. De este modo, se observa un máximo de eliminación de 2,4-DCP con el uso del caudal 8 (69,77 mL/min), con un valor similar se la haya añadido sulfito o no de alrededor de un 55% de reducción.

En cuanto a la adición de sulfito comentada, esta presenta unos valores casi idénticos a la realización del experimento sin su presencia como se acaba de especificar anteriormente, lo cual indica que no aparecen reacciones de oxidación en el medio que puedan afectar a la reducción del 2,4-DCP, pudiendo llevar a cabo dicho experimento sin tener en cuenta la aparición estos posibles fenómenos. De este modo no será necesario el uso de dicho reactivo para mejorar la

eliminación de diclorofenol, lo cual será un menor coste económico en cuanto a reactivos cuando se lleve a cabo el estudio económico del escalado industrial del proceso.

4.2.2 Comparación de los experimentos en agua destilada o agua del grifo

A continuación, se van a comparar los datos de reducción del 2,4-DCP obtenidos dependiendo del medio usado como disolvente el cual ha sido agua destilada en el primer caso de estudio y agua del grifo en el caso actual como ya se ha comentado durante todo el informe.

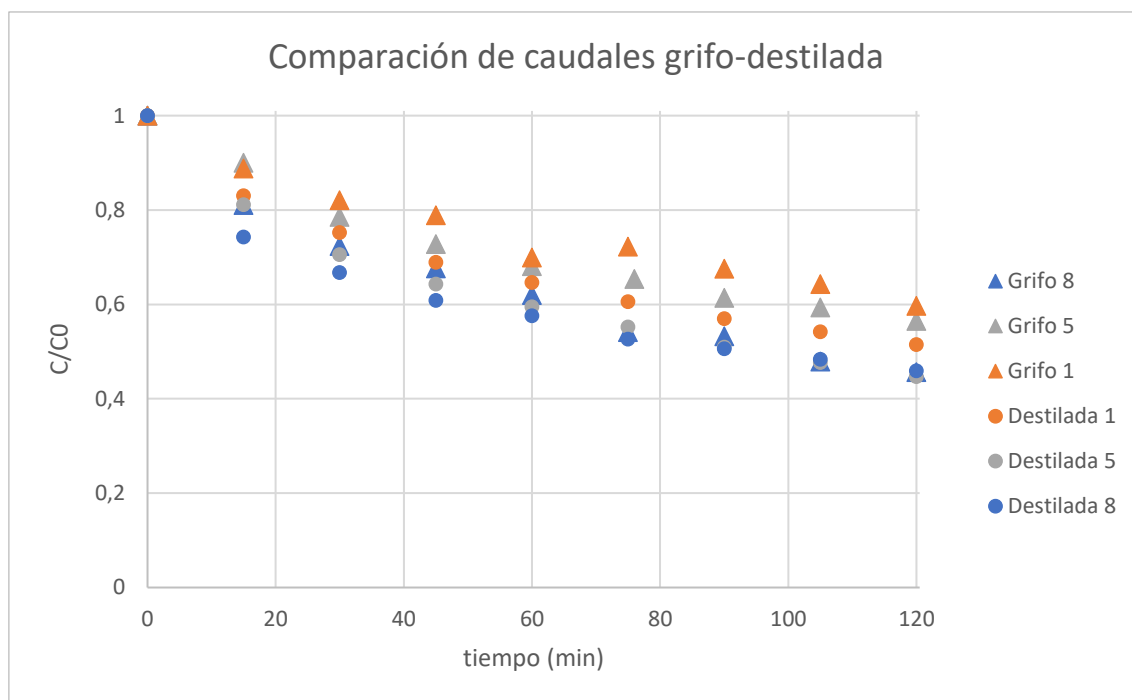


Figura 33. Comparación de la eliminación de 2,4-DCP en agua destilada o del grifo a diferentes caudales.

De este modo se estudia el comportamiento de la reducción del 2,4-DCP tanto en el agua destilada como en el agua del grifo, comparando los valores obtenidos a los caudales seguidos durante todos los experimentos. Como se puede observar, si se tiene un disolvente como es el agua destilada la eliminación del 2,4-DCP presenta unos valores más altos, con una diferencia de entre un 5 y un 10% sobre el total a caudales bajos. Esto puede ser debido en gran parte a la presencia de iones y sales en el agua del grifo, los cuales pueden llegar a intervenir en el proceso de reducción, menguando dicho valor o final.

No obstante, con el caudal más alto, los datos finales de reducción obtenidos son casi idénticos en agua destilada o del grifo. Estos resultados apoyan la teoría del efecto de que el efecto es causado por la transferencia de materia. A caudales bajos, la presencia de sales y iones del agua del grifo puede interferir más en la reacción ya que puede quedarse durante más tiempo en el reactor. Sin embargo, a caudal elevado el contaminante y los iones son arrastrados y el

contaminante es renovado continuamente, no dejando que estos interfieran en la reacción. De este modo, se obtiene un valor final de eliminación de 2,4-DCP de alrededor de un 54%.

4.2.3 Comparación del efecto del sulfito

A continuación, se presenta la comparación del uso de sulfito tanto en los experimentos realizados en agua del grifo como medio de disolución como en el uso de agua destilada.

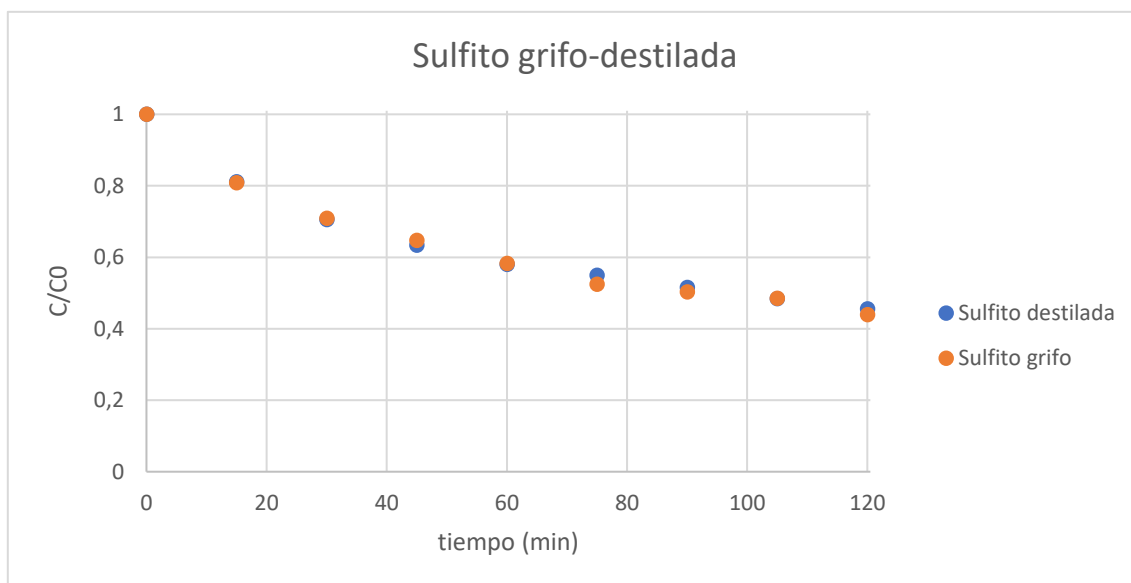


Figura 34. Comparación de la eliminación de 2,4-DCP en agua destilada o del grifo con la adición de sulfito.

Por otra parte, se encuentra que, en el caso de la adición de sulfito, los valores obtenidos son prácticamente iguales independientemente si el experimento se realiza en agua destilada o del grifo. Como ya se ha comentado anteriormente, el sulfito es el encargado de que todas las reacciones de oxidación intervengan sobre él, haciendo que no interfieran en el proceso, y se puede observar como en los dos medios actúa de la misma forma, obteniendo una eliminación del 56% de 2,4-DCP.

Como se ha comentado en el apartado anterior esto puede ser debido a que a caudal 8 interaccionan todas las moléculas de 2,4-DCP, por lo tanto, aunque haya interferencias o reacciones secundarios que reduzcan la eliminación de diclorofenol, estas serán tan bajas que no afectarán al caso de estudio y todo el 2,4-DCP será reducido. Por otra parte, también se puede deducir que sin reacciones de oxidación que puedan afectar al diclorofenol los valores de eliminación tanto en agua destilada como del grifo serán prácticamente los mismos, no afectando el medio disolvente a la reacción.

4.2.4 Cinéticas

A continuación, se mostrarán los valores obtenidos de las constantes cinéticas para los distintos experimentos realizados en agua del grifo. Para ello se han seguido los mismos procedimientos y se han usado las mismas ecuaciones que en el apartado 4.1.3. De este modo, se han obtenido los valores siguientes:



Figura 35. Valores de las constantes cinéticas de los experimentos realizados en agua del grifo.

Observando los datos de las constantes cinéticas se observan como siguen la misma tendencia que se ha observado en cuanto al porcentaje de eliminación de 2,4-DCP del medio. A medida que el caudal aumenta, las constantes también lo hacen. Sabiendo que la velocidad cinética supone que a mayor valor de k se obtiene mayor reducción para el mismo tiempo como ya se ha comentado anteriormente, estos resultados corroborarían el efecto que ejerce el caudal sobre el proceso.

Por otro lado, se observa el efecto del sulfito en términos cinéticos. Como se puede apreciar, el valor de la constante para el experimento con o sin sulfito, el cual se lleva a caudal 8 en los dos casos, es prácticamente igual. De este modo, se puede concluir que el sulfito no presenta un efecto notable en el proceso y que este se puede llevar a cabo de manera correcta sin su adición ya que no aparecerán procesos de oxidación que afecten a la reducción del 2,4-DCP.

Por último, se van a comparar todos los datos obtenidos para las todas reacciones llevadas a cabo con lana de hierro, tanto en agua destilada como en agua del grifo.



Figura 36. Comparación de las constantes cinéticas en los experimentos realizados en agua destilada o del grifo a caudal 8.

Como se puede apreciar en la figura X, las mayores diferencias se observan a caudales 1 y 5, donde las reacciones en agua destilada presentan unos valores de constante cinética superiores a aquellas realizadas en agua del grifo. La principal diferencia entre estos dos medios es la presencia de iones y de cloro en el medio en agua del grifo, compuestos los cuales no están presentes en el agua destilada. Debido a que se trabaja a caudal bajo, la disolución entra menos veces en contacto con el hierro, lo cual pueda ocasionar que durante el tiempo de reposo en el depósito se produzcan reacciones e interacciones secundarias por parte de estos compuestos que mermen la reacción principal de eliminación del 2,4-DCP.

No obstante, a caudal 8 se observa como los valores de k son casi similares en los dos casos. En este caso la disolución entra en contacto muchas más veces con el hierro, produciéndose la reacción un número mayor de veces y disminuyendo el tiempo que las moléculas de 2,4-DCP que se encuentran en el depósito están sin reaccionar. De este modo, las posibles reacciones secundarias tendrían un efecto menor, siendo prácticamente despreciables.

Finalmente, si se observa la Figura 33, se puede ver como los datos cinéticos concuerdan con los datos obtenidos de eliminación de 2,4-DCP, corroborando el efecto que ocurre en agua destilada o del grifo dependiendo del caudal utilizado para llevar a cabo el experimento.

4.3 Experimentos realizados con la adición de cobre

A continuación, se presentarán los datos obtenidos para los experimentos realizados con adición de cobre al medio. Como ya se ha comentado en el apartado experimental 3.5, estos experimentos fueron desarrollados ya que presentaban un carácter adicional e interesante en el presente trabajo de estudio, no obstante, no serán tenidos en cuenta para los cálculos respectivos al escalado de la planta piloto.

4.3.1 Adición de cobre en agua destilada

En primer lugar, una vez llevado a cabo el estudio de la reducción de 2,4-DCP en agua destilada se añadirá cobre a la disolución para hacer un nuevo estudio.

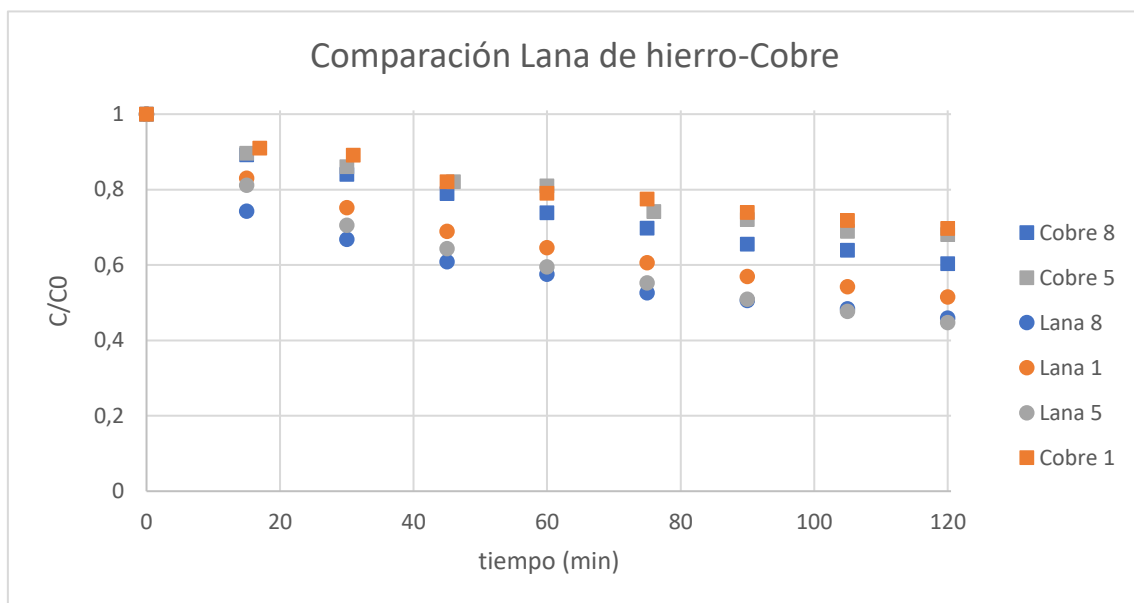


Figura 37. Comparación de los resultados de reducción de 2,4-DCP con adición o no de cobre en agua destilada.

Los datos presentes muestran un claro efecto del cobre sobre la reducción del 2,4-DCP. Como se puede observar, mediante la adición de cobre se produce una competencia. Es decir, el hierro, el cual es el agente reductor, en este caso reducirá a los dos reactivos, pero no de manera aditiva, sino que los dos se reducirán a la vez afectando la reducción del cobre a la del 2,4-DCP, haciendo que el diclorofenol se elimine más lentamente al tener que compartir los iones de hidrógeno con dicho cobre.

Como se puede apreciar de manera cuantificada, a caudal 1 el cobre se reduce en un 49% mientras que si se añade cobre a la disolución este solo se reduce un 30%, casi la mitad. El caso más característico sería aquel respectivo al caudal 8 ya que es el caudal que se ha elegido como el que mejor trabaja en la eliminación de 2,4-DCP en la reacción. En este caso. El diclorofenol se

reduce en un 55% mientras que si la disolución presenta cobre se reduce un 40%. Como se puede observar, el efecto que produce la presencia de cobre en el medio es significativo.

Para observar mejor si realmente el cobre tiene gran influencia en la diferencia de los valores de reducción o podrían afectar otros componentes, se estudiará una disolución con 10 veces más cantidad de cobre para asegurarse que es a causa de este.

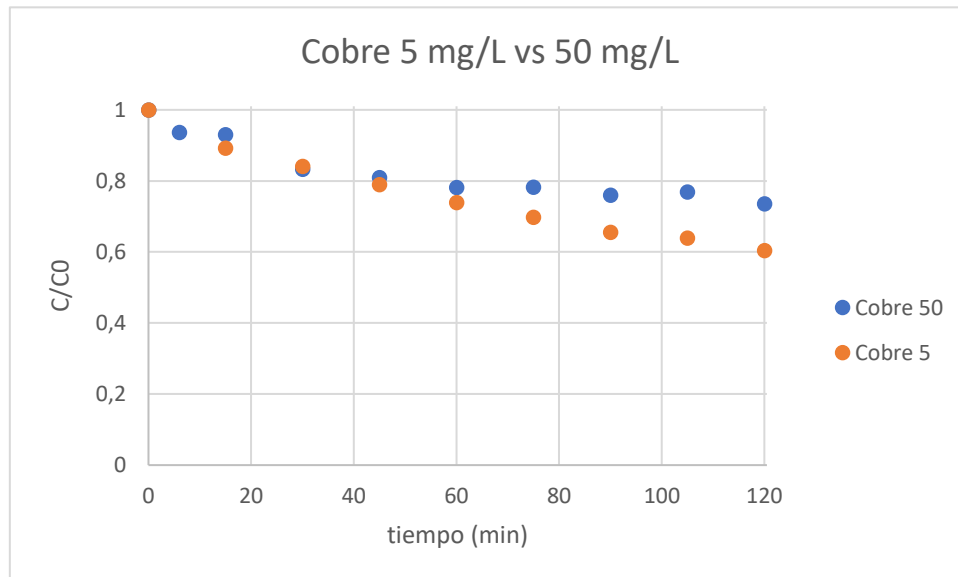


Figura 38. Reducción de 2,4-DCP con distintas concentraciones de cobre (5 mg/L i 50 mg/L).

De este modo se puede afirmar de manera definitiva que la reducción del cobre sí que hace competencia a la reducción del 2,4-DCP y que es la causa de estos valores menores de eliminación. Al añadir más cantidad de cobre, la reducción se centra aún más en este, menguando la del diclorofenol, la cual solo sería de un 25% si se encuentran 50 mg/L de cobre y de un 40% si presenta 5 mg/L, mucho menor que el 60% que se reduce si no aparece este.

4.3.2 Adición de cobre en agua del grifo

En este caso se estudiará el efecto que tiene el cobre sobre la reducción del 2,4-DCP pero en agua del grifo, la cual sí que es más semejante al agua residual. De este modo, se compararán los datos obtenidos con aquellos respectivos a la reducción llevada a cabo en agua del grifo sin cobre para poder observar de una manera mejor su efecto y las variaciones que provoca.

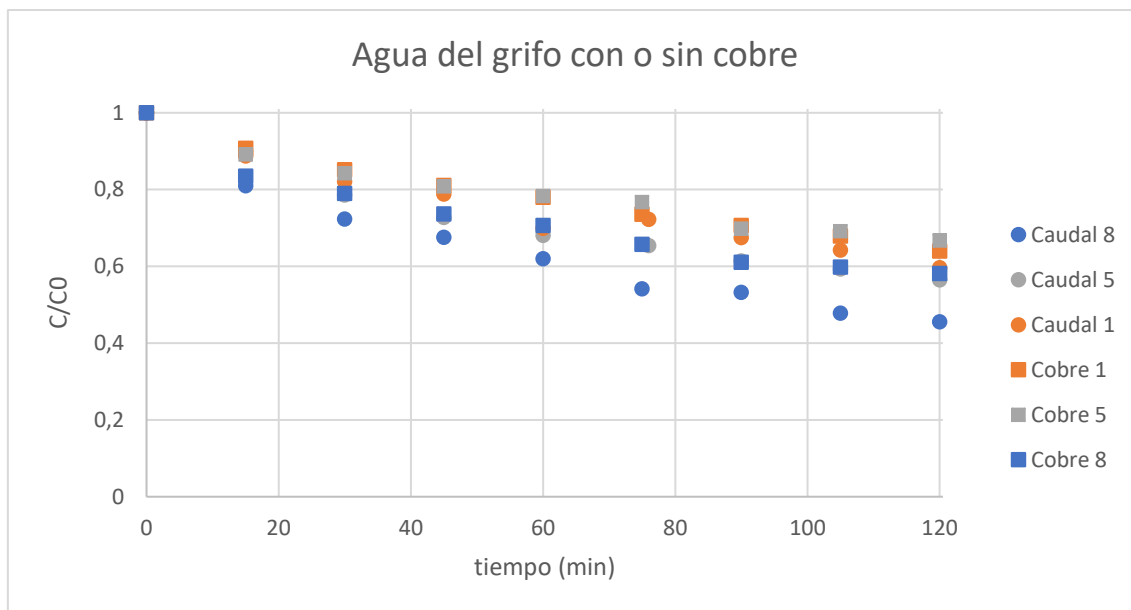


Figura 39. Comparación de los resultados de reducción de 2,4-DCP con adición o no de cobre en agua del grifo.

Como se puede apreciar, el efecto aparecido es igual al que ocurre en agua destilada. La adición de cobre al medio provoca que su reducción compita con la del 2,4-DCP, disminuyendo sus valores de eliminación respecto a los valores que se obtienen si este no está presente en el medio.

Como caso más significativo volvemos a encontrar aquel referente al caudal 8. En este caso se presenta una reducción del 55% si la disolución solo presenta diclorofenol. No obstante, si se añade el cobre, este valor se reduce hasta un 42%. Como se puede observar, este efectúa un efecto bastante significativo sobre la eliminación del 2,4-DCP.

Por lo tanto, se puede afirmar que no sería eficiente intentar una reducción conjunta de estos dos compuestos. Aunque los dos se reducen, estos lo hacen de una manera bastante menor a lo que lo hacen por separado ya que entre ellos compiten, reduciendo de esta manera las cinéticas de sus respectivas reacciones.

4.3.3 Comparación del efecto del cobre en agua destilada o del grifo

Para finalizar el estudio de los valores de eliminación de 2,4-DCP, se ha llevado a cabo una comparación del efecto del cobre en el agua destilada o del grifo.

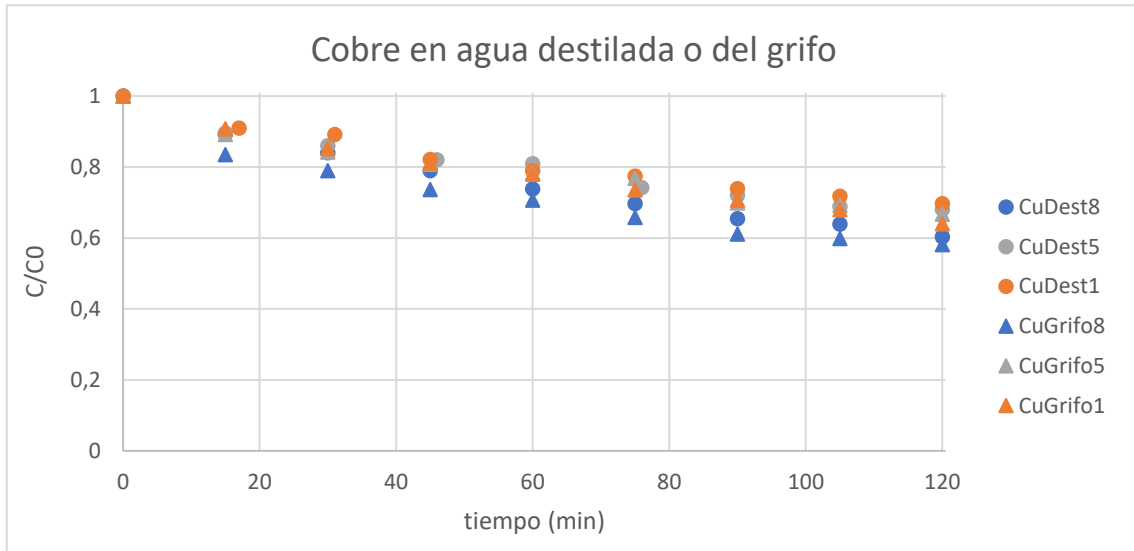


Figura 40. Comparación de la eliminación de 2,4-DCP en agua destilada o del grifo con la adición de cobre a diferentes caudales.

En este caso se observa que al estar presente en agua del grifo su intervención es menor, mostrando mejores valores de reducción del 2,4-DCP que en agua destilada. Este efecto puede ser debido a los iones presentes en el agua del grifo, los cuales no se encuentran en el agua destilada. Estos pueden ser capaces de interactuar con el cobre para que, de este modo, la reducción buscada se centre más en el 2,4 DCP, afectando menos a su reducción de forma negativa.

No obstante, este efecto no produce diferencias muy grandes. A caudal lento sí que presenta unos cambios más apreciables, donde pasa de una reducción del 30% en agua destilada a una reducción del 36% en agua del grifo. No obstante, si observamos el caudal más alto, el 69,77 mL/min, su variación va de un 40% en agua destilada a un 42% en agua del grifo. Debido a que a caudal alto la disolución entra más veces en contacto con el hierro, las reacciones se producen un número mayor de veces, haciendo que de este modo el efecto de los iones con el cobre sea mínimo y casi despreciable.

4.3.4 Cinéticas de los experimentos con adición de cobre

Una vez observados los datos de eliminación de 2,4-DCP, se estudiará los datos relativos a las cinéticas de los diferentes experimentos realizados con cobre. En primer lugar, se observarán los datos respectivos a todos los experimentos realizados y en segundo lugar se compararán aquellos hechos con una velocidad de caudal 8 con los que no presenten adición de cobre.

Por lo tanto, en este primer caso encontramos todos los datos relativos a los valores de constante cinética de los diferentes experimentos de cobre.

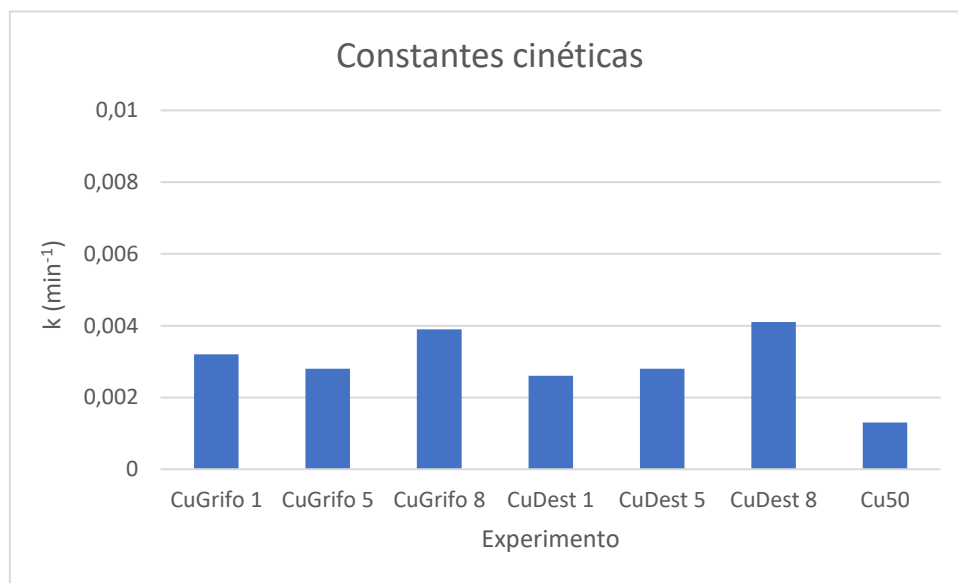


Figura 41. Valores de las constantes cinéticas para los diferentes experimentos con adición de cobre.

Como se puede observar, de manera general siguen la dinámica presentada en todos los experimentos realizados donde a mayor caudal se obtienen mayores valores de k , siendo aquel referente al caudal 8 el que presenta el mayor valor.

Si se comparan los resultados dependiendo del disolvente, para cada valor de caudal presentan unos valores similares, por lo tanto, el medio de disolución no presentaría cambios en el mecanismo de reacción ni en su velocidad. No obstante, encontramos la excepción del caso del caudal 1. En este caso la cinética de la reacción de reducción del 2,4-DCP es mayor en agua del grifo que en el agua destilada, pero dentro del agua del grifo también es mayor al caudal 5. Probablemente, en esta reacción se produjo algún error en el mecanismo de reacción, centrándose en gran manera en el 2,4-DCP y no actuando sobre el cobre.

Por último, aparecen los datos referentes a la adición de cobre con una concentración de 50 mg/L. En este caso el valor de k es mucho menos que al de los otros casos, por lo tanto, se puede obtener que a mayor cantidad de cobre presente en el medio la reacción de 2,4-DCP se verá reducida y se centrará el proceso más en el cobre.

De este modo, los datos obtenidos concuerdan con aquellos referentes al porcentaje de reducción del 2,4-DCP, corroborando que a mayor caudal se produce más eliminación de diclorofenol y que a mayor concentración de cobre, esta es menor.

Finalmente, encontramos la comparación junto con los resultados obtenidos sin adición de cobre. De este modo, los valores de constante cinética de todos los experimentos son los siguientes:

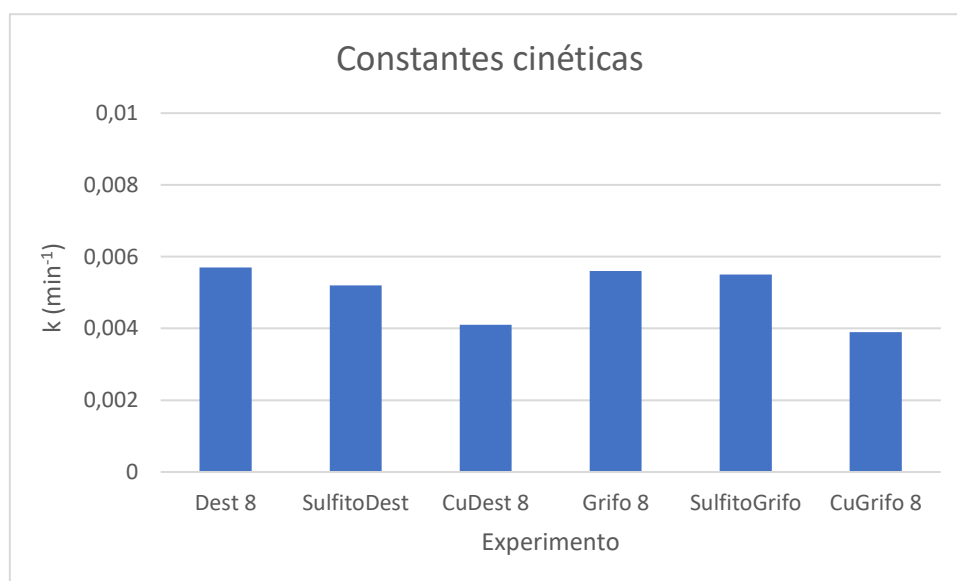


Figura 42. Valores de las constantes cinéticas para los diferentes experimentos a caudal 8 con lana de hierro.

Como se puede observar, los datos obtenidos serían semejantes a los obtenidos en valores de porcentaje. La adición de cobre produce que la reducción de diclorofenol sea menor ya que estos compiten entre ellos para reducirse. Llevar a cabo la eliminación de los dos contaminantes a la vez sería posible pero los valores de reducción serían inferiores a si este proceso se llevara a cabo por separado.

4.4 Estudio de la fluorescencia

Para finalizar el estudio de los experimentos realizados, se presentan las figuras respectivas a las diferentes fluorimetrías obtenidas. En primer lugar, se observarán aquellas respectivas a los experimentos en agua destilada como medio de disolución, posteriormente a los que se han llevado a cabo en agua del grifo y, finalmente, las figuras relativas a la adición de cobre en el medio.

Mediante el uso del HPLC se ha observado la aparición de fenol de manera no cuantitativa. En el caso del agua destilada, no se muestran cantidades significativas y, por otra parte, en el caso del agua del grifo esta aparición ha sido más notable. De este modo, se tratará de observar si realmente ha aparecido fenol en el medio mediante el uso de esta técnica. Por lo tanto, ya que el 2,4-DCP no presenta fluorescencia y el diclorofenol y el fenol sí en una parte específica de la matriz, se observará la aparición de dicha fluorimetría en la zona exacta de aparición.

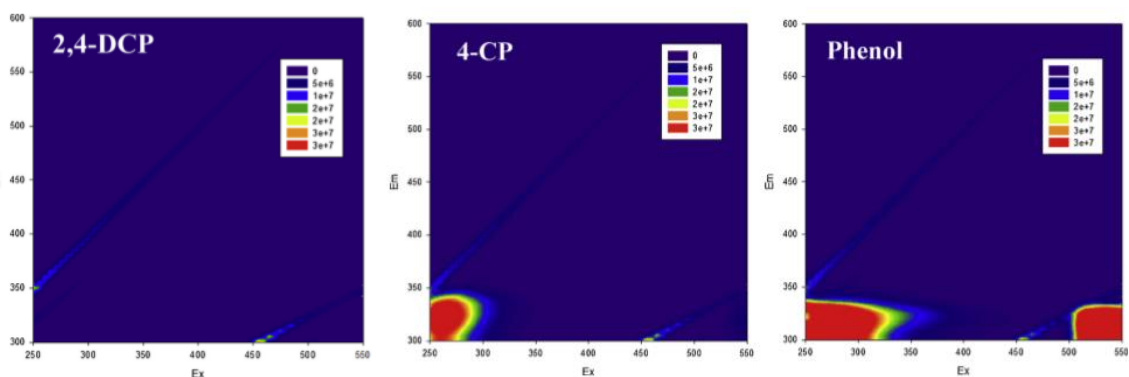


Figura 43. Matrices de emisión por excitación del 2,4-DCP, CP y Ph para comparar los productos.

Mediante el uso de esta técnica se ha observado de manera previa que se tiende a espectros como el del fenol a medida que avanza el experimento de reducción del 2,4-DCP.^[22] De este modo, los picos cromatográficos de HPLC muestran la formación de fenol, pero no de forma cuantitativa, no se forma con relación a todo el 2,4-DCP que desaparece y por eso se complementa el estudio con las matrices que previamente demostraron ser válidas para el seguimiento de las reducciones de clorofenoles.

4.4.1 Matrices de emisión obtenidas en agua destilada

En cuanto a el estudio de la fluorimetría, se han obtenido las figuras siguientes respectivas al experimento realizado con lana de hierro a caudal 8 a diferentes tiempos:

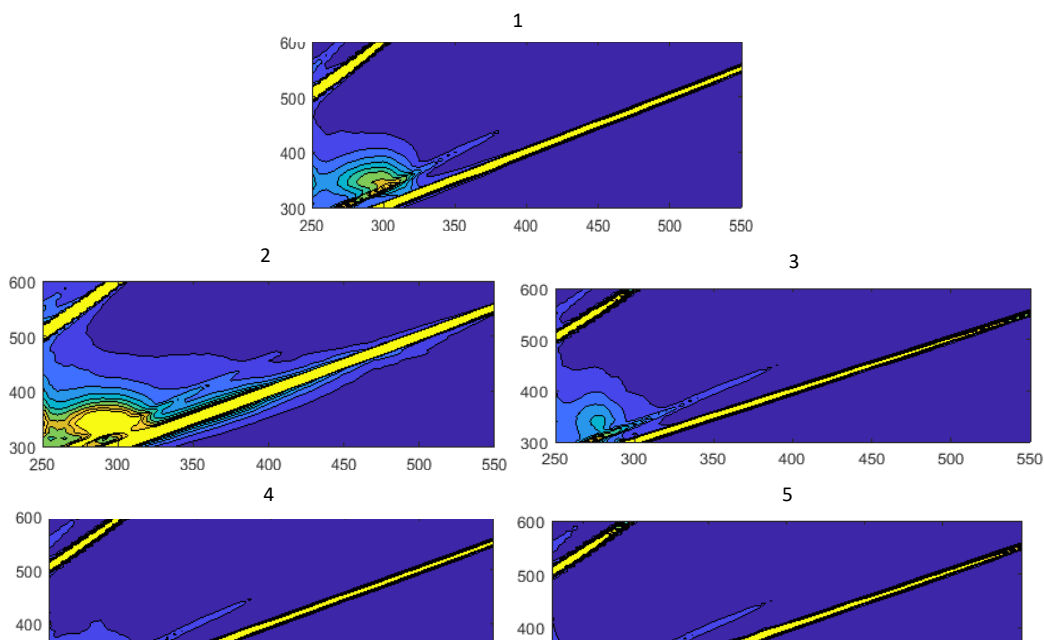


Figura 44. Resultados de fluorimetría de la reducción de 2,4-DCP en agua destilada.

1. Muestra inicial a pH3
2. Muestra a velocidad 8, 30 minutos de experimento y a pH3
3. Muestra a velocidad 8, 1 hora de experimento y a pH3
4. Muestra a velocidad 8, 90 minutos de experimento y a pH3
5. Muestra a velocidad 8, 2 horas de experimento y a pH3

Comparando las figuras obtenidas con las presentadas en el artículo, se observa la aparición de clorofenol junto con fenol al principio del experimento. Este desaparece a medida que sigue el curso de dicho experimento, momento en el que se formarían los intermedios del medio. También se observa lo que parecen ser pequeñas cantidades de estos dos compuestos, el fenol y el clorofenol, al final del experimento, así como ciertas cantidades de 2,4-DCP, el cual no es reducido completamente en los experimentos debido al tiempo aplicado para su reducción.

De este modo se observa que sigue una buena reducción durante la prueba, eliminando el 2,4-diclorofenol del medio, obteniendo de este modo fenol, así como intermedios los cuales no presentan fluorescencia y no pueden ser detectados en dicha prueba.

Finalmente se lleva a cabo la fluorimetría para la reacción con sulfito, el cual eliminará todas las reacciones de oxidación que pudieran suceder en el medio.

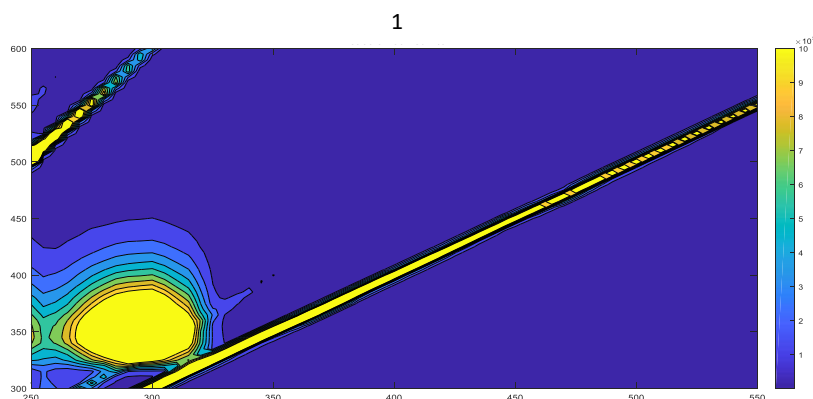


Figura 45. Fluorimetría para un tiempo de experimento de 120 minutos con sulfito en agua destilada.

1. Muestra a velocidad 8, 2 horas de experimento y a pH3

Como se puede observar, se encuentra la aparición de fenol y clorofenol al final del experimento. Esta presenta una fluorescencia parecida al experimento sin sulfito al principio de este, pero no al final, ya que en el otro caso no encontramos fluorescencia. De este modo, se puede suponer que el 2,4-DCP será eliminado del medio y aparecerán en estos compuestos como el clorofenol y el fenol.

4.4.2 Matrices de emisión obtenidas en gua del grifo

Para estudiar la fluorimetría en los casos siguientes se ha realizado un cambio en comparación a la obtenida para los experimentos en agua destilada. Debido a que las muestras presentan hierro en disolución, este puede interferir en la prueba fluorimétrica desactivando la fluorescencia. Para eliminar estas interferencias, se ha aumentado el pH de las muestras, de 3 a 7, para que el hierro precipite y posteriormente todas han sido filtradas para eliminarlo del medio.

De este modo, también se han tomado muestras a pH3 para llevar a cabo la prueba y ver si realmente el hierro interfiere y si lo hace en gran medida o de manera despreciable.

4.4.2.1 Experimento con lana de hierro

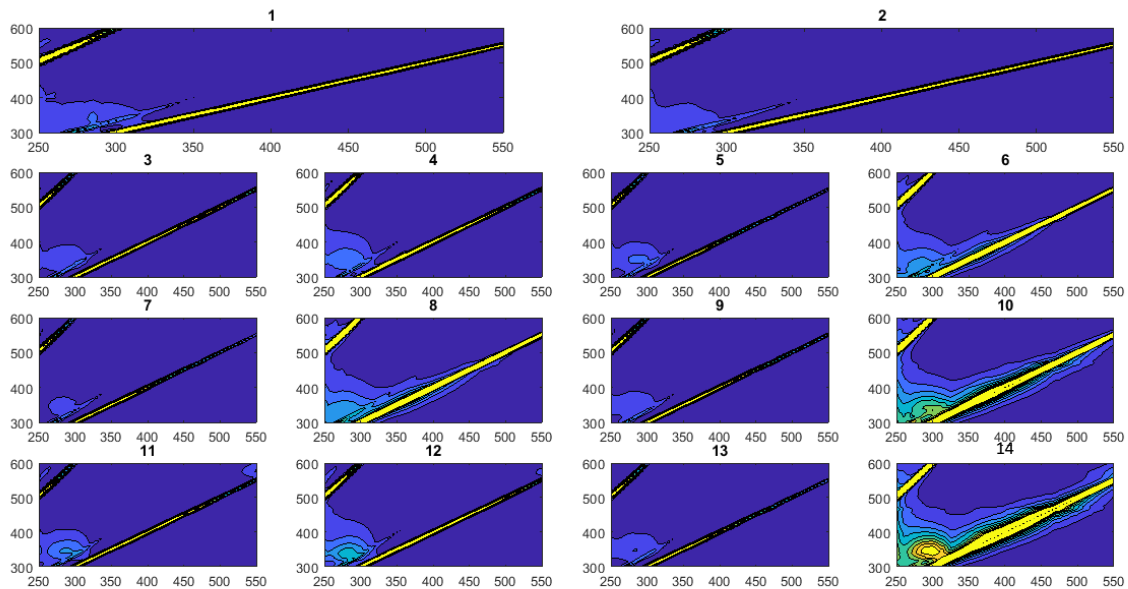


Figura 46. Resultados de fluorimetría de la reducción de 2,4-DCP en agua del grifo.

1. Muestra inicial a pH3
2. Muestra inicial a pH7
3. Muestra a velocidad 1, 1 hora de experimento y a pH3
4. Muestra a velocidad 1, 1 hora de experimento y a pH7
5. Muestra a velocidad 1, 2 horas de experimento y a pH3
6. Muestra a velocidad 1, 2 horas de experimento y a pH7
7. Muestra a velocidad 5, 1 hora de experimento y a pH3
8. Muestra a velocidad 5, 1 hora de experimento y a pH7
9. Muestra a velocidad 5, 2 horas de experimento y a pH3
10. Muestra a velocidad 5, 2 horas de experimento y a pH7

11. Muestra a velocidad 8, 1 hora de experimento y a pH3
12. Muestra a velocidad 8, 1 hora de experimento y a pH7
13. Muestra a velocidad 8, 2 horas de experimento y a pH3
14. Muestra a velocidad 8, 2 horas de experimento y a pH7

Como se puede observar en las figuras, la variación de pH y, de este modo, la presencia o no de hierro, diferencia los resultados obtenidos. Para saber exactamente que compuestos se encuentran en disolución se observarán las fluorimetrías obtenidas a pH7.

En primera instancia se observa la muestra inicial a la derecha de la primera fila. En este caso se puede apreciar una pequeña área muy suave la cual puede ser debida a una pequeña presencia de clorofenol, aunque teóricamente debería de ser todo 2,4-DCP. A continuación, en las 3 filas siguientes, se encuentran las muestras a diferentes velocidades y en las columnas diferente pH y tiempo tomado.

La segunda columna corresponde a las muestras tomadas a pH7 después de 1 hora de experimento, es decir, justo a la mitad de este. Los resultados obtenidos son similares dependiendo de la velocidad a la que este se haya llevado a cabo. Como se puede observar, a medida que la velocidad aumenta y, por lo tanto, las veces que la disolución interactúa con el hierro también aumenta, los resultados muestran una mayor fluorimetría. Debido a que el 2,4-DCP no presenta de esta, lo que se observa es la aparición de clorofenol y fenol, lo cual indica la reducción de 2,4-DCP en el medio. De este modo, a mayor velocidad de bombeo, mayor es la eliminación de 2,4-DCP como indican los análisis con HPLC y, por otra parte, el mecanismo obtenido sería aquel supuesto ya que aparece clorofenol y fenol.

Por otra parte, en la cuarta columna se observan los resultados obtenidos al final de experimento. En este caso si que cambiarían más dependiendo de la velocidad usada para este. Como se ha comentado anteriormente, a mayor velocidad la fluorimetría es mayor, lo cual es lógico con los resultados obtenidos mediante HPLC. A velocidad 8 esta presenta una figura bastante más intensa que en el caso de la velocidad 5 y mucho más que en el caso de la velocidad 1. De este modo, la aparición de fenol es mucho mayor, lo que indica una mayor eliminación de 2,4-DCP.

4.4.2.2 Adición de sulfito

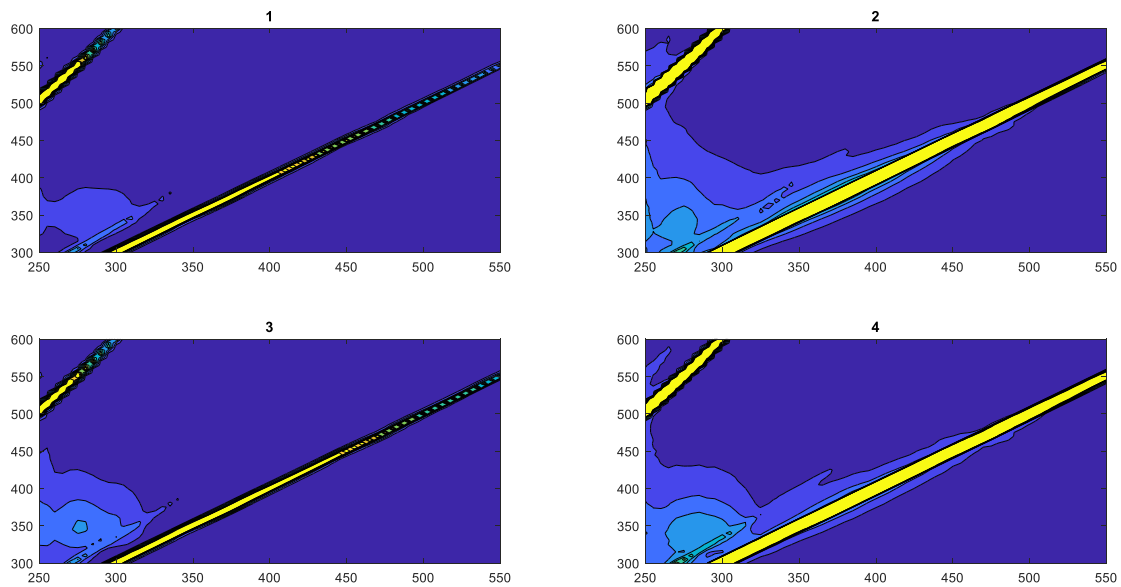


Figura 47. Resultados de fluorimetría de la reducción de 2,4-DCP en agua del grifo con adición de sulfito.

1. Muestra a velocidad 8, 1 hora de experimento y a pH3
2. Muestra a velocidad 8, 1 hora de experimento y a pH7
3. Muestra a velocidad 8, 2 horas de experimento y a pH3
4. Muestra a velocidad 8, 2 horas de experimento y a pH7

En este caso también se puede observar la interferencia causada por el hierro, la cual reduce las señales mostradas en las figuras.

Las figuras obtenidas muestran un claro cambio respecto a las obtenidas anteriormente. En este caso, no se observa casi una aparición de fenol, aunque en los resultados obtenidos mediante HPLC se observa que el 2,4-DCP es eliminado en la misma cantidad que mediante el uso del caudal en velocidad 8. Esto puede ser debido a que debido al sulfito la reacción no sigue el mismo mecanismo o que, una vez obtenido el fenol, este es eliminado mediante la rotura del anillo, siguiendo la reacción de reducción.

4.4.2.3 Adición de cobre

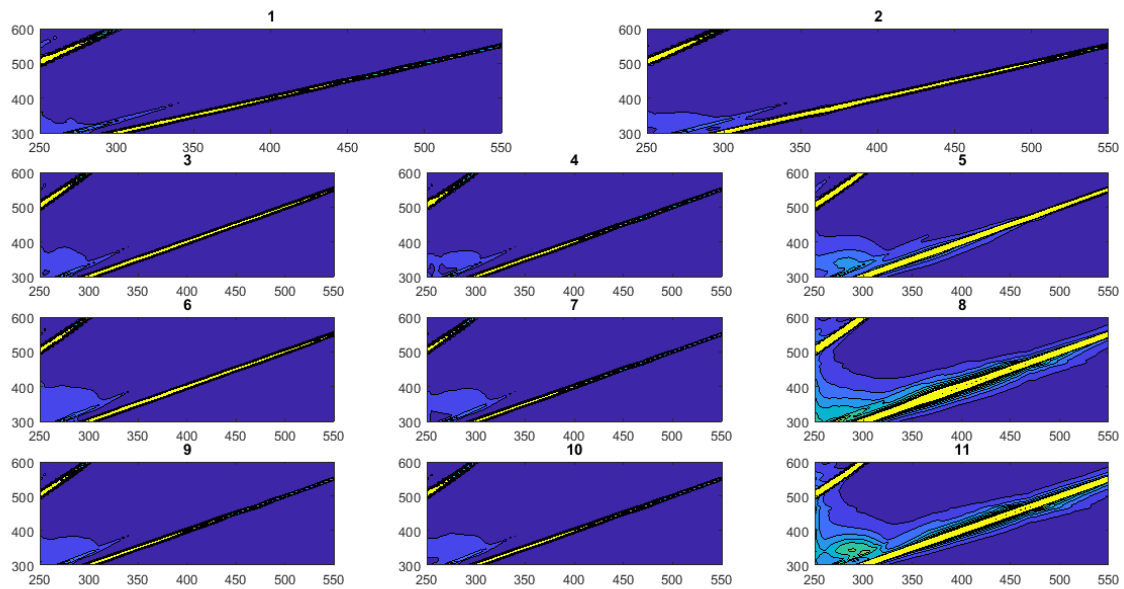


Figura 48. Resultados de fluorimetría de la reducción de 2,4-DCP en agua del grifo con adición de cobre.

1. Muestra inicial a pH3
2. Muestra inicial a pH7
3. Muestra a velocidad 1, 1 hora de experimento y a pH3
4. Muestra a velocidad 1, 2 horas de experimento y a pH3
5. Muestra a velocidad 1, 2 horas de experimento y a pH7
6. Muestra a velocidad 5, 1 hora de experimento y a pH3
7. Muestra a velocidad 5, 2 horas de experimento y a pH3
8. Muestra a velocidad 5, 2 horas de experimento y a pH7
9. Muestra a velocidad 8, 1 hora de experimento y a pH3
10. Muestra a velocidad 8, 2 horas de experimento y a pH3
11. Muestra a velocidad 8, 2 horas de experimento y a pH7

En este último caso, se muestran las fluorimetrías obtenidas respecto al experimento con la adición de cobre. Aquellas más representativas y las cuales van a ser comentadas son las correspondientes a la tercera columna. Estas son las únicas representadas a pH7, sin presencia de hierro.

Como se observa en las figuras, estas corresponden al final del experimento y se obtienen unos datos parecidos que en los casos anteriores respecto a la variación debida a la velocidad del caudal. A mayor velocidad, la formación de fenol es mayor, lo cual indica una mayor eliminación del 2,4-DCP. No obstante, si estas figuras son comparadas con las obtenidas en el experimento

inicial realizado sin la adición de cobre, se muestra claramente una mayor cantidad de fenol obtenido en este primer experimento. Esto es debido a la ya comentada competencia que se produce entre el cobre y el diclorofenol. De este modo se obtienen unos datos lógicos que concuerdan con los obtenidos mediante el estudio en HPLC.

4.5 Presencia de hierro

Debido a que la presencia de hierro en el medio indica que se ha producido una oxidación, se procederá al estudio de esta aparición en las disoluciones usadas como experimento. Es conocido que, a mayor cantidad de hierro, mayor oxidación, por lo tanto, más diclorofenol habrá sido reducido.

Para el estudio de la cantidad de hierro presente se ha llevado a cabo un estudio de la absorbancia al finalizar cada experimento. Junto con la recta de calibrado y los datos de absorbancia, se han obtenido los datos siguientes:

4.5.1 Experimentos realizados en agua destilada

A continuación, se mostrarán las concentraciones de hierro obtenidas en el medio al final de cada experimento realizado en agua destilada, incluidos los experimentos realizados con cobre.

Tipo de hierro	Caudal	Absorbancia	Concentración de Fe (mg/L)
Lana	1	2,100	21,5
Lana	5	2,075	21,3
Lana	8	1,930	19,8
Granulado	1	2,240	23
Granulado	5	2,255	23,1
Granulado	8	2,145	22
Polvo	1	2,180	22,4
Polvo	5	2,150	22,1
Polvo	8	1,850	19
Lana + Sulfito	8	2,010	20,6
Lana + Cobre	8	2,050	21

Tabla 11. Resultados de concentración de hierro presente en la disolución después de cada experimento realizado en agua destilada.

A pesar de que a mayor caudal, mayor reducción de 2,4-DCP, observamos que la cantidad de hierro presente en la disolución final no corresponde con esto. Para cada tipo de hierro su concentración final en el medio es muy similar, oscilando entre 23 y los 19 mg/L. No obstante,

con la variación del caudal, esta concentración es un poco menor a medida que este aumenta, variando en torno a 1 o 2 mg/L. Esto es contrario a lo supuesto, ya que como se ha comentado anteriormente, se encontrará más cantidad de hierro si se produce más oxidación, la cual se suponía que iba directamente proporcional a la reducción de 2,4-DCP. No obstante, en este caso encontramos un poco más de hierro cuando se ha producido menor reducción de diclorofenol.

4.5.2 Agua del grifo

En el caso siguiente, se mostrarán las concentraciones de hierro obtenidas en el medio al final de cada experimento realizado en agua del grifo, incluidos los experimentos realizados con cobre como en el caso anterior.

Tipo de hierro	Caudal	Absorbancia	Concentración de Fe (mg/L)
Lana	1	2,311	23,7
Lana	5	1,760	18,1
Lana	8	1,703	17,5
Lana + sulfito	8	2,352	24,1
Lana + cobre	1	2,380	24,4
Lana + cobre	5	2,170	22,3
Lana + cobre	8	1,772	18,2

Tabla 12. Resultados de concentración de hierro presente en la disolución después de cada experimento realizado en agua del grifo.

Como se puede observar en el caso siguiente, se obtienen unos datos similares al caso anterior. Esto indica que el experimento se lleva a cabo de manera similar en los dos medios como se ha observado anteriormente, corroborando los resultados obtenidos.

En cuanto a la evolución de esta dependiendo del caudal utilizado, también sigue el mismo comportamiento que en el caso anterior, contando con una concentración menor a mayor caudal.

5. Dimensionado

Una vez estudiado el comportamiento a escala de laboratorio, así como elegido el mejor tipo de material de hierro para llevar a cabo el proceso, se procederá a escalar los datos obtenidos de manera experimental para una planta capaz de tratar 1m³ de agua residual al día. Debido a que el proceso de eliminación de diclorofenol del medio llevado a cabo va a ser el mismo, se procederá a utilizar la similitud geométrica para asegurar una dinámica igual a la observada a escala de laboratorio. De este modo, respetando las relaciones de la cantidad de hierro y el caudal utilizado para el volumen tratado, el tiempo con el que la reacción será llevada a cabo será el mismo.

5.1 Cálculos

Para poder obtener los valores a escala industrial de dichas variables se aplicará el principio de similitud ya comentado, el cual se basa en la siguiente ecuación:

$$p' = k * p \quad (15)$$

Donde:

p' = valor de la variable a escala industrial

p = valor de la variable a escala de laboratorio

k = factor de escalado

En general, las empresas trabajan 8 horas diarias. Ya que el proceso que se llevará a cabo tendrá una duración de 2 horas, se podrá llevar a cabo tres veces al día. De este modo, los 1000L diarios que se tratarán serán divididos en tres cargas. Las dos horas restantes serán necesarias para cargar y descargar el reactor, así como para llevar a cabo las preparaciones necesarias de los reactivos.

Debido a que son conocidos tanto el volumen a escala de laboratorio (0.25L) como a escala industrial (333,33L), se puede obtener el valor del factor de escalado:

$$333,33L = k * 0,25L; \quad k = 1.333,33 \quad (16)$$

De este modo, una vez conocido el valor del factor de escalado, se pueden obtener las cantidades necesarias de lana de hierro, así como el valor del nuevo caudal necesario. Para la lana de hierro, la cual a nivel de laboratorio se usaba 1 gramo, será necesario el uso de 1.333,33 gramos, es decir, 1,33 kg. Por otra parte, el caudal necesario, el cual es de 1,16 mL/s a escala de laboratorio, será de 1.550 mL/s, es decir, 1,55 L/s.

Por otra parte, es necesario también mantener la geometría del reactor para que las condiciones de operación se mantengan y, de este modo, se cumpla que cinéticamente la reacción actúe del mismo modo y los valores de reducción del 2,4-DCP sean los mismos que a escala de laboratorio. Por lo tanto, para llevar a cabo esto se usará la relación altura-diámetro (H/D) del reactor, para obtener una relación de volumen del reactor de lecho fijo respecto al volumen total igual en los dos casos (a escala de laboratorio y a escala industrial).

Sabiendo que el cilindro utilizado como reactor a escala de laboratorio es un tubo de centrífuga tipo falcon, el cual presenta un valor de diámetro de $D=17\text{mm}$ y un valor de altura de $H=120\text{mm}$, la relación queda:

$$\frac{H}{D} = \frac{120}{17} = 7,06 \quad (17)$$

Además, es conocido que el volumen del tubo es de 15 mL. Para poder obtener unos valores de similaridad geométrica correctos, también es necesario obtener la relación entre el volumen total de disolución (V) y el volumen que es capaz de albergar el reactor en su interior (V_r). De este modo, conociendo los dos datos de volumen en mililitros, la relación obtenida es:

$$\frac{V}{V_r} = \frac{250}{15} = 16,67 \quad (18)$$

A continuación, una vez conocido el valor de dicha relación junto con el volumen total que va a ser tratado a escala industrial, el cual es de 335L, se puede obtener el volumen que deberá de ser capaz de entrar en el reactor, el cual debe ser de 20.1L. A continuación, sabiendo que el volumen de un cilindro es:

$$V_c = \pi * R^2 * H \quad (19)$$

Donde:

V_c = volumen del cilindro

R = radio del cilindro

H = altura del cilindro

Sabiendo que se debe de cumplir que la relación H/D tiene que ser de un valor de 7.06, mediante la ayuda de la herramienta 'Solver' de 'Excel', se puede obtener las medidas de diámetro y altura necesarias. Para ello, se despeja la H de la relación anterior, obteniendo que:

$$H = D * 7,02 \quad (20)$$

Se indicará al programa que varíe el valor del diámetro hasta que el valor del volumen obtenido mediante la ecuación 19 sea de $0,0201\text{m}^3$. De este modo, las medidas correctas que respetan las dos relaciones geométricas obtenidas para el reactor de 20,1 L son de 1,083 m de altura y 0,153 m de diámetro. Una vez obtenidas las dimensiones, se deberá observar la oferta disponible en el mercado. Debido a que los resultados muestran unos valores aproximados a 1m de largo junto con 15 cm de diámetro, es fácil encontrar cilindros con estas medidas, por lo tanto, el reactor utilizado constará de 1 metro de largo junto con 15 centímetros de diámetro.

Para el caso del depósito que contendrá la reacción, este deberá ser capaz de contener los 350L de disolución. Los depósitos que se venden comercialmente de capacidad de 350L suelen tener un margen de seguridad de volumen incluido, por lo tanto, para elegirlo este deberá de ser de 350L o mayor a falta de este volumen. En cuanto a las características, este debe contar con una salida de líquido para recircular el agua residual y con puerta inferior para poder retirar fácilmente el hierro depositado al final del tratamiento.

Por otra parte, aparece la necesidad del uso de una bomba centrífuga para poder recircular la disolución. Esta debe ser capaz de suministrar el caudal necesario de 1.55 L/s a la altura que se encontrará la entrada. Esta altura será conocida una vez se haya elegido el depósito y se sepan sus dimensiones junto con donde se encuentra el punto de salida de fluido.

Por último, se ha decidido incorporar una caída en forma de ducha a la entrada del reactor de lecho fijo que contendrá la lana de hierro. De este modo, se asegura una buena distribución del caudal para que la mayor superficie de lana de hierro pueda ser mojada y el proceso sea más efectivo.

5.2 Diagrama de flujo

A continuación, se mostrará el diagrama de flujo correspondiente al funcionamiento de la planta a nivel industrial. En el se especificarán las corrientes de flujo del proceso junto con el equipo que será usado.

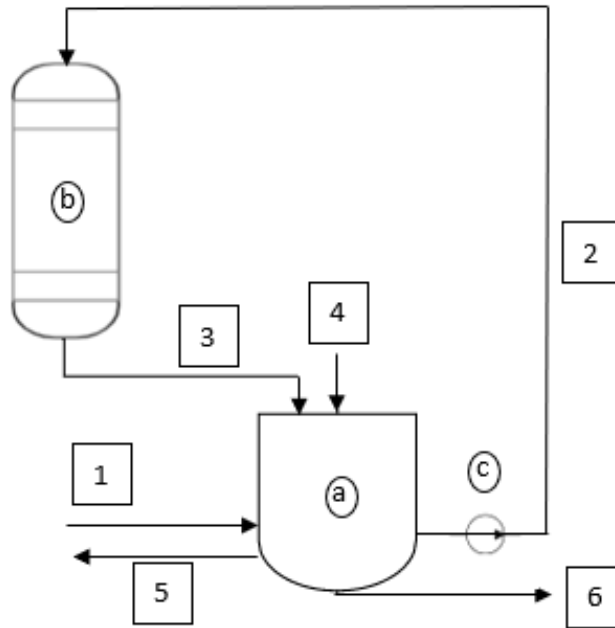


Figura 49. Diagrama de flujo de la planta industrial.

Corrientes:

1. Entrada de efluente a tratar al inicio del proceso.
2. Bombeo hacia el reactor
3. Paso del reactor al depósito
4. Entrada de sustancias reguladoras de pH
5. Salida del efluente tratado al final del proceso.
6. Retirada del hierro depositado.

Equipo:

- a) Depósito
- b) Reactor lecho fijo que contiene la lana de hierro
- c) Bomba de recirculación

6. Estudio económico y presupuesto

Una vez llevado a cabo el dimensionado se puede estimar de manera aproximada el coste que supondrá el tratamiento de cierta cantidad de agua residual, en este caso, por año de trabajo. Para ello se considerarán todos los elementos, reactivos y personal necesario para su correcto funcionamiento.

6.1 Gastos de inversión

El presupuesto de inversión se considera como la suma del dinero necesario para poder iniciar las operaciones deseadas, en este caso, el uso de un reactor de reducción de diclorofenol presente en aguas residuales. En este grupo se presentarán todos los bienes y el dinero que sean aportados con anterioridad a la puesta en marcha de la planta según el precio de adquisición que presente cada elemento en el mercado actual.

En este caso se tendrán en cuenta todos aquellos elementos para montar la planta. Para ellos será necesario un reactor de lecho fijo cilíndrico con entrada en aspersion, donde se encontrará la lana de hierro; un depósito de mínimo 350 L de capacidad, el cual contendrá la disolución; una bomba capaz de recircular el caudal necesario hasta la altura indicada y, finalmente, un regulador automático de pH.

En el caso del reactor cilíndrico se han observado diferentes ejemplos de reactores de lecho fijo de 20 litros de capacidad vendidos a nivel industrial. Estos están hechos de vidrio, el cual es inerte frente al proceso de redox, no pudiendo variar de este modo el potencial de la lana de hierro. Estos reactores se encuentran alrededor de los 500 o 1.000 euros, por lo tanto, se contabilizará un valor intermedio en el presupuesto.

Cuanto al depósito, los modelos que serían semejantes a las características necesarias son aquellos utilizados para depositar aceite o vino. Debido a que se cuenta con una precipitación de un sólido y que la disolución está en estado líquido, es decir, un proceso similar al del aceite, este tipo de depósito está ampliamente desarrollado y cuenta con diferentes variantes dependiendo de las necesidades. En este caso, se ha seleccionado un depósito de acero inoxidable con capacidad de 400L que cuenta con una salida de líquido en la parte inferior y con una boca inferior para facilitar la limpieza de este y la retirada del hierro depositado. La parte superior está abierta para que se produzca la caída del líquido del reactor al depósito y cuenta con una tapa a medida para taparlo cuando no se usa y que no entre polvo o suciedad. Las medidas que presenta son de diámetro de 680mm con una altura de 1.126mm.^[26]

Una vez conocidas las longitudes del depósito y del reactor ya se puede seleccionar la bomba. Es sabido que el depósito tiene la salida de líquido para recircular unos centímetros por encima del fondo, no obstante, se considerará toda su longitud como distancia de subida del líquido, la cual es de 1,126m. En el caso del reactor, este presentará aproximadamente 1 metro de longitud. Entre el reactor y el depósito se dejará una distancia de separación para que la caída del líquido produzca la mezcla de este en el depósito, de aproximadamente 30-40cm. De este modo, se obtiene que la bomba deberá ser capaz de ofrecer el caudal obtenido de 1,55 L/s a una altura de 2,5m. Observando distintos catálogos, la bomba seleccionada es el modelo CPM 158 de AGP bombas. Esta es capaz de ofrecer un caudal de hasta 1,75 L/s a 21 metros de altura y presenta una potencia de 0,74 KW. De este modo, se obtiene una bomba que presenta un margen de seguridad para ofrecer.^[27]

Por último, aparece la obtención de un regulador de pH automático. De este modo, se prescindirá de la necesidad de personal de trabajo durante las 2 horas que se lleva a cabo el proceso. Este debe ser capaz de medir y mantener el pH en todo momento a un valor de 3. Para esto se ha escogido el regulador Zodiac W500708, el cual es capaz de añadir ácido o base a la disolución para mantener el pH elegido.

En la siguiente tabla se resumirá el equipo necesario junto con su importe:

CONCEPTO	IMPORTE €
Reactor de lecho fijo con volumen de 20L	750
Depósito de acero inoxidable con tapa inferior de 400L	428
Bomba centrífuga	126,09
Regulador automático de pH	500
Total	1.804,09

Tabla 13. Equipo necesario para el montaje de la planta junto con su precio.

Para conocer el gasto de inversión de la planta, será necesario conocer la vida útil de esta. Se supone que presentará un correcto funcionamiento durante 10 años, por lo tanto, los gastos de inversión serían:

$$GI = \frac{I}{U} \quad (21)$$

Donde:

GI = Gastos de inversión (€/año)

I = Inversión inicial (€)

U = vida útil de la planta (años)

De este modo, conocido el valor de la inversión inicial de 1.804,09€, el cual es el coste de los distintos equipos de la planta, junto con la vida útil de esta, se obtiene un gasto de inversión de **180,41 €/año**.

6.2 Gastos de explotación

Los gastos de explotación hacen referencia a la previsión que se realiza sobre el coste de mantener el reactor en funcionamiento. En este caso también se presentarán valores aproximados, ya que de dichos costes solo serán conocidos en absoluta exactitud cuando el reactor entre en funcionamiento.

6.2.1 Costes fijos

A continuación, se mostrarán los costes fijos, los cuales son aquellos independientes de la producción, permaneciendo constantes al largo de un gran periodo de tiempo. Estos deben ser abonados periódicamente.

6.2.1.1 De personal

A continuación, se mostrarán los gastos necesarios debido al personal contratado para el funcionamiento de la planta. Solo se tendrán en cuenta los gastos derivados al tiempo que el personal esté trabajando en la manipulación de la planta, por lo tanto, el resto de las horas serán utilizadas en otra zona o un trabajo diferente de la empresa y no serán contabilizadas como gasto de personal de este ámbito.

La tarea realizada por dicho personal será la de introducir la lana de hierro en el reactor y cambiarla una vez haya finalizado el tiempo de reducción de 2,4-DCP. Por otra parte, también deberá bajar a pH 3 el agua residual inicial, así como subirla a pH7 al finalizar la tarea para, una vez depositado el hierro, poder verter el agua descontaminada sin presencia de este. Por último, tendrá que recoger el hierro depositado en el fondo del depósito.

Teniendo en cuenta todo esto, solo será necesario la presencia de un técnico de laboratorio durante una hora y media diaria. Esto es debido a que se contabiliza un tiempo de trabajo aproximado de media hora para preparar y cambiar posteriormente los reactivos. Como es conocido que se llevarán a cabo tres operaciones al día, su tiempo total de trabajo será de 90 minutos diarios.

Observando el Boletín del Estado (BOE) publicado el 23 de enero de 2020 por el ministerio de trabajo y economía social, número 20 en la sección III página 6885, se pueden encontrar los

salarios establecidos.^[28] *Ministerio de trabajo y economía social, Boletín Oficial del Estado. Núm. 20 Sec. III. Pág 6885.* En el caso de un técnico de laboratorio, su salario base consta de 16.439,88€ anuales al trabajar 8 horas diarias. Este valor representa el salario bruto del empleado, no obstante, además de esto la empresa deberá hacer frente al coste de la seguridad social.

En este caso, la empresa se debe de hacer cargo de cuatro pagos adicionales al salario base, los cuales se mostrarán a continuación junto con su valor:^[29]

- Contingencias comunes: 23,6% del salario base
- Tipo general de desempleo para contrato indefinido: 5,5% del salario base
- Fondo de garantía salarial (FOGASA): 0,2% del salario base
- Para formación profesional: 0,7% del salario base

Finalmente, se establecerá el coste de personal teniendo en cuenta todos los pagos a los que la empresa tiene que hacer frente y que de las 8 horas diarias de trabajo solo invertirá 90 minutos en la planta. En la tabla siguiente se mostrarán todos los datos:

Concepto	Coste de personal para 8h (€/año)	Coste de personal para 1,5h (€/año)
Salario base	16.439,88	3.082,48
Contingencias comunes	3.879,81	727,46
Tipo general de desempleo	904,19	169,54
FOGASA	32,88	6,17
Formación profesional	115,08	21,58
Total	21.371,84	4.007,23

Tabla 14. Salario a aportar por la empresa para sustentar a un trabajador.

Por lo tanto, se tendrá un coste de personal (P) de **4.007,23€ anuales** respectivos al trabajo realizado en la planta de tratamiento.

6.2.1.2 De amortización

Una vez un bien es adquirido, este es usado durante un período de tiempo, produciendo y desgastándose al largo de este. De este modo participa, en este caso, en el valor total de cada cantidad de agua residual que ha sido tratada. En este caso se seguirá el sistema de amortización constante, por lo tanto, la ecuación correspondiente es:

$$A = \frac{GI}{V} \quad (22)$$

Donde:

A = Gastos de amortización (€/m³)

GI = Gastos de inversión (€/año)

V = volumen de agua residual tratada (m³/año)

La cantidad de agua tratada viene marcada por los días que es posible llevar a cabo este procedimiento. Observando el calendario laboral de la provincia de Alicante otorgado por el 'Servei Territorial de Treball, Economia Social i Emprenedoria' de la Generalitat Valenciana,^[30] se obtiene que la cantidad de días laborables hábiles es de 248 teniendo en cuenta los dos días festivos locales que tiene cada población. Ya que se tratará 1 m³ diario, el volumen de agua residual tratada al año será de 248 m³.

De este modo, sabiendo el volumen de agua tratada junto con los gastos de inversión, los cuales son de 180,41 €/año, se obtienen unos gastos de amortización de **0,73 €/m³**.

6.2.1.3 De mantenimiento

Los gastos de mantenimiento (M) hacen referencia a aquellos gastos incurridos por la empresa debido a los servicios externos, así como trabajos internos, que son necesarios para mantener el perfecto estado de uso y presentación los elementos e instalaciones necesarios para llevar a cabo la actividad.

En este apartado no se tendrán en cuenta aquellos gastos debido a errores o daños que se encuentren debido a un defecto de fábrica. Estos fallos serán cubiertos por la garantía del proveedor, por lo tanto, no serán contabilizados.

Dichos gastos corresponden de manera aproximada al 2% de los gastos de amortización, por lo tanto, sabiendo que los gastos de amortización son de 0,73 €/m³, se obtienen unos gastos aproximados de mantenimiento de **0.015 €/m³**.

6.2.2 Costes variables

Los costes variables hacen referencia a aquellos que cambian de manera proporcional a la cantidad de agua residual tratada. Estos aumentan de manera directa al aumento de, en este caso, el volumen de agua tratado.

6.2.2.1 Energéticos

En el caso de los gastos energéticos, estos hacen referencia al coste de la energía que es usada por todos los componentes de la planta para poder llevar a cabo el tratamiento. Para poder

cuantificar estos gastos, será necesario conocer la potencia total de la planta, el coste de esta, el tiempo que es usada cada día y los días anuales y finalmente el volumen que se trata. Con todos estos datos se obtiene la ecuación siguiente que permitirá obtener el gasto energético:

$$E = \frac{C_w * W * D * t_d}{V} \quad (23)$$

Donde:

E = gasto energético (€/m³)

C_w = coste de la potencia (€/kW·h)

W = Potencia de la planta (kW)

D = días trabajados al año (días/año)

t_d = tiempo diario que funciona la planta (h/día)

Para obtener el coste de la potencia se ha observado el precio a la que la Empresa Nacional de Electricidad Sociedad Anónima (ENDESA) la distribuye mediante sus tarifas de luz.^[31] El precio que presenta es de 0,1174 €/KW·h. En el caso de la potencia de la planta, solo se tendrá en cuenta aquella que hace referencia a la bomba, ya que la que necesita el regulador de pH se considera despreciable. Dicha potencia es de 0,74 kW.

En el caso del tiempo diario que estará en funcionamiento, la bomba solo funcionará mientras que se lleve a cabo cada ciclo de tratamiento. Sabiendo que cada uno dura dos horas y que se realizan 3 ciclos diarios, se obtiene un tiempo de 6 h/día. Por último, es conocido que la planta trabajará durante 248 días al año y que tratará un volumen de 248 m³ anuales.

De este modo, se obtiene un valor de coste energético de **0,52 €/m³**.

6.2.2.2 Material y productos químicos

Un apartado importante es aquel referente a los materiales y productos químicos necesarios para poder efectuar la reducción del 2,4-DCP del agua residual. Para esto, se deben tener en cuenta las condiciones iniciales y finales del agua a tratar, así como su desarrollo al largo de la reacción. Por otra parte, también se deberá apreciar el volumen que se va a tratar, así como las veces que se va a repetir este proceso al largo del período de tiempo estudiado que en este caso corresponde a un año.

En primer lugar, se necesitará obtener el material que se usará como reductor del 2,4-DCP, el cual es la lana de hierro. Esta puede ser obtenida a nivel industrial, lo cual presenta un abaratamiento del producto.

En el caso de los productos químicos, se han observado los productos a disposición del mercado del grupo Vadequímica. En este aparecen los productos químicos a nivel industrial necesarios para la calibración del pH. En el caso del H₂SO₄, será usado para reducir el agua a tratar a pH 3 y, durante el proceso, mantenerla en este valor ya que aumenta a medida que se produce la reacción redox. Debido a que no se ha llevado a cabo un estudio del aumento del pH a medida que pasa el tiempo, se usarán unos valores de aumento de este que fueron tomados únicamente en el primer experimento realizado para obtener de este modo un valor aproximado de cantidad de ácido necesario para su regulación. En la página de compra se muestran diferentes concentraciones a disposición. La elegida en este caso va a ser al 50%, que es la más alta posible, para de este modo reducir el volumen de ácido comercial a echar en el depósito.^[32]

Por otra parte, se necesita el uso de sosa cáustica para volver a pH 7 el agua tratada después del tratamiento. De este modo se encontrará en su valor normal de pH y además precipitará el hierro que se encuentre en el medio, pudiendo ser retirado fácilmente del efluente. En este caso, se puede adquirir sosa líquida en cantidad de 25 L al 50% de riqueza.^[33]

Finalmente, se establecerá una tabla resumen de los materiales, sus cantidades y sus precios:

Material	Cantidad por unidad de venta	Precio (€/unidad)	Cantidad necesaria para tratar 1 m ³ de agua	Precio (€/m ³)
Lana de hierro	1 kg	4,00	4 kg	16,00
Ácido sulfúrico (50%)	25 L	27,00	0,467 L	0,50
Sosa cáustica (50%)	25 L	53,00	0,052 L	0,11

Tabla 15. Cantidades y precios de los productos químicos necesarios para tratar el agua residual.

De este modo, si se tienen en cuenta todos los materiales y productos necesarios, se obtiene un coste de productos (PQ) de **16,61 €/m³**.

6.3 Totales

Finalmente, para obtener el coste total de la planta, se deberán sumar los gastos de inversión junto con el coste de operación. El coste de operación (COp) se presenta con la ecuación siguiente, y es la suma de los gastos de personal (P), mantenimiento (M), energéticos (E) y de los productos (PQ), los cuales ya han sido definidos en sus respectivos apartados:

$$COp = P + M + E + PQ \quad (24)$$

Todo estos gastos ya han sido calculados, a excepción del de personal que se encuentra en €/año, en €/m³. De este modo, sabiendo que a cada año se tratan 248 m³, se obtienen los precios anuales para cada gasto:

- P = 4.007,23 €/año
- M = 3,72 €/año
- E = 128,96 €/año
- PQ = 4.119,28 €/año

De este modo, se obtien un valor de costes de operación de 8.259,71 €/año.

Una vez obtenidos los costes de operación y sabiendo que los gastos de inversión son de 180,41 €/año, se obtienen unos gastos totales de la planta para tratar 1m³ de agua residual diaria de 8.440,12 €/año. Por parte del precio por metro cúbico, este valor sería de 34,03 €/m³.

El precio final por metro cúbico resulta muy alto lo que hace inviable su aplicación real. Como se ha comentado anteriormente, es el gasto en lana de hierro la que lastra al conjunto por emplearse grandes cantidades de este reactivo. Por ello, este tipo de procesos reductivos con hierro cero valente solamente podrán tener interés real si se emplean residuos de hierro de la industria metalúrgica o de mecanizado cuyo precio sea muy barato. Por ello, este proceso reductivo tiene pocas posibilidades de sustituir a un proceso oxidativo químico (por ejemplo, oxidación húmeda) aún siendo estos procesos oxidativos mucho más caros que las oxidaciones biológicas. Solamente tendrá sentido este tipo de tratamientos cuando el objetivo final sea un producto reducido (arsénico o cromo) y no un compuesto orgánico cuyo destino final es la oxidación en una depuradora biológica.

7. Conclusiones

A la vista de los resultados experimentales a escala laboratorio y tras diseñar el escalado del proceso y hacer un estudio de costes se pueden llegar a las siguientes conclusiones:

- La reducción del 2,4-diclorofenol se produce con distintas presentaciones comerciales de hierro metal (limaduras, polvo y lana de hierro), trabajando en condiciones de temperatura y presión ambiente a pHs ácidos.
- Debido a la alta área superficial y a la baja densidad de la lana de hierro, es el material que mejores resultados obtiene.
- La presencia de sales de las aguas de red no afecta de ninguna manera al proceso reductivo con respecto al proceso con agua destilada.
- Los análisis cromatográficos indican claramente la formación no cuantitativa de fenol en agua de red.
- Las matrices de Excitación Emisión de fluorescencia muestran que los espectros de las aguas tratadas tienden a los mostrados por disoluciones de fenol. No se pueden descartar la formación de otros compuestos intermedios.
- Se han calculado las dimensiones y materiales necesarios para el tratamiento de disoluciones de 2,4-diclorofenol a razón de 1 m³ al día, lo que suponen cerca de 250 m³ al año.
- Con el estudio de costes se obtiene un precio de más de 30 euros por metro cúbico, lo que desaconseja este método para la reducción del 2,4-diclorofenol en fenol.
- La aplicación de procesos reductivos con ZVI dependerá de la obtención de hierro muy barato (procedente de residuos) o en aplicaciones muy específicas como la reducción del arsénico (III) a arsénico (V) en aguas subterráneas que tienen pocas alternativas más ventajosas económicamente.

8. Bibliografía

- [1] Día Mundial del Agua y Cultura. United Nations Educational Scientific and Cultural Organization. UNESCO (2006).
- [2] Shiklomanov, I., Rodda, J., World wáter resources at the beginnin of the Twenty-First Century (2003).
- [3] IUPAC (Duffud y cols.). Glosario de términos toxicológicos. 1993. Versión española mpliada (1995).
- [4] Arques, A., Amat, A.M., Gonállez, M.C., Mártire, D.O., Procesos químicos y fotoquímicos ambientalmente benignos para la degradación de efluentes acuosos industriales, Vol·I· (2009) 23-24
- [5] Orozco, C., Pérez, A., Contaminación ambiental: una visión desde la química (2004) 201-202.
- [6] Pubchem: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2_4-Dichlorophenol
- [7] Apuntes de la asignatura de Tratamiento de residuos sólidos, de cuarto curso de ingeniería química de la profesora María Dolores Samper Madrigal.
- [8] Arques, A., Amat, A.M., Gonállez, M.C., Mártire, D.O., Procesos químicos y fotoquímicos ambientalmente benignos para la degradación de efluentes acuosos industriales, Vol·I· (2009) 14-21
- [9] Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (ATSDR). 1999. Reseña Toxicológica de los Clorofenoles (en inglés). Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU., Servicio de Salud Pública.
- [10] Donadelli, J.A., Carlos, L., Kinetic and mechanistic analysis of azo dyes decolorization by ZVI-assisted Fenton systems: pH-dependent shift in the contributions of reductive and oxidative transformation pathways, Applied Catalysis B: Environmental 231 (2018) 51–61
- [11] Díaz E., Tratamiento de aguas mediante hidroclicación catalítica. Eliminación de 4-clorofenol (2009)
- [12] Chern, J-M., Wu, C-Y. Desorption of dye from activated carbon beds: effects of temperature, pH and alcohol. Water Research, 35 (2001) 4159

- [13] González-Serrano, E., Cordero, T., Rodríguez-Mirasol, J., Cotoruelo, L., Rodríguez, J.J. Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H₃PO₄ activation of lignin from kraft black liquors. *Water Research*, 38 (2004) 3043
- [14] Moreno-Castilla, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, 42 (2004) 83
- [15] Juang, R.S., Shiau, J.Y., Shao, H.J. Effect of temperature on equilibrium adsorption of phenols onto non-ionic polymeric resins. *Separation Science and Technology*. 34 (1999) 1819
- [16] Benedetti, C., Gluntz, C., Robert, P., Stefanini, M. Removal of organic compounds from industrial wastewaters or suspensions using water immiscible liquid carboxylic acids. *Fr. Demande* (1987)
- [17] Li, R., Savage, P.E., Szmukler, D. 2-chlorophenol oxidation in supercritical water: global kinetics and reaction products. *AIChE Journal*, 39 (1993) 178
- [18] Matatov-Meytal, Y.I., Sheintuch, M. Catalytic abatement of water pollutants. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37 (1998) 309
- [19] Murena, F., Gioia, F. Catalytic hydrodechlorination of decachlorobiphenyl. *Applied Catalysis B: Environmental*, 38 (2002) 39
- [20] Padilla, B., Díez, F.V., Ordoñez, S. Tratamiento de efluentes acuosos contaminados con compuestos organoclorados. *Ingeniería del Agua*, 12 (2005) 361
- [21] Yuan, G., Keane, M. A. Liquid phase catalytic hydrodechlorination of chlorophenols at 273 K. *Catalysis Communications*, 4 (2003) 195
- [22] Santos-Juanes, L., Commercial steel wool used for Zero Valent Iron and as a source of dissolved iron in a combined red-ox process for pentachlorophenol degradation in tap water, *Catalysis Today* 328 (2019) 252-258
- [23] F. Fu, D. D. Dionysiou, H. Liu. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. *J. Hazard. Mater.* 267 (2014) 194-205.
- [24] X. Guan, Y. Sun, H. Qin, J. Li, I. M. C. Lo, D. He, H. Dong. Review. The limitations of applying zero-valent iron technology in contaminants sequestration and the corresponding countermeasures: The development in zero-valent iron technology in the last two decades (1994-2014). *Water Res.* 75 (2015) 224-248.

- [25] C. Noubactep. Review. Metallic iron for environmental remediation: A review of reviews Water Research 85 (2015) 114-123.
- [26] In VIA, catálogo de aceite (2019) 31
- [27] AGP bombas, catálogo (2015) 27
- [28] Ministerio de trabajo y economía social, Boletín Oficial del Estado. Núm. 20 Sec. III. Pág 6885.
- [29] Factorial Blog. <https://factorialhr.es/blog/coste-empresa-trabajador/>
- [30] Calendario Laboral 2020 de la provincia de Alicante. Servei Territorial de Treball, Economia Social i Emprenedoria, Generalitat Valenciana.
- [31] ENDESA. Tarifas de luz. <https://comparadorluz.com/oficina/endesa/alcoy>
- [32] Ácido sulfúrico (50%), VadeQuimica, <https://www.vadequimica.com/acido-sulfurico-25-litros.html>
- [33] Sosa cáustica líquida (50%), VadeQuimica, <https://www.vadequimica.com/sosa-caustica-liquida-25-litros.html>