



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIERÍA
INDUSTRIAL VALENCIA

TRABAJO FIN DE MASTER EN INGENIERÍA QUÍMICA

**ESTUDIO DE LA ELIMINACIÓN DE
CONTAMINANTES ORGÁNICOS
PERSISTENTES PRESENTES EN AGUAS
RESIDUALES UTILIZANDO NEUMÁTICOS
FUERA DE USO (NFU) COMO ADSORBENTE:
DISEÑO DE UNA INSTALACIÓN PARA
TRATAR 2000 m³/d**

AUTOR: JUAN CARLOS SEPÚLVEDA PAREJA

TUTORA: BEATRIZ ELENA CUARTAS URIBE

COTUTORA EVA FERRER POLONIO

Curso Académico: 2020-21

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero dar las gracias a los promotores de la cátedra UPV FACSA-FOVASA. Gracias a esta cátedra he tenido la oportunidad de desarrollar un trabajo relacionado con la gestión del agua, los residuos y la economía circular, campos que me han parecido muy interesantes y de los que he aprendido mucho durante la realización de este TFM.

A continuación quiero dar las gracias a mis tutoras Beatriz Elena Cuartas Uribe y Eva Ferrer Polonio. Gracias al esfuerzo de las dos, el trabajo ha salido adelante con éxito. También quiero destacar la velocidad con que me habéis hecho las correcciones, lo cual he agradecido mucho. Quiero hacer una mención especial a Eva. Durante estos meses en el laboratorio, me has ayudado un montón desde el primer día, cuando todavía estaba un poco perdido con cómo desarrollar el trabajo, o enseñándome a usar el HPLC, hasta las últimas correcciones. Durante toda la fase experimental, cuando iban surgiendo contratiempos (que han sido unos cuantos, por suerte o por desgracia), siempre me has ayudado a encontrar buenas soluciones con las que hemos salido para adelante. Estoy muy agradecido, y tanto a ti como a Bea, espero que os vaya todo muy bien a partir de ahora.

También quiero dar las gracias a toda la gente con la que he coincidido en el laboratorio: Magdalena, Raúl, Mamen, Mariajo, José Luis, Sergio, Laura...entre todos la experiencia de trabajo ha sido mucho más amena. Siempre habéis estado ahí cuando ha hecho falta algo, y esos ratitos para el café y unas tostadas...qué bien venían para relajarse un poco cada mañana, la verdad.

Quiero agradecer a todos los amigos con los que he pasado esta etapa en la universidad: Alba, Ale, Álvaro, Antón, Carlos, Ester, Guille, Laurita, Raúl Marqués y a Raúl Mompó. Con vosotros siempre es fácil pasarlo bien, y aunque la pandemia y el confinamiento nos pillaron de repente, supimos sobrellevarlo bien. Creo que somos un buen grupo, y espero que tras esta etapa que se cierra podamos mantenernos cerca y juntos. Una mención para Raúl Mompó, que creo que ha sido la persona con la que más he socializado este año entre las clases y el trabajo en el laboratorio. Hemos hecho juntos casi todos los trabajos, y nos hemos ayudado mutuamente siempre que hemos podido. Para lo que me necesites, aquí estoy.

Por último pero no menos importante, quiero dar las gracias a mis padres y a mi hermana Elena (¡mucha suerte en ingeniería informática el año que viene!). Me han aguantado cuando las cosas iban mal, y lo hemos celebrado cuando luego salían bien. Su apoyo durante todo este tiempo ha sido vital para sacar adelante el grado y la carrera. Os quiero mucho.

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d

RESUMEN

El consumo de agua dulce por parte de la población se está incrementando con el tiempo, por lo que es necesario buscar vías para satisfacer esa demanda. Una de ellas es el tratamiento de aguas residuales, la cual se dificulta debido a la presencia de los contaminantes emergentes.

En el presente Trabajo de Fin de Máster se ha desarrollado un estudio de la eliminación de varios de estos contaminantes emergentes, en concreto de los denominados “Compuestos Orgánicos Persistentes” (COPs), empleando la técnica de adsorción, con la particularidad del uso de caucho proveniente de “Neumáticos Fuera de Uso” (NFU) como adsorbente.

Para hacer dicho estudio, en primer lugar se han seleccionado varias sustancias consideradas contaminantes emergentes (bisfenol A, ibuprofeno y cafeína). Después, se han seleccionado las variables del proceso a evaluar (concentración de NFU, concentración de COP y rango de tamaño de las partículas de NFU) y se ha estudiado la influencia de cada una de ellas en el rendimiento de eliminación mediante ensayos Jar Test. Los mejores rendimientos de eliminación han sido del 90,5% para el bisfenol A y del 12,1% para el ibuprofeno, mientras que no se logró eliminar cafeína en las condiciones de operación establecidas.

Para comprobar la posibilidad de reutilizar el caucho de NFU, tras su utilización con estos contaminantes, como material para fabricar pavimentos en parques, gimnasios... se realizaron ensayos de desorción simulando las condiciones del contacto de este material con agua de lluvia, obteniendo una liberación máxima del 31,5% para el bisfenol A y del 100% para el ibuprofeno.

Una vez terminada la fase experimental, se han seleccionado las condiciones óptimas para la realización del diseño de una instalación de tratamiento de un agua residual con un contenido en 2,34 mg·L⁻¹ de bisfenol A y con un caudal de 2000 m³/d.

Palabras clave: Contaminantes emergentes, aguas residuales, adsorción, neumáticos fuera de uso.

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d

RESUM

El consum d'aigua dolça per part de la població s'està incrementant amb el temps, per la qual cosa és necessari buscar vies per a satisfer aquesta demanda. Una d'elles és el tractament d'aigües residuals, la qual es dificulta a causa de la presència dels contaminants emergents, és a dir, substàncies la detecció de les quals és possible gràcies a l'aparició de tecnologies analítiques més sensibles.

En el present Treball de Fi de Màster s'ha desenvolupat un estudi de l'eliminació de diversos d'aquests contaminants emergents, en particular dels denominats "Compostos Orgànics Persistentes" (COPs), emprant la tècnica d'adsorció, amb la particularitat de l'ús de cautxú provinent de "Pneumàtics Fora d'Us (PFU) com a adsorbent.

Per a fer aquest estudi, en primer lloc s'han seleccionat diverses substàncies considerades contaminants emergents (bisfenol A, ibuprofeno i cafeïna). Després, s'han seleccionat les variables del procés a avaluar (concentració de PFU, concentració de COP i rang de grandària de les partícules de PFU) i s'ha estudiat la influència de cadascuna d'elles en el rendiment d'eliminació mitjançant assajos Jar Test. Els millors rendiments d'eliminació han sigut del 90,5% per al bisfenol A i del 12,1% per al ibuprofeno, mentre que no es va aconseguir eliminar cafeïna en les condicions d'operació establides.

Per a comprovar la possibilitat de reutilitzar el cautxú de PFU, després de la seua utilització amb aquests contaminants, com a material per a fabricar paviments en parcs, gimnasos... es van realitzar assajos de desorció simulant les condicions del contacte d'aquest material amb aigua de pluja, obtenint un alliberament màxim del 31, % per al bisfenol A i del 100% per al ibuprofeno.

Una vegada acabada la fase experimental, s'han seleccionat les condicions òptimes pera a la realització del disseny d'una instal·lació de tractament d'una aigua residual amb un contingut en 2,34 mg·L⁻¹ amb un cabal de 2000 m³/d.

Palabras clave: Contaminants emergents, aigües residuals, adsorció, pneumàtics fora d'ús.

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d

ABSTRACT

The consumption of freshwater by the population is increasing over time, so it is necessary to look for ways to meet this demand. One of them is wastewater treatment, which is difficult due to the presence of emerging pollutants, i.e. substances whose detection is possible thanks to the emergence of more sensitive analytical technologies.

In this Master's Thesis, a study has been developed on the elimination of several of these emerging pollutants, specifically the so-called "Persistent Organic Pollutants" (POPs), using the adsorption technique, with the particularity of using rubber from "End of Life Tyres" (ELT) as adsorbent.

In order to carry out this study, first of all, several substances considered as emerging pollutants (bisphenol A, ibuprofen and caffeine) were selected. Then, the process variables to be evaluated (ELT concentration, POP concentration and ELT particle size range) were selected and the influence of each of them on the removal performance of the process was studied by Jar Test. The best removal efficiencies obtained were 90,5% for bisphenol A and 12,1% for ibuprofen, while no caffeine removal was achieved under the established operating conditions.

To test the possibility of reusing ELT rubber, after its use with these contaminants, as a material for making pavements in parks, gyms... desorption tests were carried out simulating the conditions of contact of this material with rainwater, obtaining a maximum release of 31,5% for bisphenol A and 100% for ibuprofen.

Once the experimental phase was completed, the optimum conditions were selected for the design of a wastewater treatment plant with a content of 2,34 mg·L⁻¹ of bisphenol A and a flow rate of 2000 m³/d.

Palabras clave: Emerging pollutants, wastewater, adsorption, end of life tyres.

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



industrials
valència

DOCUMENTO 1:

MEMORIA

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d

ÍNDICE DE LA MEMORIA

1.	OBJETIVOS	1
2.	JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO	2
3.	MARCO NORMATIVO APLICADO	3
4.	ESTRUCTURA DE DESCOMPOSICIÓN DEL TRABAJO (EDT).....	4
5.	INTRODUCCIÓN TEÓRICA	6
5.1.	Problemática del agua	6
5.2.	Contaminantes emergentes	7
6.	TRATAMIENTO DE COMPUESTOS ORGÁNICOS PERSISTENTES	9
6.1.	Antecedentes	9
6.2.	Adsorción.....	14
6.2.1.	Fundamentos.....	14
6.2.2.	Materiales adsorbentes: Neumáticos Fuera de Uso	17
7.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	22
7.1.	Preparación de las muestras de caucho NFU: separación granulométrica.....	23
7.2.	Ensayos de adsorción	25
7.2.1.	Preparación de las disoluciones	25
7.2.2.	Ensayos de Jar-test	26
7.2.3.	Técnicas analíticas	27
7.3.	Ensayos de desorción	31
8.	DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS	32
8.1.	Separación granulométrica del adsorbente por tamizado.....	32
8.2.	Resultados de los ensayos de adsorción	34
8.2.1.	Ensayos preliminares.....	35
8.2.2.	Ensayo de lixiviación de los blancos	36
8.2.3.	Adsorción del Bisfenol A.....	38
8.2.4.	Isotermas y Cinética de adsorción del Bisfenol A.....	42
8.2.5.	Adsorción del Ibuprofeno.....	46
8.2.6.	Isotermas y Cinética de adsorción del Ibuprofeno.....	50
8.3.	Resultados de los ensayos de desorción	54
9.	DISEÑO DE LA INSTALACIÓN	55
9.1.	Descripción de la instalación diseñada	56
9.2.	Diseño de los elementos de la instalación	58
10.	ESTUDIO ECONÓMICO	63
11.	CONCLUSIONES	67
12.	BIBLIOGRAFÍA	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. EDT del proyecto.	5
Figura 2. Detalle de las regiones del mundo con mayor riesgo de estrés hídrico (Hofste et al., 2019)..	6
Figura 3. Origen y ciclo de retorno de los contaminantes emergentes (Ebele et al., 2017).	7
Figura 4. Estructura química de (de izquierda a derecha): bisfenol A, cafeína e ibuprofeno (PubChem®).....	9
Figura 5. Rendimientos de eliminación de diferentes COP empleando membranas de NF (Licona et al., 2018).....	10
Figura 6. Rendimientos de eliminación de diferentes COP empleando membranas de OI (Licona et al., 2018).....	11
Figura 7. Evolución de la concentración de BPA en el permeado de un sistema de membranas de OI (Dudziak et al., 2018).....	11
Figura 8. Rendimiento de eliminación de diferentes bisfenoles en el tratamiento de fangos activos (día 17-23) (Qian et al., 2021).	13
Figura 9. Evolución de los NFU gestionados en España entre 2011 y 2019 (SIGNUS, 2020; TNU, 2019).	17
Figura 10. Composición media de un neumático (i-neumáticos, 2018).....	18
Figura 11. Gestión de NFU en España entre 2000 y 2012 (CEDEX, 2013). Rojo: vertido. Amarillo: revalorización energética. Naranja: revalorización material. Verde: reutilización.	19
Figura 12. Diagrama de bloques del proceso experimental seguido.	23
Figura 13. Tamizadora modelo BA200N (https://www.cisa.net/tamizadoras/).....	23
Figura 14. Equipo Jar-test modelo JLT-6 (https://www.velp.com/es-sa/jlt-series.aspx).....	27
Figura 15. pH-metro modelo GLP 21+ (http://www.crisoninstruments.com/es/laboratorio/medidor-de-ph/medidor-de-ph-de-sobremesa/Medidor-pH-glp-21).....	28
Figura 16. Conductímetro modelo GLP 31+ (http://www.crisoninstruments.com/es/laboratorio/conductimetro/de-sobremesa/ec-metro-glp-31).	28
Figura 17. Detalle del espectrofotómetro modelo Spectroquant Nova 30 (izquierda, http://www.laboquimia.es/catalogo/producto.php?codigo=20441097510001) y del termorreactor modelo TR 300 (derecha, descatalogado).....	29

Figura 18. Esquema general del equipo para HPLC. 1) Muestreador automático. 2) Bomba. 3) Detector. 4) Detector fluorescente. 5) Box interface. 6) Columna. 7) Sistema de toma de reactivos. 8) Sistema de adquisición de datos.....	30
Figura 19. Distribución de tamaños de partícula del granulado NFU.	33
Figura 20. Evolución del rendimiento de eliminación de las sustancias COP en los ensayos preliminares.	35
Figura 21. Evolución del rendimiento de eliminación de BPA con el tiempo según la concentración de NFU (Rango R1). Izquierda: BPA 2ppm. Derecha: BPA 10 ppm.	38
Figura 22. Evolución del rendimiento de eliminación de BPA con el tiempo según la concentración de NFU (Rango R2). Izquierda: BPA 2ppm. Derecha: BPA 10 ppm.	38
Figura 23. Evolución del rendimiento según concentración de BPA (Rango partícula 1). Izq.: NFU 15 g/L. Centro: NFU 7,5 g/L. Derecha: NFU 2 g/L.....	39
Figura 24. Evolución del rendimiento según concentración de BPA (Rango partícula 2). Izq.: NFU 15 g/L. Centro: NFU 7,5 g/L. Derecha: NFU 2 g/L.....	40
Figura 25. Curvas de respuesta para BPA obtenidas mediante un diseño de experimentos.	40
Figura 26. Curvas de superficie para BPA. Arriba: sin efecto del adsorbato. Abajo: sin efecto del rango de partícula.....	41
Figura 27. Ajuste de datos de BPA a isotermas. Izquierda: Langmuir. Centro: Freundlich. Derecha: Sips.	42
Figura 28. Ajuste de datos de BPA a cinética de pseudo-primer orden.....	44
Figura 29. Ajuste de datos de BPA a cinética de pseudo-segundo orden.....	45
Figura 30. Evolución del rendimiento de eliminación de IBU con el tiempo según la concentración de NFU (Rango R1). Izquierda: IBU 2ppm. Derecha: IBU 10 ppm.	46
Figura 31. Evolución del rendimiento de eliminación de IBU con el tiempo según la concentración de NFU (Rango R2). Izquierda: IBU 2ppm. Derecha: IBU 10 ppm.	47
Figura 32. Evolución del rendimiento según concentración de IBU (Rango 1). Izq.: NFU 15 g/L. Centro: NFU 7,5 g/L. Derecha: NFU 2 g/L.....	48
Figura 33. Evolución del rendimiento según concentración de IBU (Rango 2). Izq.: NFU 15 g/L. Centro: NFU 7,5 g/L. Derecha: NFU 2 g/L.....	48
Figura 34. Curvas de respuesta para IBU obtenidas mediante un diseño de experimentos.	49
Figura 35. Curvas de superficie para IBU. Arriba: sin efecto del adsorbato. Abajo: sin efecto del rango de partícula.....	50

Figura 36. Ajuste de datos de IBU a isothermas. Izquierda: Langmuir. Centro: Freundlich. Derecha: Sips.	51
Figura 37. Ajuste de datos de IBU a cinética de pseudo-primer orden.	52
Figura 38. Ajuste de datos de IBU a cinética de pseudo-segundo orden.....	53
Figura 39. Evolución de BPA desorbido. Izquierda: rango de partícula R1. Derecha: rango de partícula R2.....	54
Figura 40. Evolución de IBU desorbido. Izquierda: rango de partícula R1. Derecha: rango de partícula R2.....	55
Figura 41. Diagrama de la instalación diseñada.	57
Figura 42. Bomba seleccionada modelo SL.45.150.170.4.52H.S.N.51D.A (Grundfos).....	61
Figura 43. Detalle de los tornillos sin fin.	62
Figura 44. Detalle de elementos de la instalación. Agitador eléctrico (izquierda) y filtro de partículas (derecha).	62

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades físicas de los contaminantes emergentes estudiados (PubChem®).	9
Tabla 2. Diferencias entre fisisorción y quimisorción.	14
Tabla 3. Parámetros de configuración de la tamizadora.....	24
Tabla 4. Método cromatográfico para la detección de los diferentes COP.	31
Tabla 5. Distribución de tamaños del granulado NFU.....	33
Tabla 6. Cálculo de masa de caucho NFU para una sustancia y tamaño de partícula dados.....	34
Tabla 7. Codificado de los ensayos de Jar-test.....	34
Tabla 8. Valores de pKa e índice de reparto octanol-agua de los COP estudiados.....	36
Tabla 9. Resultados de los ensayos de lixiviación de los blancos.....	37
Tabla 10. Valores de p-value obtenidos en el diseño de experimentos de BPA.	41
Tabla 11. Parámetros de referencia de las isothermas estudiadas para BPA.....	43
Tabla 12. Parámetros de referencia del ajuste de datos de BPA a pseudo-primer orden.....	44
Tabla 13. Parámetros de referencia del ajuste de datos de BPA a pseudo-segundo orden.....	45
Tabla 14. Valores de p-value obtenidos para el diseño de experimentos de IBU.....	49
Tabla 15. Parámetros de referencia de las isothermas estudiadas para IBU.....	51
Tabla 16. Parámetros de referencia del ajuste de datos de IBU a pseudo-primer orden.	52
Tabla 17. Parámetros de referencia del ajuste de datos de IBU a pseudo-segundo orden.....	53
Tabla 18. Parámetros de diseño de la instalación del proyecto.	56
Tabla 19. Costes anuales del personal de la planta.	63
Tabla 20. Costes anuales de materiales y fungibles de la planta.	64
Tabla 21. Desglose de potencia consumida por los equipos de la instalación.....	64
Tabla 22. Costes totales anuales de la instalación.	66

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.

1. OBJETIVOS

El principal objetivo de este trabajo de final de máster (TFM) es el diseño de una instalación para el tratamiento de una corriente de agua residual que contenga compuestos orgánicos persistentes, los cuales presentan dificultad para ser eliminados en las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales. Dicho tratamiento se realizará utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente.

Para conseguir esto, se plantean unos objetivos específicos que deben alcanzarse:

- Mediante una búsqueda bibliográfica, deben determinarse las condiciones en que los neumáticos fuera de uso puedan ser efectivos como adsorbente, escogiendo aquellos contaminantes orgánicos persistentes de mayor interés actualmente, y seleccionando las condiciones de operación a estudiar en los ensayos experimentales.
- Se realizarán unos ensayos preliminares para determinar cuáles de las sustancias seleccionadas son aptas para el proceso de adsorción con los NFU en las condiciones de operación establecidas.
- Se llevarán a cabo ensayos a escala de laboratorio en los cuales se realizará la adsorción de los diferentes contaminantes seleccionados en los ensayos previos con el caucho de NFU. En estos ensayos se evaluará la influencia de los siguientes parámetros: tamaño de partícula y concentración del adsorbente y concentración del adsorbato.
- Obtener las condiciones óptimas del proceso de adsorción para maximizar el rendimiento de eliminación de los compuestos orgánicos persistentes estudiados.
- A partir de los resultados experimentales conseguidos, se procederá a realizar un estudio para determinar la cinética e isoterma de adsorción que mejor se ajusten a los datos experimentales.
- Se realizarán ensayos de desorción para determinar si los contaminantes retenidos en el caucho de NFU pueden ser liberados de nuevo al medio ambiente, de cara a una posible reutilización del adsorbente empleado.

Finalmente, se diseñará una planta de tratamiento para un agua residual a partir de los resultados obtenidos en la experimentación. Esta planta se diseñará para conseguir un determinado rendimiento de eliminación del contaminante seleccionado. A partir de este diseño, se realizará un estudio económico de la planta y se redactarán los documentos requeridos (diseño, planos y presupuesto).

2. JUSTIFICACIÓN DEL TRABAJO

La realización de este TFM cuenta con una doble justificación: académica y técnica.

Desde un punto de vista técnico, cabe destacar que el agua es un recurso natural fundamental para la vida en la Tierra. El consumo de este recurso se ha incrementado en los últimos años, siendo destinado a diferentes actividades domésticas, industriales o agrícolas. Uno de los problemas que está ocurriendo es la detección de compuestos orgánicos industriales tanto en aguas superficiales como subterráneas e incluso en aquellas destinadas a consumo humano. Se trata de compuestos que se encuentran en bajas concentraciones, por lo que durante mucho tiempo habían pasado inadvertidos, debido a que los equipos de medida no estaban suficientemente desarrollados.

Dichos compuestos, representan una grave amenaza para los ecosistemas, así como para la salud de las personas. De ahí que en todo el mundo estén surgiendo una gran cantidad de estudios con el objetivo de ver el alcance de estas sustancias, cuáles son sus efectos en la población, a partir de qué cantidades producen efectos adversos en las personas y/o el medioambiente, y más importante, de qué forma pueden ser eliminados.

Finalmente, en este trabajo también se desea tener en cuenta los objetivos de desarrollo sostenible, como la “economía circular”, es decir, un modelo productivo destinado a alargar la vida útil de los productos identificando posibles alternativas a su gestión, de forma que se puedan obtener subproductos con igual o mayor valor añadido. Así, se estudiará un proceso y una sustancia que puedan encajar dentro de lo que se denomina “economía circular”, de forma que permita solucionar la problemática principal del tratamiento del agua residual, a la vez que no genere residuos nuevos, sino materias primas que a su vez puedan utilizarse en otras aplicaciones. Con ello se persigue estudiar si los NFU se pueden utilizar para eliminar de compuestos emergentes y si posteriormente pueden ser reutilizados como materia prima para otros usos (pavimentación en parques, pistas atletismo...).

Por otro lado, desde un punto de vista académico, el TFM supone la culminación de todos los conocimientos adquiridos durante la etapa universitaria, tanto en el *Grado en Ingeniería Química* como en el *Máster Universitario en Ingeniería Química*. Así, en asignaturas como *Bioprocesos aplicados al tratamiento de residuos* y *Tratamiento biológico de aguas residuales*, se ha hecho hincapié en diferentes métodos de tratamiento de residuos aplicados en este mismo TFM, en la importancia que tienen en la preservación del medio ambiente y en cómo algunos de estos métodos pueden contribuir al desarrollo de una verdadera “economía circular”. También se ha afianzado el conocimiento de asignaturas como *Dirección y gestión de proyectos*, la cual proporciona herramientas para mejorar la redacción de documentos técnicos.

No menos importante, en el TFM intervienen competencias transversales como el conocimiento de problemas contemporáneos, la gestión del tiempo o la responsabilidad ética, medioambiental y profesional. Se trata de valores necesarios para un buen desempeño tanto en la labor estudiantil como en la profesional, y han servido para desarrollar con perspectiva los objetivos del TFM.

3. MARCO NORMATIVO APLICADO

Tal y como se ha comentado en el punto anterior, la presencia cada vez mayor de los contaminantes emergentes supone un peligro para la salud de la población. Por ello, a nivel internacional, desde la Unión Europea se ha desarrollado una normativa destinada a controlar y solucionar esta problemática. Este tipo de medidas suelen estar incluidas dentro de la legislación relativa a las políticas de aguas de cada territorio, por lo que también se encuentran contempladas a nivel nacional y regional. Por otro lado, también se ha consultado legislación nacional relativa a los residuos y su tratamiento, poniendo el foco en el residuo que se utilizará en el presente TFM: caucho de neumáticos fuera de uso.

A continuación, se muestra la legislación más relevante, clasificada según si es de ámbito internacional, nacional o regional.

Legislación europea

- Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas.
- Decisión nº2455/2001/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 20 de noviembre de 2001, por la que se aprueba la lista de sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas.
- Reglamento (CE) nº1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 18 de diciembre de 2006, relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos (REACH), por el que se crea la Agencia Europea de Sustancias y Preparados Químicos.
- Directiva 2008/105/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008, relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas.
- Decisión de Ejecución (UE) 2018/840 de la Comisión, de 5 de junio de 2018, por la que se establece una lista de observación de sustancias a efectos de seguimiento a nivel de la Unión en el ámbito de la política de aguas.
- Reglamento (UE) 2020/741 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 25 de mayo de 2020, relativo a los requisitos mínimos para la reutilización.

Legislación española

- Ley 38/1992, de 28 de diciembre, de Impuestos Especiales.
- Ley 10/1998, de 21 de abril, de residuos.
- RD 1619/2005, de 30 de diciembre, sobre la gestión de neumáticos fuera de uso.
- RD 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas residuales.

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.

- RD 60/2011, de 21 de enero, sobre las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas.
- Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados
- RD 817/2015, de 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental.

Legislación de la Comunidad Valenciana

- Edicto del Excelentísimo Ayuntamiento de Valencia, de 14 de enero de 2016, sobre aprobación definitiva de la nueva Ordenanza Municipal Reguladora de Saneamiento

4. ESTRUCTURA DE DESCOMPOSICIÓN DEL TRABAJO (EDT)

A continuación, se presenta la estructura de descomposición del trabajo, conocida como EDT. Ésta sirve a modo de planificación del proyecto, dividiendo el mismo en diferentes tareas, que a su vez contienen diferentes actividades. En la EDT de este proyecto se ha optado por dividir el proyecto en cuatro apartados: estudio previo, la parte experimental realizada en laboratorio, el diseño de la instalación propuesta y la redacción de los documentos técnicos necesarios. Tanto en la parte experimental como en el diseño de la instalación se incluyen las revisiones periódicas realizadas con los tutores, con el objetivo de comprobar el estado del TFM y planificar cambios en los procedimientos en caso de que fuera necesario.

A continuación, se presenta la EDT realizada (Figura 1).

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.

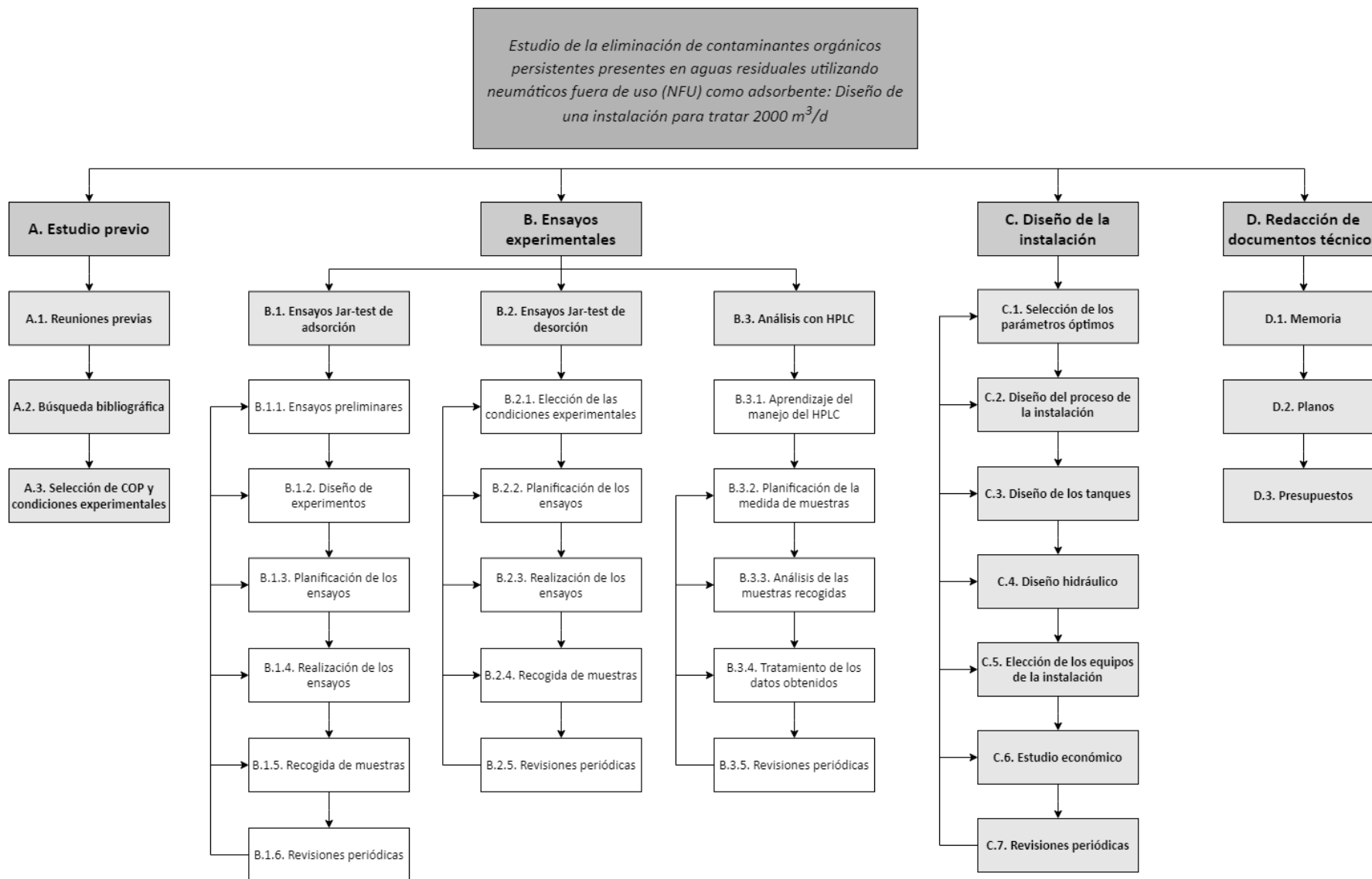


Figura 1. EDT del proyecto.

5. INTRODUCCIÓN TEÓRICA

5.1. Problemática del agua

El agua es un recurso muy valioso para la humanidad. A medida que pasan los años, el consumo de agua dulce está aumentando en todo el mundo.

El aumento de la demanda de agua se debe principalmente al gasto en regadío, que consume un 75% del total consumido en España, seguido del uso doméstico del agua (14%) y del agua empleada por la industria (6%) (Barahona Alvarez, 1993). En España, el consumo de agua en los hogares en 2018 se situó en los 133 L/hab·día (INE, 2020). Las variaciones entre regiones son significativas, siendo la Comunidad Valenciana aquella con un consumo más elevado: 175 L/hab·día.

Esta situación, unida a una mala gestión del agua en España (hasta un 15,4% del total de agua suministrada se pierde en forma de fugas, roturas o averías en el suministro (INE, 2020)), coloca al país en un riesgo elevado de sufrir una situación de “estrés hídrico”. El estrés hídrico se define como aquella situación en la que los recursos de agua dulce disminuyen debido a una demanda superior a la cantidad de agua disponible o a que no tiene una calidad apta para su uso (Sandoval, 2017). Las áreas más afectadas por este fenómeno son el Norte de África y Oriente Medio, tal y como se ve en la Figura 2 (Hofste et al., 2019). España es uno de los países que sufre estrés hídrico alto, concretamente se encuentra en el puesto 28 de los países con más riesgo de estrés hídrico.

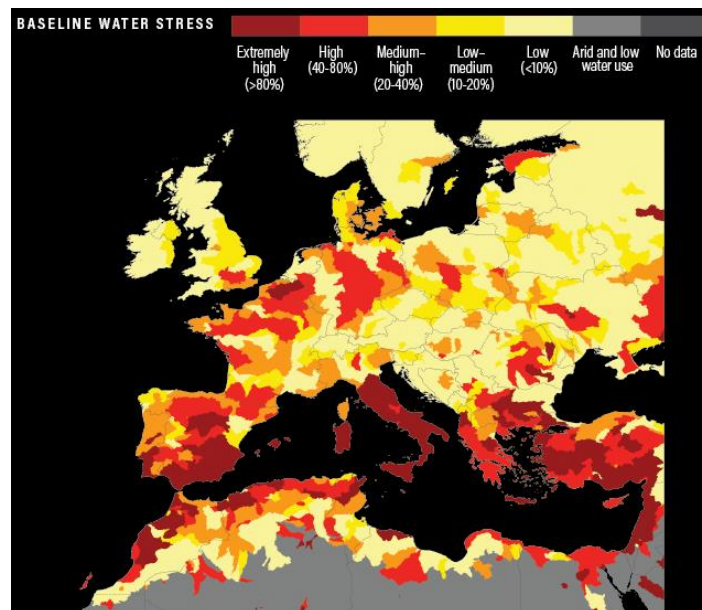


Figura 2. Detalle de las regiones del mundo con mayor riesgo de estrés hídrico (Hofste et al., 2019).

Existen varios enfoques con los que se puede abordar la problemática: aumentar la eficiencia de la tecnología aplicada a la agricultura, adecuar el estilo de vida de la población a la cantidad de agua disponible, potenciar el tratamiento de las aguas residuales, etc. Esta última vía permite la reutilización de una gran cantidad de agua que de otro modo se perdería. No obstante, el tratamiento de las aguas debe hacerse correctamente para asegurar que el agua resultante posee

una calidad apta para su consumo. Es aquí donde surgen las dificultades, destacando la presencia de los contaminantes emergentes en el agua.

5.2. Contaminantes emergentes

Un contaminante emergente es todo aquel contaminante previamente desconocido o no reconocido como tal, cuya presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva, pero cuya detección en el medio ha sido posible gracias al desarrollo de nuevas tecnologías analíticas más sensibles (Barceló, 2014). Muchos de estos compuestos se incluyen dentro de los denominados como compuestos orgánicos persistentes (COP).

Los COP engloban una gran cantidad de compuestos con diferentes aplicaciones: productos de higiene y cuidado personal, fármacos, compuestos industriales, drogas de abuso, etc. También se incluyen en esta categoría los microplásticos (partículas de diferentes polímeros cuyo tamaño es inferior a 5 mm). La mayoría de estos contaminantes, tras su uso o consumo, son vertidos junto a las aguas residuales tanto urbanas como industriales. El problema es que las plantas de tratamiento convencionales no siempre son capaces de eliminar estos compuestos, con lo que acaban en los mares. Una vez allí, las sustancias tienen varias vías para volver a las personas. Tal como puede verse en la Figura 3, existen varias vías de retorno de los productos farmacéuticos. Cuando estos productos se emplean en personas, parte de estos fármacos son desechados o excretados, llegando a las plantas depuradoras mezclados con las aguas residuales, que como no son capaces de eliminar el 100% de estas sustancias pueden acabar llegando a las aguas superficiales o subterráneas, y de ahí pasar al agua potable. También pueden acumularse en el fango producido en las EDAR, el cual si es utilizado en agricultura puede pasar a los alimentos que se ingieren. Por otro lado, cuando estos compuestos se administran a los animales, como por ejemplo los antibióticos, en el caso de que no puedan ser metabolizados completamente por los animales, pueden volver a la cadena de alimentación humana, con lo que se produce de nuevo el retorno.

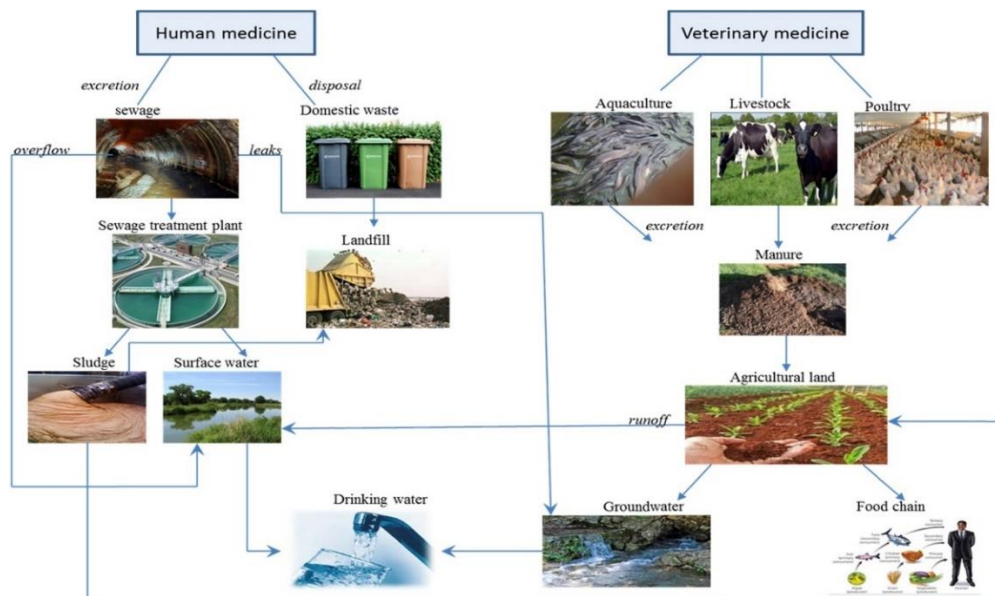


Figura 3. Origen y ciclo de retorno de los contaminantes emergentes (Ebele et al., 2017).

Cada vez se publican más estudios que demuestran que este retorno de los contaminantes emergentes ya se está produciendo a gran escala. Por ejemplo, un análisis de las plantas de tratamiento de aguas residuales encargadas de gestionar el 50% de las aguas de Cádiz ha detectado la presencia de microplásticos tanto a la entrada como a la salida de la planta (Franco et al., 2020). Lo mismo ocurre con los fármacos: en la cuenca hidrográfica del Ebro se detectaron hasta 32 fármacos de los 43 monitoreados, destacando la presencia de antiinflamatorios, como el ibuprofeno (con concentraciones de hasta 1,43 µg/L) (Silva et al., 2011). Como puede verse, los contaminantes emergentes, aunque en concentraciones bajas, ya se encuentran en la mayoría de aguas. Además, se trata de un problema global: en un estudio llevado a cabo en el mar Báltico se ha detectado que solo 9 de 118 compuestos farmacéuticos estudiados conseguían ser eliminados por las plantas de tratamiento con un rendimiento superior al 95%, llegando solo la mitad de dichas sustancias a una eliminación del 50%. (HELCOM, 2017).

Todas estas sustancias pueden provocar una gran cantidad de efectos adversos en el ser humano, incluso a muy bajas concentraciones (Lei et al., 2015), por lo que, para garantizar la salud de la población, es importante desarrollar técnicas de detección y eliminación efectivas y económicamente viables.

En el presente TFM, se ha estudiado la eliminación mediante adsorción de varias sustancias consideradas contaminantes emergentes, las cuales se presentan a continuación:

- **Bisfenol A (BPA):** cuyo nombre IUPAC es 4,4'-(propano-2,2-diil)difenol, es un compuesto orgánico empleado en la industria como reactivo principal en la fabricación de resina epoxi; en la formación de polímeros policarbonatos o como aditivo en algunos tipos de PVC (Wazir & Mokbel, 2019). Los últimos estudios toxicológicos apuntan a que el BPA, en según qué concentraciones, puede alterar el sistema endocrino del ser humano, produciendo problemas hormonales, de fertilidad o incluso diferentes tipos de cánceres (Rochester, 2013).
- **Ibuprofeno:** cuyo nombre IUPAC es ácido (RS)-2-(4-isobutilfenil)propanoico, es un fármaco perteneciente a la familia de los antiinflamatorios no esteroideos (AINE). Dentro de esta clasificación, el ibuprofeno es el medicamento más consumido en España (Gómez-Acebo et al., 2018). A pesar de que algunos estudios afirman que el consumo excesivo de ibuprofeno no tiene consecuencias negativas en las personas (Farquhar et al., 1999), en lo que respecta a la fauna de los ecosistemas marinos, existe una amplia documentación que indica que sus ciclos reproductivos o sistemas inmunes sí pueden verse afectados por el ibuprofeno (González-Pérez et al., 2016; Gonzalez-Rey & Bebianno, 2011).
- **Cafeína:** la cafeína está considerada el compuesto psicoactivo más consumido en todo el mundo por su capacidad de estimular el sistema nervioso central. Se encuentra presente en el café, té, bebidas energéticas, algunas drogas, e incluso en forma de pastillas de cafeína pura. El consumo excesivo de cafeína está relacionado con problemas cardiovasculares (Cappelletti et al., 2018). Además, incluso a bajas concentraciones, la cafeína provoca varios efectos adversos en los organismos acuáticos (Li et al., 2020).

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.

A continuación, en la Tabla 1, se exponen algunas propiedades de interés de los compuestos presentados anteriormente.

Tabla 1. Propiedades físicas de los contaminantes emergentes estudiados (PubChem®).

Propiedad	Bisfenol A	Ibuprofeno	Cafeína
Fórmula molecular	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	C ₈ H ₁₀ N ₄ O ₂
Peso molecular (g/mol)	228,29	206,28	194,19
Solubilidad en agua a 25°C (mg/L)	120	21	21.600
Densidad (kg/m ³)	1.195 (a 25°C)	1.130 (a 25°C)	1.230 (a 18°C)

También se adjunta la Figura 4, donde se puede observar la estructura química que tienen dichos compuestos.

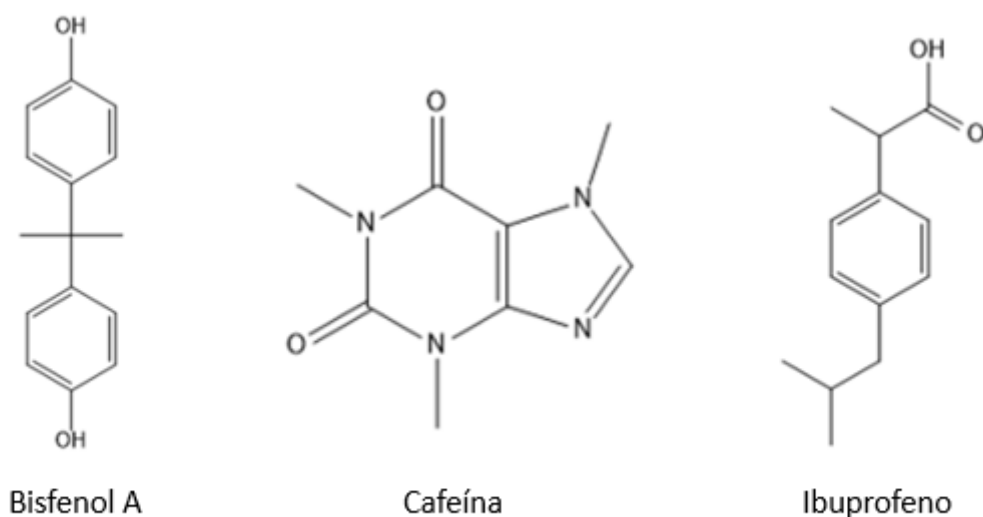


Figura 4. Estructura química de (de izquierda a derecha): bisfenol A, cafeína e ibuprofeno (PubChem®).

Como se puede ver, estos compuestos presentan diferentes estructuras entre sí, como: la longitud de las cadenas, grupos funcionales presentes en la estructura, solubilidad en el agua, etc. Por ello su comportamiento en el agua, así como su tratamiento, puede variar (Leal et al., 2010). Es por esto por lo que a continuación se comentarán varios métodos de tratamiento aplicados para su eliminación.

6. TRATAMIENTO DE COMPUESTOS ORGÁNICOS PERSISTENTES

6.1. Antecedentes

Tras determinar el peligro que suponen los compuestos orgánicos persistentes para la salud y el medioambiente, se procede al estudio de diversos métodos empleados en la eliminación de los

misimos. Para el tratamiento de aguas residuales, existen una gran variedad de procesos a emplear, tanto convencionales como nuevas tecnologías todavía en estudio (Luo et al., 2014). A continuación, se exponen algunos procesos aplicados a la eliminación de Bisfenol A (BPA), Ibuprofeno (IBU) y Cafeína (CAF).

➤ Eliminación por membranas

La eliminación de los COP ha sido estudiada en varios ensayos con membranas. Un ejemplo de esto lo encontramos en Licona et al., 2018, donde se han empleado plantas de nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (OI) a escala de laboratorio. Así, en ensayos a 23°C para el rango de 5 a 20 bar, empleando diferentes pH, se han conseguido rendimientos de eliminación del 93% para CAF e IBU (ver Figura 5), observando en IBU la presencia de un pH óptimo para su eliminación. La eliminación obtenida en los ensayos se debe a la exclusión por tamaño de las moléculas de COP en el seno de la membrana.

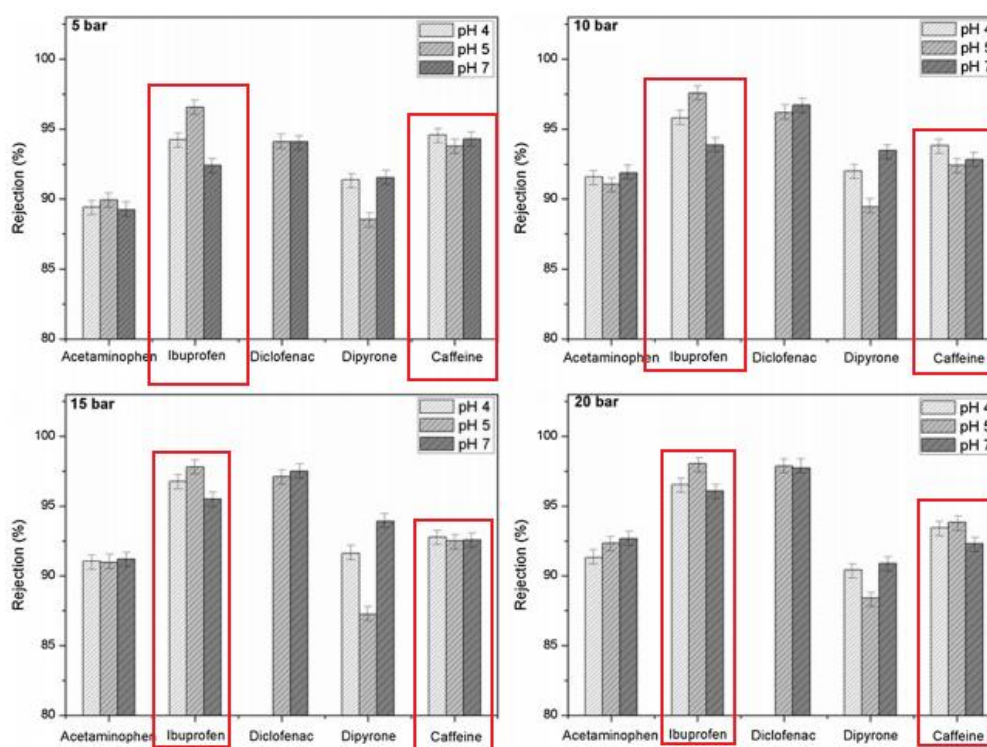


Figura 5. Rendimientos de eliminación de diferentes COP empleando membranas de NF (Licona et al., 2018).

De la misma forma, empleando membranas de OI en las mismas condiciones de presión, temperatura y pH, se observaron rendimientos de eliminación superiores al 90% para CAF e IBU. También se observó que el pH empleado en el ensayo provocaba variaciones significativas en los rendimientos de eliminación de la CAF. A continuación, se adjunta la Figura 6 para visualizar dichos resultados.

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.

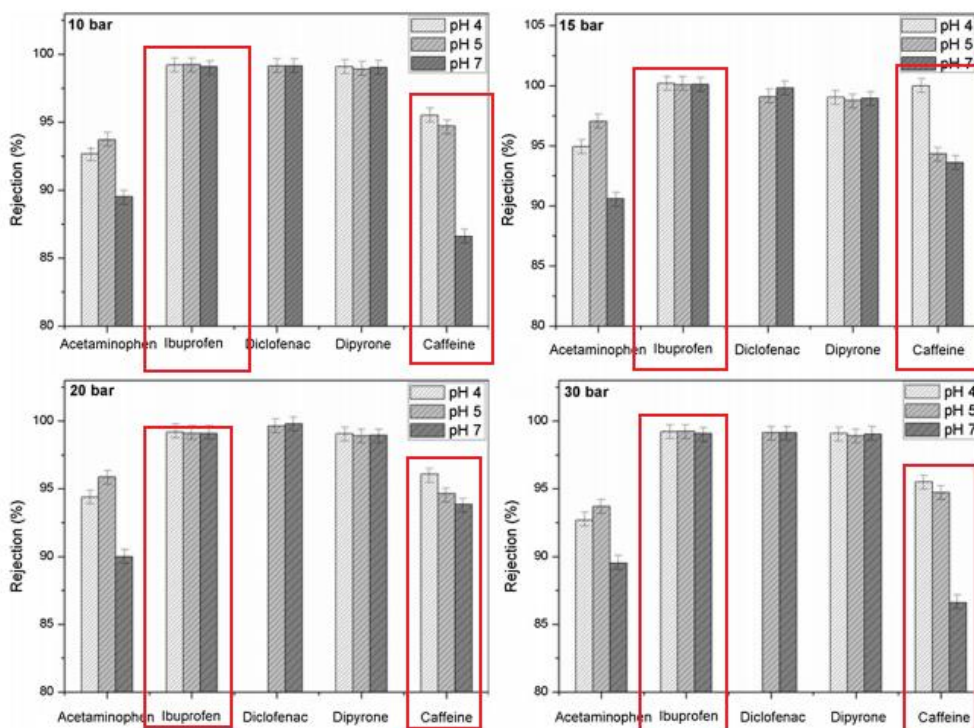


Figura 6. Rendimientos de eliminación de diferentes COP empleando membranas de OI (Licona et al., 2018).

Por otro lado, se ha estudiado que, empleando membranas de OI, para una temperatura de 20°C y una presión transmembranal de 2 MPa, partiendo de una concentración inicial de 1 mg/L, se ha logrado un rendimiento de eliminación de BPA del 75% (Dudziak et al., 2018), tal y como se comprueba en la Figura 7.

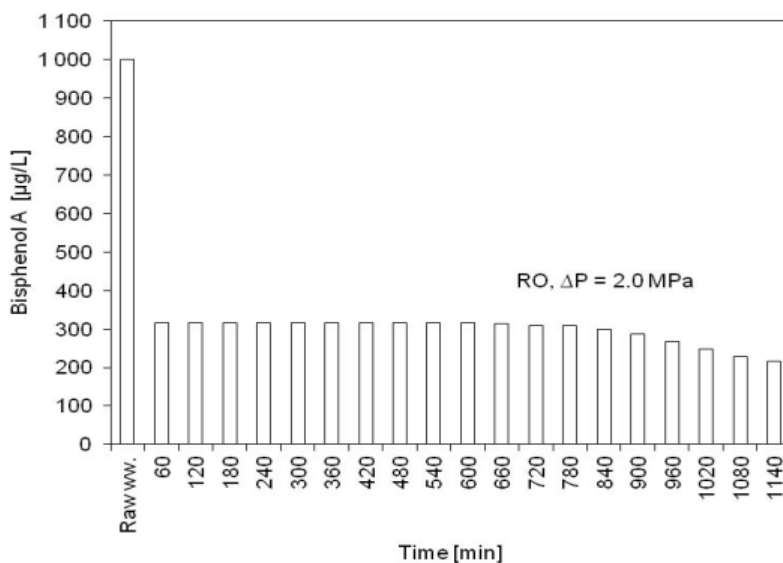


Figura 7. Evolución de la concentración de BPA en el permeado de un sistema de membranas de OI (Dudziak et al., 2018).

La ventaja de los procesos de membranas estudiados es que pueden aplicarse en una gran cantidad de procesos. No obstante, también existen inconvenientes. Por un lado, en las membranas suele producirse ensuciamiento durante su uso, lo cual obliga a llevar a cabo operaciones de limpieza, que suponen tiempos de parada y consumo de reactivos y, además, obliga a sustituir las membranas cada cierto tiempo. Además, los rangos de las presiones de trabajo habituales: 2-40 bar para UF-NF y hasta 80 bar para OI pueden suponer un coste energético elevado, al igual que el coste de limpieza y sustitución de las membranas.

➤ **Oxidación avanzada**

El proceso de oxidación avanzada puede realizarse empleando diferentes vías. En general, estos procesos están basados en la generación de radicales hidroxilo (OH·) capaces de descomponer la mayoría de compuestos orgánicos (Rodríguez-Peña & Barrera-Díaz, 2020).

Una de las vías que se han estudiado ha sido el proceso Fenton, que consiste en el uso de H₂O₂ y Fe²⁺ para dar lugar a la reacción Fenton. En concreto, se ha utilizado el proceso electro-Fenton aplicado a la eliminación de BPA. Con una concentración de BPA inicial de 5 ppm, bajo pH (entre 3,5 y 12,2) y una concentración de H₂O₂ de 6 ppm, se consiguió hasta un porcentaje de eliminación de BPA de casi el 100% en 2 horas (Yu et al., 2019).

Otro proceso de oxidación avanzada es la ozonización, donde el reactivo de partida es gas ozono. En este caso, partiendo de una concentración de IBU inicial de 10 ppm, ajustando parámetros como la temperatura, el pH, el flujo de ozono empleado, etc. se ha conseguido un rendimiento de eliminación del 93% en 4 horas (Saeid et al., 2018).

La ventaja de los procesos descritos es que no requieren tiempos elevados para conseguir buenos resultados (destacando la rapidez del proceso Fenton), y que no generan subproductos difíciles de eliminar. No obstante, se necesita un aporte continuo de los reactivos (H₂O₂ y Fe²⁺ u ozono, según el caso) para mantener la reacción en funcionamiento. Además, para una correcta eliminación, entran en juego muchos parámetros: electrolito utilizado, concentración del mismo, distancia entre electrodos, pH, flujo de gas, densidad de corriente, etc. Por tanto, es imprescindible realizar un análisis estadístico multivariable para optimizar el proceso y lograr un rendimiento elevado.

➤ **Tratamiento biológico de fangos activos**

Utilizando un reactor de fangos secuencial anaerobio (ASBR), se llevaron a cabo ensayos donde, durante 40 días, una corriente de agua que contenía 10 tipos diferentes de bisfenoles (incluyendo BPA) fue tratada con fangos activos, ajustando el pH a los valores de interés (7 y 9) y logrando rendimientos de eliminación de prácticamente el 100% (Qian et al., 2021), tal y como se muestra en la Figura 8.

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.

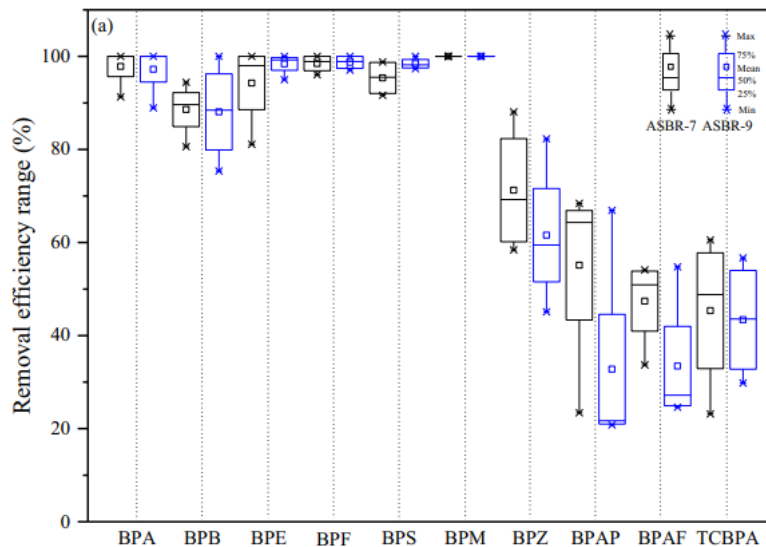


Figura 8. Rendimiento de eliminación de diferentes bisfenoles en el tratamiento de fangos activos (día 17-23) (Qian et al., 2021).

También se ha estudiado la eliminación de IBU y CAF en un reactor biológico secuencial. En este caso, se partió de una concentración inicial de cada COP de 2 ppm, utilizando un fango con una edad de 15 días, y una concentración de sólidos en suspensión del licor (SSLM) de 2,5 g/L. Realizando el control de los diferentes parámetros de operación durante 30 días, se obtuvo un rendimiento de eliminación mediante fangos activos del 100% para la CAF, y superior al 99,9% para el IBU (García-Estañ Marín et al., 2015).

Así, se concluye que el uso de tratamientos con fangos activos resulta de interés para la eliminación de los compuestos objeto de estudio de este TFM. No obstante, al igual que con la oxidación avanzada, se requiere el control de un gran número de variables de operación. Además, se ha observado que las propiedades de la corriente de entrada influyen significativamente en la eficacia del proceso, obteniendo por tanto rendimientos variables incluso dentro de una misma corriente tratada (Zhao et al., 2008). Otra cosa a tener en cuenta es que para poder llevar a cabo un tratamiento biológico es necesario que el agua residual contenga materia orgánica biodegradable.

Si se consideran aguas residuales de origen industrial donde no existe ese tipo de materia orgánica, se deben buscar otro tipo de tratamientos para eliminar los COP presentes.

Además de los tratamientos desarrollados a lo largo de este punto, existe una gran variedad de diferentes técnicas que se pueden emplear en el tratamiento de los COP. A continuación, se estudiará la tecnología empleada en el presente TFM: la adsorción.

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.

6.2. Adsorción

6.2.1. Fundamentos

La adsorción es un proceso que consiste en la utilización de una sustancia sólida o líquida, a la que se denominará “adsorbente”, para adherir en su superficie una sustancia normalmente orgánica, a la que se llamará “adsorbato”, que suele encontrarse en una corriente líquida o gaseosa. La unión entre el adsorbente y el adsorbato puede ser física (fisisorción) o química (quimisorción).

Existen algunas diferencias entre ambos fenómenos (Králik, 2014), detalladas en la Tabla 2, como el calor de adsorción, la reversibilidad del proceso o si el recubrimiento es en multicapas o monocapas, por ejemplo.

Tabla 2. Diferencias entre fisisorción y quimisorción (Králik, 2014).

Propiedad	Fisisorción	Quimisorción
Fuerzas de unión	Fuerzas de Van der Waals	Similar a un enlace químico
Calor de adsorción (kJ/mol)	10-40	20-400
Cambio químico en el adsorbato	Ninguno	Formación de un compuesto superficial
Reversibilidad	Totalmente reversible	Irreversible; el compuesto desorbido es distinto al adsorbido
Energía de activación	Baja	Alta
Efecto de la temperatura	Negativo	En ciertos rangos, positivo
Recubrimiento superficial	Multicapas	Monocapas

Una forma de estudiar un proceso de adsorción es la utilización de modelos físicos que incluyan las interacciones entre adsorbente y adsorbato, así como las condiciones del medio en que se produce la adsorción. A partir de dichos modelos se obtienen ecuaciones que relacionan la cantidad de materia adsorbida en un sólido en función de la concentración (Navarro-Laboulais et al., 2017). Estas ecuaciones reciben el nombre isothermas de adsorción, y pueden obtenerse teórica o empíricamente. Existen varios tipos de isothermas de adsorción, pero a continuación se presentan algunas de las más utilizadas.

➤ Isotherma de Langmuir

La isoterma de Langmuir es uno de los modelos más sencillos y utilizados. Este modelo presenta varias consideraciones (Navarro-Laboulais et al., 2017).

- La adsorción es un fenómeno localizado, ocurre en puntos localizados o “sitios” de la superficie.
- La superficie es energéticamente homogénea e independiente del grado de recubrimiento, por lo que la presencia de una molécula adsorbida no afecta al proceso de adsorción en un sitio vecino.

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.

- Cada sitio puede adsorber únicamente una molécula o átomo; el modelo sólo considera la formación de monocapa.

La ecuación que describe la isoterma de Langmuir es la siguiente.

$$q_e = \frac{q_0 \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$$

Siendo

- q_e la capacidad de adsorción por unidad de masa de adsorbente en el equilibrio, en mg/g.
- q_0 la capacidad máxima de adsorción por unidad de masa de adsorbente, en mg/g.
- K_L la constante de equilibrio, en L/mg.
- C_e la concentración de adsorbente en el equilibrio, en mg/L.

Para comprobar si una serie de datos experimentales se ajusta a la isoterma de Langmuir se puede emplear su expresión linealizada, de la forma.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_0} + \frac{1}{q_0} \cdot C_e$$

Lo cual a su vez permite la obtención de los parámetros q_0 y K_L

➤ **Isoterma de Freundlich**

La isoterma de Freundlich es un modelo deducido experimentalmente. Este modelo sólo es válido para ciertas concentraciones, a partir de las cuales deja de ser un modelo lineal (Singh, 2016).

La ecuación que describe la isoterma de Freundlich es la siguiente.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$$

Siendo

- K_F la constante de equilibrio de Freundlich de equilibrio, en (mg/g)/(mg/L)^{1/n}
- n es un factor de corrección relacionado con la linealidad de la isoterma y con lo favorecido que está el proceso de adsorción estudiado, cuanto más se acerca n al valor 1 más favorable es la adsorción (ECETOC, 2013).

Para comprobar si una serie de datos experimentales se ajusta a la isoterma de Freundlich se puede emplear su expresión linealizada, de la forma.

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \cdot C_e$$

A partir de esta ecuación, pueden deducirse los coeficientes K_F y n .

➤ **Isoterma de Sips**

La isoterma de Sips, también llamada isoterma de Langmuir-Freundlich, es un modelo que combina la expresión matemática de la isoterma de Langmuir, añadiendo el coeficiente n de la isoterma de Freundlich (Kumara et al., 2014). La ecuación que describe esta isoterma se presenta a continuación:

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.

$$q_e = \frac{q_0 \cdot (K_S \cdot C_e)^{1/n}}{1 + (K_S \cdot C_e)^{1/n}}$$

Siendo

- K_S la constante de equilibrio, en 1/mg.
- n es un factor de corrección

Para comprobar si una serie de datos se ajusta a la isoterma de Sips, la expresión anterior puede linealizarse, obteniendo la ecuación:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_S \cdot q_0} \cdot \left(\frac{1}{C_e}\right)^{1/n} + \frac{1}{q_0}$$

A la hora de explicar cómo funciona la cinética en los procesos de adsorción, el proceso suele dividirse en tres etapas (Largitte & Pasquier, 2016).

- Primero, se produce la transferencia de materia desde el adsorbato que se encuentra en el seno de la disolución hasta la superficie externa del adsorbente.
- A continuación, ocurre la difusión interna del adsorbato en el adsorbente, hasta llegar a los sitios del material.
- La última etapa es la adsorción propiamente dicha del adsorbato en el material adsorbente.

Según la etapa que limite el proceso de adsorción, se han desarrollado diferentes modelos que explican la cinética. A continuación se presentan algunos de ellos (Qiu et al., 2009).

➤ **Modelo cinético de pseudo-primer orden**

La ecuación que emplea este modelo fue presentada por Lagergren, y se expone a continuación.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t)$$

Siendo

- q_t la capacidad de adsorción por unidad de masa de adsorbente para un tiempo t, en mg/g.
- k₁ la constante cinética de pseudo-primer orden, en min⁻¹.

Integrando y reordenando la ecuación, se obtiene la siguiente expresión.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 \cdot t$$

➤ **Modelo cinético de pseudo-segundo orden**

Este modelo fue descrito por Ho. Su ecuación es la siguiente.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2$$

Siendo

- k₂ la constante cinética de pseudo-segundo orden, en g/(mg·min)

Integrando y reordenando la ecuación, se llega a la siguiente expresión.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 + q_e^2} + \frac{1}{q_e}$$

6.2.2. Materiales adsorbentes: Neumáticos Fuera de Uso

A la hora de conseguir los mejores resultados en la adsorción, entran en juego muchos parámetros que se deben optimizar. Uno de los más importantes es el material adsorbente. Un parámetro muy útil para saber la viabilidad de un material como adsorbente es comprobar su área superficial, ya que como se ha explicado anteriormente, el fenómeno de adsorción ocurre en los sitios activos del material, por lo que, a mayor área superficial más cantidad de sitios y por tanto mayor capacidad de adsorción. Uno de los materiales adsorbentes más utilizados es el carbón activo, debido a su elevada área superficial (Peterson, 2012). Además, se trata de un material barato, facilitando su acceso para la experimentación.

No obstante, en el siguiente TFM se utilizará otro material adsorbente, en concreto, caucho procedente de neumáticos fuera de uso.

El término “neumáticos fuera de uso” (NFU) es la denominación que engloba a aquellos neumáticos convertidos en residuo de acuerdo con lo establecido en la Ley 10/1998, de 21 de abril, de Residuos. Debido a que se trata de un componente fundamental en la industria automovilística, la cantidad de NFU generados en la Unión Europea ha aumentado en los últimos años, pasando de 2563 miles de toneladas en 2010 a aproximadamente 3148 en 2018 (ETRMA, 2020). En España se ha reproducido la misma tendencia, tal y como se aprecia en la Figura 9.

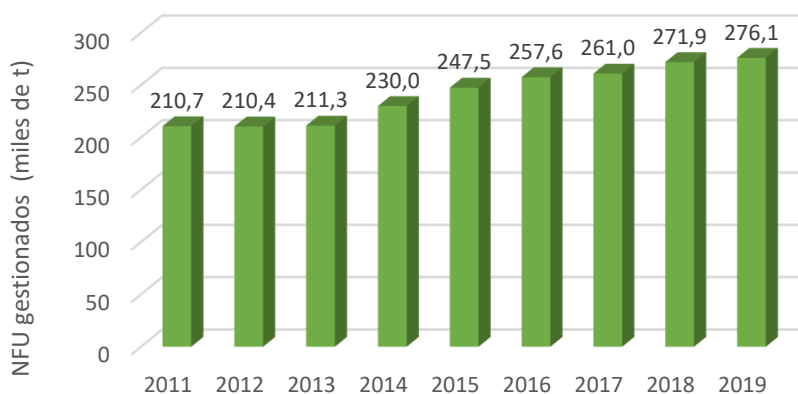


Figura 9. Evolución de los NFU gestionados en España entre 2011 y 2019 (SIGNUS, 2020; TNU, 2019).

➤ Composición

En cuanto a los NFU, el compuesto principal que los forma es el caucho. Este compuesto puede ser natural o sintético según su origen. Por lo general, los neumáticos emplean una mezcla de ambos tipos de caucho. Esto se debe a que las propiedades mecánicas de ambos materiales varían, y

pueden complementarse: mientras que el caucho natural destaca por su resistencia a la tracción o al calentamiento, el sintético destaca por su permeabilidad y resistencia al desgaste. A pesar de que la composición de los neumáticos puede variar según el fabricante, generalmente, están formados por caucho sintético y natural (41%), negro de carbono (28%), acero (14%) y textil (16%), además de algunos elementos minoritarios (TNU, 2019). Estos materiales se encuentran distribuidos en varios elementos que conforman el neumático, tal y como se puede ver en la Figura 10.



Figura 10. Composición media de un neumático (i-neumáticos, 2018).

➤ Legislación aplicable

Hasta la entrada en vigor del RD 1619/2005, de 30 de diciembre, sobre la gestión de neumáticos fuera de uso, una gran proporción de este residuo era destinado a vertedero, lo cual supone un impacto medioambiental elevado, tanto por el aumento en la producción de NFU como por el impacto medioambiental de los mismos en caso de incendio u otro tipo de accidentes. Además, las partículas que se desprenden por el rozamiento del neumático con el asfalto pueden llegar a lagos, ríos, EDARS y finalmente al océano, contribuyendo entre un 5-10 % a la cantidad total de microplásticos presentes en el mar (Jan Kole et al., 2017).

Tras la entrada en vigor del RD 1619/2005, la gestión de los neumáticos fuera de uso cambia: se prohíbe depositar neumáticos en vertedero, y se obliga a los productores de neumáticos (ya sea de forma individual u organizados conjuntamente) a preparar planes empresariales de prevención de neumáticos fuera de uso, en los cuales detallan actuaciones dedicadas a alargar la vida útil de los neumáticos y facilitar aspectos como su reutilización, reciclado o valorización.

Además, con la entrada en vigor de la ley 22/2011, de residuos, se establece un orden de prioridad, o jerarquía, en las actuaciones que dichas políticas de gestión de residuos deben seguir: prevención (en la generación de residuos), preparación para la reutilización, reciclado, valorización (incluyendo la energética) y por último eliminación.

➤ Sistemas de Gestión Integral

Para cumplir con la ley, los productores españoles de neumáticos formaron dos Sistemas Integrales de Gestión (SIG) de estos NFU: SIGNUS (Sistema Integral de Gestión de Neumáticos Usados) y TNU (Tratamiento de Neumáticos Usados, S.L.). Ambas sociedades gestionan aproximadamente el 90% de los NFU producidos en el mercado español. A nivel nacional la estrategia que se ha escogido es eliminar el vertido de NFU y potenciar la revalorización material y energética, dejando en segundo plano la reutilización, tal y como se ve en la Figura 11 (nótese el cambio a partir de 2005, tras la prohibición de depositar neumáticos en vertedero y la creación de los SIG en España).

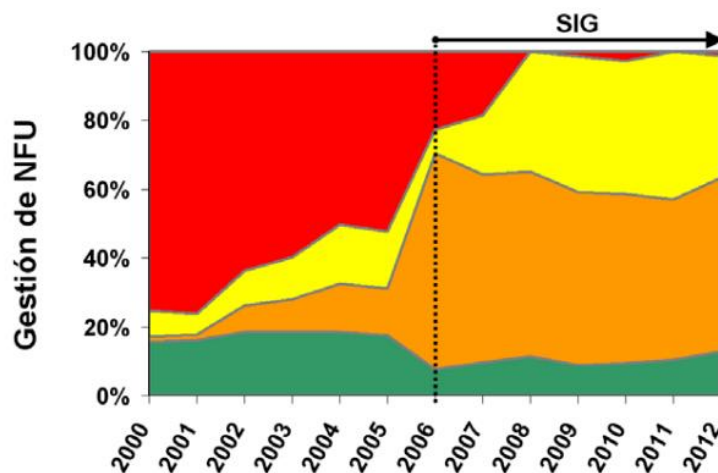


Figura 11. Gestión de NFU en España entre 2000 y 2012 (CEDEX, 2013). Rojo: vertido. Amarillo: revalorización energética. Naranja: revalorización material. Verde: reutilización.

➤ Jerarquía de gestión de NFU

Tal y como se ha comentado anteriormente, la Ley 22/2011 establece la siguiente jerarquía en la gestión de residuos:

- Prevención: engloba todas aquellas medidas realizadas durante el diseño, producción, distribución o consumo de una sustancia o producto, para reducir la cantidad de residuos, el contenido de sustancias nocivas en los mismos y los impactos negativos sobre el medio ambiente y la salud humana. En el ámbito de los NFU, los mecanismos de prevención se dirigen en dos direcciones: un mejor diseño en la composición y diseño del neumático con el fin de mejorar su rendimiento, y la concienciación de la población para realizar un buen mantenimiento de los neumáticos, evitando un desgaste anómalo y alargando su vida útil.
- Preparación para la reutilización: consiste en la comprobación, limpieza o reparación a partir de la cual un producto o componente de producto convertido en residuo se prepara para reutilizarse sin realizar ninguna otra transformación previa. Para el caso de los NFU, el proceso de reutilización más utilizado es el recauchutado. Este proceso consiste en la sustitución de la banda de rodadura del neumático por una nueva. De esta forma, el neumático duplica su vida útil manteniendo el mismo rendimiento y seguridad que un

neumático convencional, y siguiendo su misma homologación (norma E9 del Ministerio de Industria). Otras acciones para favorecer la reutilización de NFU es la promoción del uso de neumáticos de ocasión.

- Reciclado: incluye aquellas operaciones de valorización a partir de la cual los materiales de los residuos son transformados en nuevos productos, tanto con su finalidad original como con cualquier otra finalidad. A la hora de reciclar los NFU, se puede hacer tanto en conjunto como con sus componentes por separado. Así, un conjunto de NFU puede emplearse para crear protecciones en circuitos automovilísticos o como material de relleno para construir terraplenes. En cuanto al reciclaje de los materiales por separado, los más valorados son el caucho y el acero. El acero suele reciclarse como materia prima gracias a su alta calidad. Por otra parte, el caucho es el elemento que más aplicaciones tiene una vez separado del resto. El material puede emplearse en la pavimentación de superficies como campos de atletismo, en losetas de seguridad para parques o como granos para campos de fútbol, tenis, etc. (SIGNUS, 2020). En el caso de utilizarlo para la construcción de superficies, se ha estudiado si en contacto con agua con un pH ácido (simulando las condiciones de agua de lluvia), el material libera algunas de las sustancias metálicas que formaban parte del neumático. Así, se detectó la presencia de elementos como Fe, Mn o Zn, pero siempre en concentraciones inferiores a las exigidas en la legislación de aguas potables (CEDEX, 2013).
- Otro tipo de valorización: cualquier operación cuyo resultado sea que el residuo tenga una finalidad útil sustituyendo a otros materiales, que de otro modo se habrían empleado en una aplicación en particular. Incluye la valorización energética y la transformación en materiales para su uso como combustible o material de relleno. A la hora de realizar una valorización energética de los NFU, el uso principal es como combustible en cementeras. Esto supone un ahorro considerable debido a diversos motivos:
 - Los NFU tienen un poder calorífico de 43 kJ/kg, superior al del carbón (35 kJ/kg), por lo que a nivel energético es una alternativa viable (TNU, 2019).
 - El uso de NFU es beneficioso en comparación a otros combustibles fósiles ya que los NFU están formados por una fracción de caucho natural (biomasa), por lo que una parte de las emisiones de CO₂ no computan como emisiones nocivas, ya que se trata de CO₂ previamente atrapado.
 - Los NFU tienen un bajo contenido en azufre, por lo que, durante su combustión, se produce una reducción de los SO_x generados en comparación a los combustibles convencionales.
 - No es necesario separar todos los elementos del NFU durante la valorización energética: la fracción metálica (principalmente acero) forma parte de los componentes necesarios para obtener cemento, por lo que el coste asociado a la separación de dichos elementos se omite.
- Eliminación: define cualquier operación no incluida dentro de la valorización, incluso si dicha operación tiene como consecuencia el aprovechamiento de sustancias o energía. En el caso

de los NFU, la principal vía de eliminación sería el envío a vertedero, lo cual está prohibido por ley, descartando por tanto este paso en la gestión de los NFU.

➤ **Obtención de caucho NFU granulado**

A la hora de reutilizar el caucho de los NFU, principalmente se suele hacer en forma de gránulos mediante tratamientos mecánicos, ya que es el único que ha demostrado su viabilidad. Los pasos empleados en el proceso son los siguientes. En primer lugar, se tritura o corta el neumático entero hasta alcanzar un tamaño entre 25 y 300 mm. En esta etapa se eliminan los materiales metálicos, ya sea manualmente antes del cortado, o posteriormente empleando separadores magnéticos. La fracción textil se elimina en este punto mediante equipos de aspiración. El proceso se realiza a temperatura ambiente. A continuación, se realiza el granulado, cortando el material hasta tamaños de entre 5 y 25 mm. Tras esto, el material obtenido se separa en distintas fracciones según el tamaño que se quiera dar a cada una, que dependerá de la aplicación. Por último, cabe destacar que el tamaño que se considera más interesante a nivel de aplicaciones es el conocido como “polvo de neumático”, cuyas partículas tienen tamaños inferiores a 1 mm.

➤ **NFU como material adsorbente**

Una vez obtenido el caucho NFU granulado, es interesante estudiar de qué forma puede emplearse como adsorbente. Según la bibliografía consultada, se observa que la aplicación principal es la fabricación de carbón activo. Este compuesto puede obtenerse mediante activación física o química (Marsh & Rodríguez Reinoso, 2006, Rampe & Tiwow, 2018).

- La activación física o térmica consiste en la gasificación del material empleando CO₂ o vapor de agua a altas temperaturas (800 – 900°C), obteniendo como resultado un carbón con alta porosidad, al cual se le han eliminado los productos volátiles y otros elementos.
- Por otro lado, la activación química emplea una carbonización junto con una sustancia química (normalmente, ZnCl₂, KOH o H₃PO₄) encargada de conseguir la estructura deseada deshidratando el material y rompiendo la estructura, generando un material con un tamaño reducido y por tanto una superficie específica elevada.

Se han encontrado varios estudios donde, tras obtener el carbón activo mediante activación del caucho procedente de NFU, se han tratado compuestos orgánicos persistentes. Así, se realizaron ensayos para eliminar bisfenol A, tratando volúmenes de 0,02 L de BPA con concentraciones de entre 45 y 228 ppm con 0,02 g de caucho activado térmica y químicamente.

Estos estudios sirvieron para comprobar que un carbón activado por vía química tiene más capacidad de adsorción de BPA que uno activado por vía térmica (Kusmierik et al., 2020). En lo que respecta al rendimiento del proceso, según Acosta et al., 2018, probando cauchos de NFU activados con distintos tratamientos para tratar una corriente de BPA de entre 5 y 80 ppm, concentración de adsorbente entre 100 y 200 ppm, velocidad de rotación de 170 rpm, pH entre 6,5 y 7,5 y a temperatura ambiente, se lograron rendimientos de eliminación de entre el 7 y el 20%. En otros

experimentos (Jusoh et al., 2020), se empleó caucho de NFU como carbón activo (preparado a 3 temperaturas diferentes) para tratar una corriente con Paracetamol con una concentración de 10 ppm, a pH 3 y con un tiempo de ensayo de 2 horas. Así, se lograron rendimientos de eliminación entre el 5,5 y el 99,3%. Estos estudios demuestran que el rendimiento obtenido empleando carbón activo hecho a partir de NFU como adsorbente puede ser reducido o elevado, según varios aspectos como el compuesto a eliminar o las condiciones del proceso, por lo que los resultados obtenidos no deberían extrapolarse a unas condiciones diferentes a las estudiadas en el experimento.

Por último, no se han encontrado estudios que empleen el caucho obtenido de NFU directamente, sin transformación a carbón activo. El carbón activo es un material que ha demostrado dar buenos resultados en diferentes ensayos de adsorción. Además, el coste de producción a priori no resulta demasiado elevado: 2,15 \$/kg (León et al., 2020). A pesar de estos datos, resultar interesante y novedoso estudiar si el uso de caucho de NFU podría servir como material adsorbente sin necesidad de tratamiento. En caso de resultar un material viable, supondría un ahorro económico en los costes del proceso de tratamiento de aguas residuales. Además, no sería necesaria la carbonización del material, con lo que se evitaría la aparición de compuestos volátiles. Por último, tras emplear el caucho de NFU en los procesos de adsorción, podría reutilizarse en otras aplicaciones ya comentadas como por ejemplo la construcción de pavimento.

7. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este trabajo se pretende utilizar los NFU como adsorbente para eliminar BPA y fármacos presentes en aguas residuales. Para ello se va a estudiar la influencia de varios parámetros en el proceso de adsorción, con el fin de optimizar el proceso. Dichos parámetros son:

- Tamaño de partícula del adsorbente. En este apartado, se describe en primer lugar el proceso de tamizado del adsorbente empleado, con el fin de seleccionar los tamaños de partícula que permitan determinar la influencia del mismo en su capacidad de adsorción.
- Concentración del adsorbente.
- Tipo y concentración del adsorbato.
- Equilibrio del proceso de adsorción.

El estudio del proceso de adsorción se llevará a cabo mediante ensayos tipo jar-test. A continuación, se explica en profundidad la metodología utilizada en la separación granulométrica de los NFU y la metodología seguida en los ensayos de adsorción, presentando los equipos utilizados, toma de muestras y análisis de las mismas. Además, se comenta cómo se realiza la determinación de la concentración de contaminantes de las diferentes muestras. Esto permite analizar la influencia que tienen las concentraciones de adsorbente y adsorbato en el rendimiento del proceso, así como las propias sustancias analizadas.

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.

Por último, se describe el ensayo de desorción, comprobando sus diferencias frente al ensayo de adsorción. Estos ensayos se realizan con el objetivo de estudiar si el material empleado como adsorbente puede ser reutilizado posteriormente sin riesgo de que los contaminantes adsorbidos vuelvan a ser liberados al medio.

A modo de resumen, se ha realizado un diagrama de bloques para facilitar la visualización del proceso que se realizará en este TFM (Figura 12).

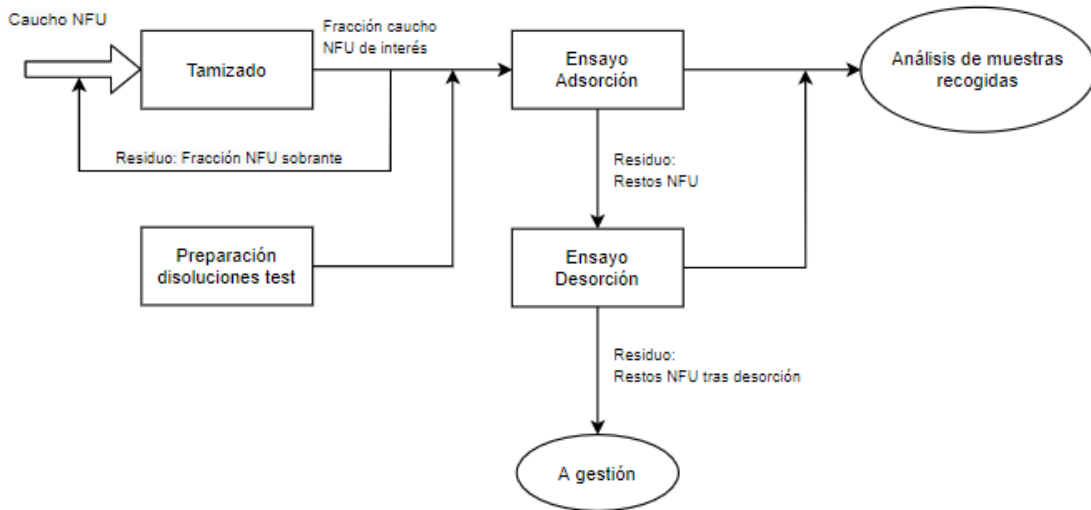


Figura 12. Diagrama de bloques del proceso experimental seguido.

7.1. Preparación de las muestras de caucho NFU: separación granulométrica

Se parte del caucho procedente de la planta de reciclaje en formato granulado. El objetivo es la separación en diversas fracciones, para lo cual se han utilizado tamices de 0,5 – 0,4 – 0,25 – 0,18 – 0,125 – 0,05 mm. El aparato empleado para el tamizado es una tamizadora de la casa comercial CISA (Figura 13).

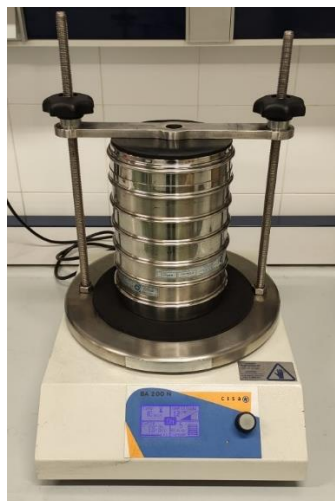


Figura 13. Tamizadora modelo BA200N (<https://www.cisa.net/tamizadoras/>).

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.

Así mismo, la configuración utilizada para el proceso de tamizado se observa en la Tabla 3.

Tabla 3. Parámetros de configuración de la tamizadora.

Parámetro	Valor
Amplitud (mm)	1,2
Número de tamices empleados	6
Tiempo (min)	10
Ciclo de trabajo (s)	7 "ON", 3 "OFF"

En primer lugar, se ha realizado un ensayo preliminar para determinar la proporción de cada una de las fracciones en la muestra inicial de NFU granulado. Para ello, se ha seguido el siguiente proceso.

- Se pesa cada uno de los tamices vacíos y se configuran los parámetros de operación del equipo.
- Se pesa una cantidad determinada de caucho (en este caso unos 223 g de NFU) y se introducen en el tamiz superior. Tras comprobar que los tamices están fijados, se realiza el ensayo durante 10 minutos.
- Una vez terminado el tiempo del ensayo, se desmonta el equipo y se pesan de nuevo cada uno de los tamices. Por diferencia se obtendrá la masa de caucho NFU retenida en cada tamiz.

Teniendo en cuenta que el material empleado en este trabajo (caucho NFU) tiene tamaños de hasta 0,05 mm (los resultados se muestran en la sección correspondiente), es conveniente escoger un tamaño lo más pequeño posible, pues de acuerdo con la teoría del proceso de adsorción, a menor tamaño de adsorbente mejor rendimiento se tendrá en el proceso (Müller, 2010). Así, se ha decidido seleccionar el menor tamaño obtenido que se llamará Rango 2 (entre 0,125 y 0,05 mm; ver en la sección 8.1) y estudiar su efecto sobre el rendimiento de eliminación de los adsorbentes seleccionados.

Para comprobar la influencia del tamaño de partícula del adsorbente, se ha escogido, además, el que llamaremos Rango 1 más grande de granulometría del NFU suministrado (entre 0,5 y 0,4 mm; ver en la sección 8.1).

Una vez seleccionados los dos tamaños a estudiar, se ha determinado el número de ensayos total a realizar y la cantidad de adsorbente necesaria de cada una de las granulometrías, teniendo en cuenta las concentraciones a las cual se va a trabajar (2, 7,5 y 10 g/L). Con ello se ha calculado la masa total de adsorbente necesaria y se ha repetido el tamizado descrito anteriormente hasta separar la masa necesaria de caucho NFU de cada tamaño.

7.2. Ensayos de adsorción

Previo al ensayo de adsorción, se ha realizado un **diseño de experimentos** empleando el software “Statgraphics Centurion 18”, con el objetivo de realizar una simulación de ensayos aplicando variaciones en los parámetros de control del proceso, para así poder determinar y cuantificar cómo afectan estos parámetros a la variable de respuesta de interés.

Para ello, se ha definido una única variable de respuesta a medir, el rendimiento de eliminación del COP testado. Como factores experimentales a variar se han seleccionado la concentración de adsorbato (en mg/L o ppm), la concentración de adsorbente (en g/L) y el tamaño de partícula de adsorbente (en mm). El diseño seleccionado ha sido el “compuesto central”, siguiendo un diseño 2³+est, (siendo “est” un número adicional de experimentos realizado para determinar el error experimental y la reproducibilidad de los datos) predeterminado por Statgraphics debido a su simplicidad. Con un total de 16 experimentos a realizar, se ha definido un p-valor inferior a 0,05 como aquel que indica que existe una diferencia estadística significativa entre los términos analizados.

Una vez realizado el diseño de experimentos, se procede con los **ensayos de adsorción**, que se llevarán a cabo mediante Jar-test. Los parámetros de operación en estudio son:

- a. El tipo de adsorbato. Se prueba Bisfenol A (BPA), Ibuprofeno y Cafeína.
- b. La concentración del adsorbato. Se prueban 2 y 10 ppm.
- c. La concentración de adsorbente (NFU). Las concentraciones elegidas son 2, 7,5 y 15 g NFU/L muestra.
- d. El tamaño de partícula del adsorbente. Los tamaños seleccionados son: Rango 1, partículas entre 0,5 y 0,4 mm; y Rango 2, partículas entre 0,125 y 0,05 mm.

Todos los ensayos se llevan a cabo a temperatura ambiente ($22 \pm 2^\circ\text{C}$), velocidad de giro del Jar-test de 150 rpm y al pH de las disoluciones (sin modificar).

7.2.1. Preparación de las disoluciones

Antes de comenzar con los ensayos de adsorción se han preparado las disoluciones madre de 500 ppm a utilizar. Estas disoluciones concentradas permiten dosificar la cantidad requerida en cada ensayo para trabajar a la concentración establecida. En función del contaminante empleado se utilizará un disolvente u otro. Así, en el caso del bisfenol A (Sigma Aldrich, pureza del 97%, CAS: 80-05-7), el disolvente ha sido una mezcla de acetonitrilo (VWR Chemicals, pureza >99%, CAS: 75-05-8) y agua osmotizada al 50%. Al utilizar Ibuprofeno (Alfa Aesar, pureza del 99%, CAS: 15687-27-1) se ha empleado metanol (VWR Chemicals, puro, CAS: 67-56-1), y en el caso de la cafeína (Panreac, pura, CAS: 58-08-2), agua osmotizada. Las diferencias en el uso de los disolventes se deben a las solubilidades de las sustancias, algunas de ellas prácticamente insolubles en agua.

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.

El método de preparación de las disoluciones a testear ha sido siempre el siguiente:

- a. Se pesa la cantidad necesaria del contaminante (adsorbato) para preparar una disolución de 500 ppm, cuyo volumen será de 100 mL.
- b. Se disuelve inicialmente el adsorbato en una pequeña cantidad de disolvente (entre 20 y 30 mL). Para facilitar la disolución del soluto, se empleará un agitador magnético.
- c. Finalmente, se añade la disolución en un matraz aforado de 100 mL, y se enrasa con disolvente hasta alcanzar dicho volumen.

A partir de las disoluciones madre se han preparado las muestras a ensayar, que tendrán un volumen de 0,5 L. Con ello, al realizar un ensayo con 2 ppm de adsorbato, se tomará 1 mL. Mientras que, para ensayos con 10 ppm, el volumen a introducir será de 5 mL. A partir de estas disoluciones madre también se han preparado los patrones de calibrado para el HPLC, que han permitido determinar cómo evoluciona la concentración de los contaminantes en las disoluciones a testear.

Por último, se han preparado las disoluciones que se utilizarán a modo de blanco, uno para cada rango de tamaño de partícula. Estas disoluciones solo contienen agua osmotizada y NFU. En dichos ensayos, el objetivo ha sido determinar si el caucho de los NFU lixivia algún tipo de sustancia que modifique las propiedades de la disolución (pH, conductividad, DQO). Este fenómeno puede ocurrir debido a que el caucho del NFU puede tener sustancias adsorbidas que se liberen en el agua, afectando a sus propiedades. Así, en caso de detectarse variaciones significativas, se tendrán en cuenta para no atribuir estos cambios en los ensayos realizados con los diferentes adsorbatos.

7.2.2. Ensayos de Jar-test

Los ensayos de Jar-test se llevan a cabo a temperatura ambiente y con una velocidad de giro constante de 150 rpm. La metodología seguida en los ensayos es la siguiente:

- a. Se utilizan vasos de precipitados de 1 L y se trabaja con 0,5 L de la disolución a testear.
- b. Una vez comenzado el ensayo, se tomará una muestra inicial antes de añadir los NFU. Posteriormente se tomarán muestras de la disolución cada hora, hasta llegar a las 4 horas, tiempo en que se considera la primera parte del ensayo terminada.
- c. Las disoluciones se dejan en agitación continua durante 24 horas más, manteniendo los vasos de precipitados sellados con papel de aluminio para evitar la evaporación, tras lo cual se toma la última muestra del ensayo.

La toma de muestras se efectuará de la siguiente forma:

- Se utilizará una jeringuilla por ensayo para tomar la muestra, limpiándola entre muestras con la propia disolución.
- La muestra recogida se introducirá en un vial de vidrio apto para el muestreador automático del HPLC, filtrándola previamente con un filtro de jeringa de 0,22 µm de polietersulfona (Labolan, Ref: 102042).

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.

- En el caso de que los ensayos realizados sean con un blanco, se utilizarán tubos de ensayo de vidrio para guardar un mayor volumen de muestra. En cualquier caso, tras los ensayos, las muestras se almacenarán en un congelador hasta su análisis.

Para cada una de las combinaciones de las variables estudiadas, se procede a realizar el ensayo de adsorción propiamente dicho. Este ensayo se realiza mediante un equipo Jar-test de la casa comercial VELP que permite poner seis muestras en agitación. Así, el montaje resultante quedaría tal y como se observa en la Figura 14.



Figura 14. Equipo Jar-test modelo JLT-6 (<https://www.velp.com/es-sa/jlt-series.aspx>).

Una vez terminados los ensayos, se guardará el caucho de NFU de aquellos jar-test cuyas condiciones de operación resulten más interesantes para, posteriormente, utilizarlas en los ensayos de desorción.

7.2.3. Técnicas analíticas

Tras la realización de los ensayos de adsorción, se procede al estudio de varios parámetros. Para los blancos se analiza el pH, la conductividad y la demanda química de oxígeno (DQO). Para las disoluciones con contaminante se analiza la variación en la concentración del COP ensayado mediante HPLC.

- pH

El pH es una magnitud que indica la concentración de protones de una disolución. A su vez, este valor es indicador de si la muestra es ácida o básica. La expresión que relaciona el pH con la concentración de protones es la siguiente:

$$pH = -\log_{10}[H^+]$$

A la hora de medir el pH de una disolución, el equipo a emplear es un pH-metro calibrado de la casa comercial Crison. A continuación, se adjunta una imagen del equipo (Figura 15).

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.



Figura 15. pH-metro modelo GLP 21+ (<http://www.crisoninstruments.com/es/laboratorio/medidor-de-ph-/medidor-de-ph-de-sobremesa/Medidor-pH-glp-21>).

- Conductividad

La conductividad eléctrica mide la capacidad de un material o sustancia para permitir el paso de electrones. Este parámetro se ve directamente afectado por la concentración de sales disueltas en el medio o por la temperatura. Para medir la conductividad eléctrica, el equipo a emplear es un conductímetro. Este aparato cuenta con una sonda que permite analizar una disolución y dar una lectura de conductividad, medida en $\mu\text{S}/\text{cm}$. A continuación, se presenta una imagen del conductímetro, de la casa comercial Crison (Figura 16).



Figura 16. Conductímetro modelo GLP 31+ (<http://www.crisoninstruments.com/es/laboratorio/conductimetro/de-sobremesa/ec-metro-glp-31>).

- Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La Demanda Química de Oxígeno es un parámetro que mide la cantidad de oxígeno que es necesario consumir para oxidar los compuestos orgánicos presentes en la muestra. En la determinación de la DQO se utiliza un agente oxidante fuerte, como por ejemplo $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ o K_2MnO_4 . Sus iones son capaces de oxidar casi cualquier compuesto orgánico en medio ácido, incluyendo los contaminantes estudiados en este proyecto. Por tanto, cuanto más oxígeno sea consumido, mayor será la cantidad de contaminantes presentes en la muestra (Millipore, 2021).

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.

Para poder cuantificar la DQO de las disoluciones de blanco, se utilizarán kits de la casa comercial Merck para detección de DQO. En concreto, se emplearán los kits del rango de detección 25-1500 ppm. Estos kits emplean una mezcla de dicromato potásico y sulfato de plata como catalizador, siendo enmascarada la presencia de cloruros con sulfato de mercurio. Los kits de DQO de Merck, están basados en el procedimiento descrito en la DIN ISO 15705, cuya desviación estándar es de ± 12 mg/L DQO, y cuyo error es del $\pm 0,62\%$. El procedimiento consta de los siguientes pasos:

- a. Se agita por balanceo la cubeta de reacción para poner en suspensión los sedimentos que contiene.
- b. Se vierten cuidadosamente 3 mL de muestra en la cubeta, manteniéndola ligeramente inclinada.
- c. Se cierra la cubeta de reacción, y se agita para disolver los reactivos. A partir de este punto debe sujetarse la cubeta por la tapa, ya que la reacción que se produce es exotérmica y genera mucho calor.
- d. Se calienta la cubeta durante 120 minutos a 148°C en el termorreactor.
- e. Se saca la cubeta del termorreactor y se deja enfriar durante 10 minutos. Tras ello, se agita la cubeta y se deja enfriar un mínimo de 30 minutos.
- f. Se coloca la cubeta en un espectrofotómetro calibrado para proporcionar automáticamente la lectura de DQO de dicha muestra.

Los equipos empleados en los pasos anteriores, pertenecientes se muestran en la Figura 17.



Figura 17. Detalle del espectrofotómetro modelo Spectroquant Nova 30 (izquierda, <http://www.laboquimia.es/catalogo/producto.php?codigo=20441097510001>) y del termorreactor modelo TR 300 (derecha, descatalogado).

7.2.4. Descripción de la técnica de HPLC y determinación de la concentración de adsorbato

A continuación, se explicará el uso de la técnica de cromatografía líquida de alta eficacia o *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC) para obtener los valores de concentración de adsorbato de cada muestra.

El funcionamiento del HPLC se basa en la técnica de cromatografía líquida, en la cual se hace circular una fase móvil líquida a través de una columna que contiene una fase estacionaria. Las interacciones que se dan entre la muestra analizada y las fases permiten la separación de las diferentes sustancias que existen en la muestra en tiempos diferentes, pudiendo cuantificar la concentración de los compuestos de interés, en este caso, los contaminantes seleccionados. Para ello, el conjunto de equipos que se han empleado se detalla en la Figura 18.

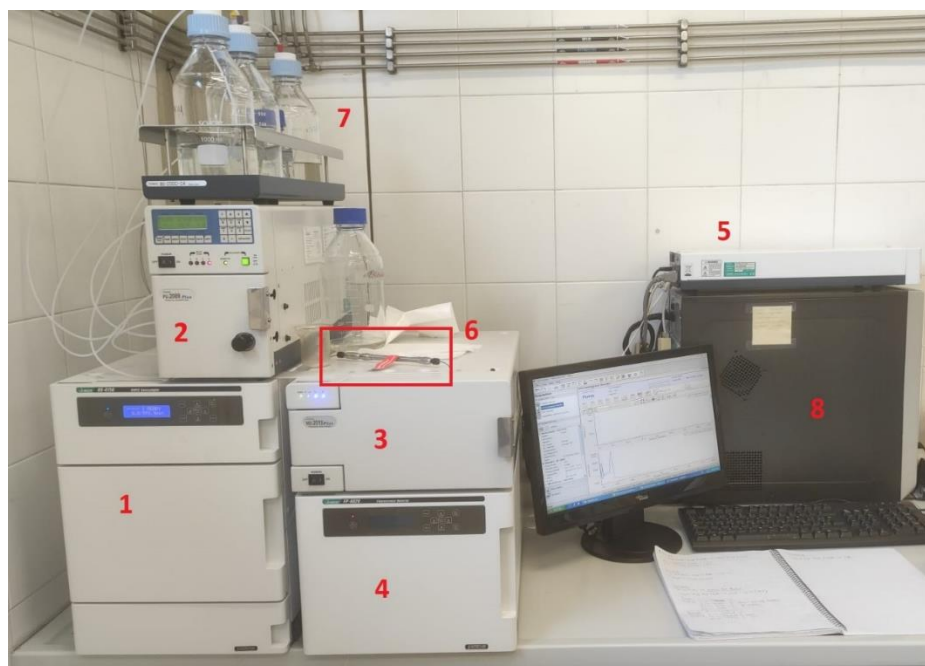


Figura 18. Esquema general del equipo para HPLC. 1) Muestreador automático. 2) Bomba. 3) Detector. 4) Detector fluorescente. 5) Box interface. 6) Columna. 7) Sistema de toma de reactivos. 8) Sistema de adquisición de datos.

El equipo presentado en la Figura anterior está compuesto por los siguientes elementos, que pertenecen a la casa comercial JASCO (Japan Spectroscopy Corporation, <https://www.jascoint.co.jp/english/>):

- Muestreador automático modelo AS-4150 (nº1 en la Figura 18), capaz de tomar de forma autónoma hasta 100 muestras.
- Bomba PU-2089 Plus (nº2 en la Figura 18), capaz de dosificar hasta cuatro disolventes diferentes, aplicando un gradiente de concentración variable de entre el 0 y el 100%, con incrementos del 0,1%
- Sistema detector PDA MD-2018 (nº3 en la Figura 18), con rango de longitud de onda entre 190 y 900 nm, y Sistema detector fluorescente FP-4020 (nº4 en la Figura 18), cuyo rango de longitud de onda oscila entre 220 y 700 nm.
- *Box interface* LC-Neet II/ADC (nº5 en la Figura 18), sistema empleado a modo de conexión entre los equipos del HPLC y el sistema de adquisición de datos. Para realizar el procesamiento de los datos obtenidos, se incluye el Software ChromNav, también de la casa comercial JASCO.

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.

Para realizar la separación entre fases se emplea una columna modelo Kinetex 2,6 µm XB-C18 100 Å (nº6 en la Figura 18) de la casa comercial Phenomenex, trabajando en modo fase inversa con un soporte sólido de sílice (<https://www.phenomenex.com/Kinetex/KinetexOrderNowPart/00D-4496-E0>).

Según la sustancia que se quiera identificar, se han empleado diferentes métodos (Ver Tabla 4) desarrollados previamente por el grupo de investigación del Instituto de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medioambiental (ISIRYM) (E. Ferrer-Polonio et al., 2020) los cuales se detallan a continuación.

Tabla 4. Método cromatográfico para la detección de los diferentes COP.

Compuesto	Bisfenol A (BPA)	Ibuprofeno	Cafeína
Detector empleado	PDA MD-2018	FP-4020	PDA MD-2018
Fase móvil	50% Agua 50% Acetonitrilo	30% Agua 70% Metanol	85% Agua 15% Metanol
Flujo (mL/min)	0,8	1	0,7
Volumen de inyección (µL)	20	20	20
Tiempo del método (min)	4	6,2	17
Tiempo de retención (min)	2,54	3,6	-
Longitud de onda (nm)	214	230	230, 254, 270

Una vez configurados todos los equipos y escogidos los métodos de análisis, se preparan patrones de calibrado con concentraciones conocidas, para poder llevar a cabo la cuantificación de las muestras. Dado que las concentraciones de las muestras se encontrarán entre 0 y 10 ppm, los patrones de calibrado, para cada adsorbato a analizar, tendrán concentraciones de 10, 5, 1 y 0,5 ppm. Una vez preparados, se analizarán con el HPLC, y con los resultados, se traza una recta de calibrado que permitirá obtener los valores de concentración de las muestras utilizadas en los ensayos. Para minimizar los posibles errores, debidos a la posible degradación de los patrones de calibrado con el paso del tiempo, o si se diera el caso de trabajar con diferentes disoluciones madre, para cada tanda de muestras a analizar se repetirá el proceso de calibrado descrito anteriormente.

7.3. Ensayos de desorción

Una vez finalizados los ensayos, se realizan ensayos de desorción con el fin de conocer si el caucho de NFU utilizado pueda ser capaz de liberar los contaminantes que ha retenido durante el proceso de adsorción. Debido a que una de las aplicaciones de este material es la construcción de superficies (para parques infantiles, pistas de atletismo...), evaluar si se produce o no dicha liberación de sustancias resulta de gran importancia. Esta liberación se podría producir por la lixiviación de los adsorbatos retenidos en el caucho por efecto de la lluvia.

La metodología seguida implica un primer jar-test donde se produce la adsorción de los COP y un segundo jar-test donde se lleva a cabo la desorción. Cada uno de los ensayos realizado se realiza por duplicado. Las técnicas analíticas son las expuestas en el apartado 7.2.3.

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.

Jar-test de adsorción: temperatura ambiente y velocidad de giro constante de 150 rpm:

- a. Se utilizan vasos de precipitados de 1 L y se trabaja con 0,5 L de agua osmotizada con los COP disueltos.
- b. Se realizarán ensayos con cada COP, empleando la máxima concentración, tanto de adsorbente (15 g/L) como de adsorbato (10 ppm), con las partículas del Rango 1 y del Rango 2. Cada ensayo se realizará por duplicado.
- c. En este caso, la toma de muestras se efectuará al inicio y al final del ensayo (para calcular la concentración total de COP adsorbida), siguiendo el mismo protocolo que en el ensayo de adsorción.
- d. Tras finalizar el ensayo de adsorción, se filtra la muestra para recuperar el caucho NFU utilizado, el cual se dejará secar a temperatura ambiente durante un día.

Jar-test de desorción: Se utilizan vasos de precipitados de 1 L, pero en este caso, se trabajará con agua osmotizada con un pH ligeramente ácido para simular las condiciones del agua de lluvia (pH entre 5 – 5,5). Para ajustar el pH a este valor se empleará HCl (Sigma Aldrich, pureza del 37%, CAS 7647-01-0) El volumen de agua utilizado en cada ensayo dependerá de la masa de caucho NFU recuperada, con el objetivo de mantener la concentración de adsorbente empleada en los ensayos de adsorción (15 g/L)

- e. Se añaden los NFU guardados del proceso de adsorción correspondiente. La duración del ensayo y la toma de muestras se llevará a cabo siguiendo el mismo protocolo que el utilizado en el ensayo de adsorción, aunque en este caso se tomaran también las muestras a 1, 2, 3 y 4 horas. Para la toma de muestras se utilizarán tanto tubos de ensayo de vidrio (análisis pH...), como viales para HPLC.

8. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

En los siguientes apartados se adjuntan los cálculos y resultados obtenidos durante los procesos descritos en la metodología: preparación del adsorbente mediante tamizado, resultados de los análisis de las muestras de adsorción (tanto los blancos como las muestras de interés) y resultados de los ensayos de desorción.

8.1. Separación granulométrica del adsorbente por tamizado

En primer lugar, se realizó el ensayo de tamizado con el objetivo de determinar la distribución de tamaños de partícula de la muestra de caucho NFU recibida. La muestra de caucho NFU utilizada en este ensayo tenía una masa de 223,4 g. Los resultados se recogen en la Tabla 5. En esta tabla, la masa inicial es el peso del tamiz y la masa final es el peso del tamiz más en NFU retenido sobre él. Además, se adjunta la Figura 19, que permite el análisis visual de la distribución de tamaños de partícula parcial y acumulada de la muestra de NFU recibida.

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.

Tabla 5. Distribución de tamaños del granulado NFU.

Tamiz (mm)	φ medio (mm)	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Masa NFU (g)	Fracción másica (%)
0,500	< 0,500	211,21	309,33	98,12	0,45
0,400	0,450	166,16	195,14	28,98	0,13
0,250	0,325	159,45	211,10	51,65	0,23
0,180	0,215	157,21	174,48	17,27	0,08
0,125	0,153	154,21	165,01	10,80	0,05
0,050	0,090	145,34	156,30	10,96	0,05
Resto	> 0,050	189,98	192,94	2,96	0,01

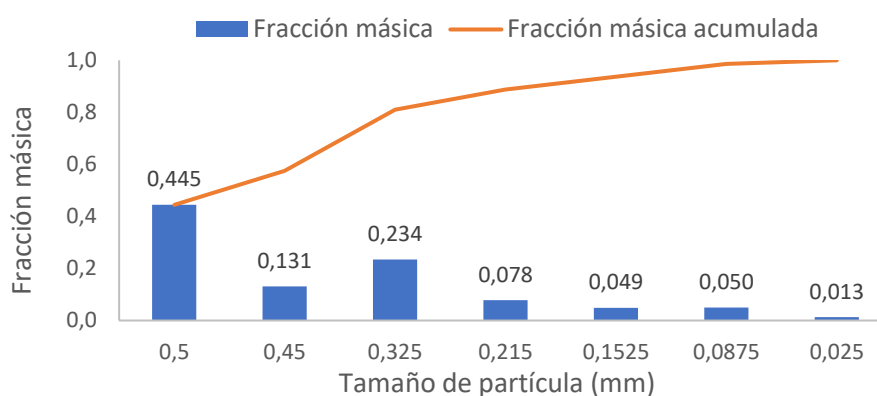


Figura 19. Distribución de tamaños de partícula del granulado NFU.

Tal y como se observa en la Tabla 5, la mayor parte del caucho NFU de la muestra queda retenido en el primer tamiz, por lo que son partículas con un tamaño por encima de 0,5 mm, donde no está controlado el rango exacto de tamaños. Es por ello, que se escoge la fracción retenida en el segundo tamiz, donde las partículas tienen un tamaño entre 0,5 y 0,4 mm. Por otro lado, la fracción con menor tamaño, para la cual se tiene controlado el tamaño de las partículas, es la retenida sobre el tamiz de 0,05 mm, donde el rango está entre 0,125 y 0,050 mm. Así pues, para realizar una comparación significativa, se han escogido 2 rangos de partícula: rango 1 (de 0,5 a 0,4 mm) y rango 2 (de 0,125 a 0,050 mm), presentes en la muestra en una proporción del 13,1 y el 5,0%, respectivamente.

A continuación, se calcula la masa total de caucho NFU que se necesita para la realización de todos los ensayos. Para una sustancia y tamaño de partícula dados, se tienen 2 concentraciones de adsorbato, y 3 concentraciones de adsorbente, por lo que al combinarse dan un total de 6 ensayos. Partiendo de este razonamiento, se presenta la Tabla 6.

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.

Tabla 6. Cálculo de masa de caucho NFU para una sustancia y tamaño de partícula dados.

Número de ensayos	Concentración de adsorbente (g/L)	Masa de caucho (g)
2	2,0	2,0
2	7,5	7,5
2	15,0	15,0
Volumen muestra (L) = 0,5		Masa final (g) = 24,5

Por último, sabiendo que se ensayarán 3 sustancias diferentes, y que se debe sumar la masa de caucho para el ensayo de blanco (en este caso únicamente se realizará un ensayo por tamaño, correspondiente a la mayor concentración de adsorbente):

$$\text{Masa total} = (24,5 \text{ g} \cdot 4) + 7,5 \text{ g} = 105,5 \text{ g}$$

Añadiendo un pequeño coeficiente de seguridad, los resultados implican que se debe obtener unos 110 g aproximadamente de caucho NFU para cada rango de tamaño de partícula. Por tanto, se repetirá el ensayo de tamizado descrito en puntos anteriores del trabajo hasta alcanzar dicho valor. También se almacenará el caucho de tamaño intermedio entre los dos rangos de interés, en caso de que hiciera falta realizar alguna prueba adicional.

8.2. Resultados de los ensayos de adsorción

A continuación, se presentan los resultados que se han obtenido durante los ensayos de adsorción en Jar-test, tanto para los blancos como para las diferentes sustancias COP analizadas. Para diferenciar claramente las condiciones de cada ensayo, se le ha asignado un código a cada una de las combinaciones, tal y como se puede ver en la Tabla 7.

Tabla 7. Codificado de los ensayos de Jar-test.

COP	Rango partículas (mm)	Concentración adsorbato (ppm)	Concentración NFU (g/L)
BPA IBU CAF	Rango 1 (R1)	2	15,0
			7,5
			2,0
		10	15,0
			7,5
			2,0
	Rango 2 (R2)	2	15,0
			7,5
			2,0
		10	15,0
			7,5
			2,0

Así, a un experimento realizado con bisfenol A, con una concentración de 2 ppm, empleando el rango 1 de partículas con una de NFU de 15 g/L, se le asignaría el código: BPA-2/R1-15.

El parámetro de interés utilizado para estudiar la evolución de cada ensayo ha sido el rendimiento de eliminación de la sustancia contaminante, calculado como:

$$\text{Rendimiento}_i(\%) = \frac{[COP]_{t=0h} - [COP]_{t=i}}{[COP]_{t=0h}} \cdot 100$$

Siendo

- [COP] la concentración de la sustancia contaminante medida en la disolución utilizada en el jarrest en mg/L.
- "i" el tiempo en horas.

8.2.1. Ensayos preliminares

Para determinar la viabilidad de los NFU como adsorbente, se lleva a cabo un ensayo preliminar con las tres sustancias COP en estudio. Las condiciones escogidas para dicho ensayo serían las siguientes: rango de partícula R2, concentración de adsorbente 15 g/L y concentración de adsorbato 2 ppm. El objetivo de estos ensayos preliminares también es comprobar si, en las condiciones que supuestamente dan un mayor rendimiento de eliminación del COP, las muestras tomadas son detectadas por el HPLC. En caso de que esto no ocurra, sería necesario concentrar las muestras antes de medirlas.

Los resultados de los ensayos se van a analizar en base a la concentración de COP presente en la disolución, medida con el HPLC, y el posterior cálculo de su rendimiento de eliminación. La información para los ensayos preliminares se representa en la Figura 20.

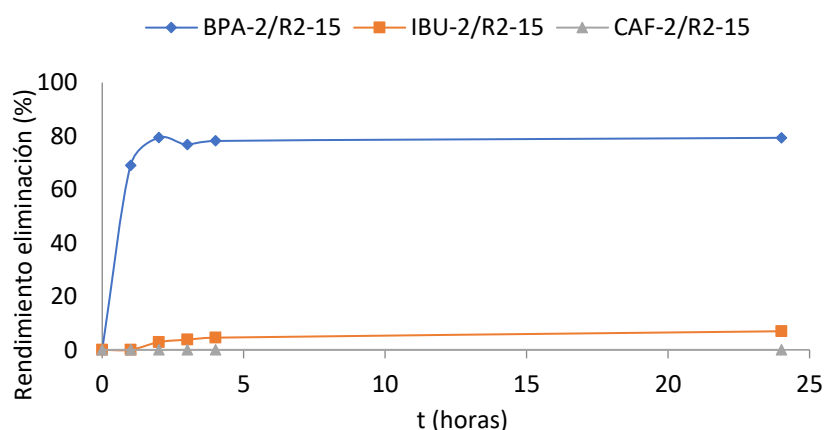


Figura 20. Evolución del rendimiento de eliminación de las sustancias COP en los ensayos preliminares.

En la Figura 20 se observa como los diferentes COP han tenido diferentes rendimientos de eliminación. Las 3 sustancias han sido detectadas por el HPLC, por lo que no va a ser necesario en

ensayos posteriores para concentrar las muestras tomadas. Por otro lado, mientras que el BPA y el IBU han sido parcialmente eliminados por el caucho de NFU, no se ha detectado ninguna variación en la concentración de CAF en las 24 horas de ensayo. Esto puede deberse a varios factores: que el caucho de NFU no sea capaz de adsorber la cafeína en sus sitios activos, que las condiciones del ensayo no sean las más adecuadas para la sustancia en cuestión, etc. El problema también puede deberse a las propiedades del COP en cuestión. Existen algunos parámetros que pueden estudiarse para comprobar esto: el pKa y el índice de reparto octanol-agua (Log K_{ow}), los cuales se han obtenido de diversas fuentes (PubChem®, Eva Ferrer-Polonio et al., 2020) y recogido en la Tabla 8.

Tabla 8. Valores de pKa e índice de reparto octanol-agua de los COP estudiados.

COP	pKa	Log K _{ow}
Bisfenol A	9,60	3,32
Ibuprofeno	4,91	1,16
Cafeína	2,30	0,07

El valor de pKa da una indicación de la carga de las moléculas al estar en forma iónica. Los valores por encima de 7 (BPA) indican que la partícula se encuentra cargada negativamente, mientras que aquellos por debajo (IBU y CAF) se encuentran cargados positivamente. Es posible que se den interacciones electrostáticas de repulsión entre el caucho de NFU y estas partículas, lo cual explicaría el por qué tanto IBU como CAF tienen bajos rendimientos de eliminación (en concreto la CAF un rendimiento del 0%). Para complementar esta justificación, se acude al índice de reparto octanol-agua. Este parámetro mide la relación entre la solubilidad de una sustancia en n-octanol y en agua. Este parámetro se asocia con la hidrofobicidad de una sustancia en agua, siendo esta mayor a medida que aumenta el índice de reparto. Algunos estudios, (Eva Ferrer-Polonio et al., 2020) han encontrado que dicho parámetro es directamente proporcional al rendimiento de eliminación de varios compuestos farmacéuticos. Tal y como se puede ver en la Tabla 8, a medida que disminuye el valor del índice de reparto octanol-agua, también lo hace el rendimiento de eliminación (ver Figura 20). Así, tanto desde un punto de vista teórico como experimental, se ha demostrado que las condiciones del proceso más desfavorables se presentan para la adsorción de la CAF seguidas por el IBU, mientras que son favorables para la adsorción del BPA.

En el presente TFM se desea tratar todas las sustancias bajo las mismas condiciones, es decir, al pH que suelen tener las aguas residuales urbanas (neutro) y a temperatura ambiente, ya que cualquier variación incrementaría los costes de operación. Por tanto, a raíz de los resultados obtenidos, se ha optado por descartar la cafeína en los ensayos posteriores.

8.2.2. Ensayo de lixiviación de los blancos

Tal y como se ha explicado en la metodología experimental, se han utilizado los dos rangos de NFU en su máxima concentración (15 g/L), para determinar la posible lixiviación de sustancias al estar en contacto este adsorbente con el agua.

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.

Tras realizar el jar-test con agua osmotizada y con las mismas condiciones de operación que el resto de los ensayos, se presentan los resultados obtenidos en la Tabla 9.

Tabla 9. Resultados de los ensayos de lixiviación de los blancos.

Rango 1 (partículas entre 0,5 – 0,4 mm)						
Tiempo (h)	0	1	2	3	4	24
pH	6,70	7,23	7,38	7,38	7,47	7,41
Conductividad (µS/cm)	30,4	85,6	81,1	86,4	182,3	109,9
DQO (mg/L)*	0	-	-	-	-	47
Rango 2 (partículas entre: 0,125 – 0,05 mm)						
Tiempo (h)	0	1	2	3	4	24
pH	6,68	7,65	7,80	7,95	7,86	7,83
Conductividad (µS/cm)	22,8	203	212	240	315	256
DQO* (mg/L)*	0	-	-	-	-	108

(*) La DQO del agua osmotizada utilizada en los ensayos da un valor de DQO de 87 ± 17 mg/L (medida por duplicado). Es por ello que para evaluar solo el efecto de los NFU se toma DQO = 0 en el momento inicial y se resta 87 mg/L al valor final de DQO.

Analizando los resultados de la Tabla 9, se distinguen varias tendencias. Para ambos rangos de tamaño de partícula, se produce un aumento de la DQO en el tiempo, lo cual indica que se liberan ciertas sustancias de los NFU durante el proceso. A las 24 el aumento es más notable para el rango 2, por lo que a menor tamaño de partícula mayor lixiviación, aunque siguen siendo resultados relativamente bajos.

Por otro lado, al estudiar el pH se ha observado como su valor aumenta con el tiempo, estabilizándose en torno a 7,4 para el rango 1, y en 7,8 para el rango 2. Esto implica que el caucho NFU afecta a las propiedades fisicoquímicas del agua, y que este aumento es superior al trabajar con el rango de tamaños de partículas más bajo donde el aumento pasadas 24 h es del 14,7%, mientras que para el rango más alto es 9,6%.

En cuanto a la conductividad, el aumento con el tiempo es mucho más significativo. Así, para el rango 1, la conductividad aumenta tras 24 h un 72,3%, mientras que para el rango 2 lo hace un 91,1%. Por otro lado, se observa que el valor de la conductividad a los 4 h es superior al de las 24 h. Ello hace pensar que una parte de las sustancias que se liberan se reabsorben de nuevo en el NFU. El incremento en los valores de la conductividad pueden deberse a las partículas metálicas que se encuentran en el caucho de NFU granulado, tal y como se ha comentado en la sección 6.2.2 (CEDEX, 2013).

Por último, cabe comentar que para ninguno de los dos tamaños se ha lixiviado BPA ni IBU, por lo que los resultados obtenidos en los ensayos de desorción serán únicamente atribuibles a la sustancia COP previamente adsorbida.

8.2.3. Adsorción del Bisfenol A

A la hora de analizar los resultados de rendimiento obtenidos con el BPA, primeramente, se hará un enfoque en la concentración de NFU. A continuación, se comentarán los resultados desde el punto de vista del tamaño de partícula. Por último, se realizará un análisis de la concentración de BPA. Finalmente se adjuntará el estudio estadístico realizado.

➤ Concentración de NFU.

A continuación, se presenta el estudio de la evolución del rendimiento de eliminación de BPA según la concentración de adsorbente empleada, representada gráficamente en la Figura 21 y la Figura 22.

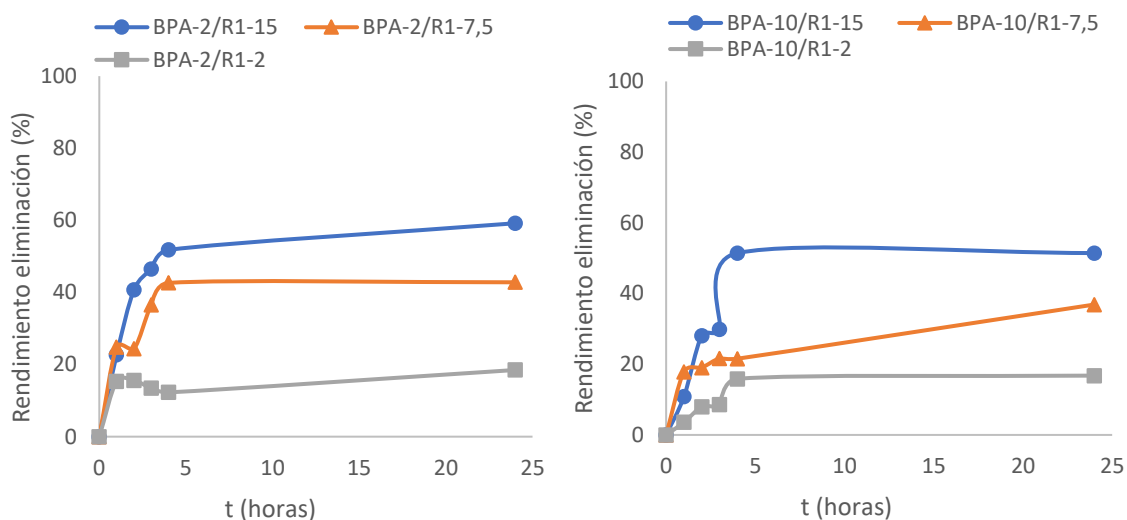


Figura 21. Evolución del rendimiento de eliminación de BPA con el tiempo según la concentración de NFU (Rango R1). Izquierda: BPA 2ppm. Derecha: BPA 10 ppm.

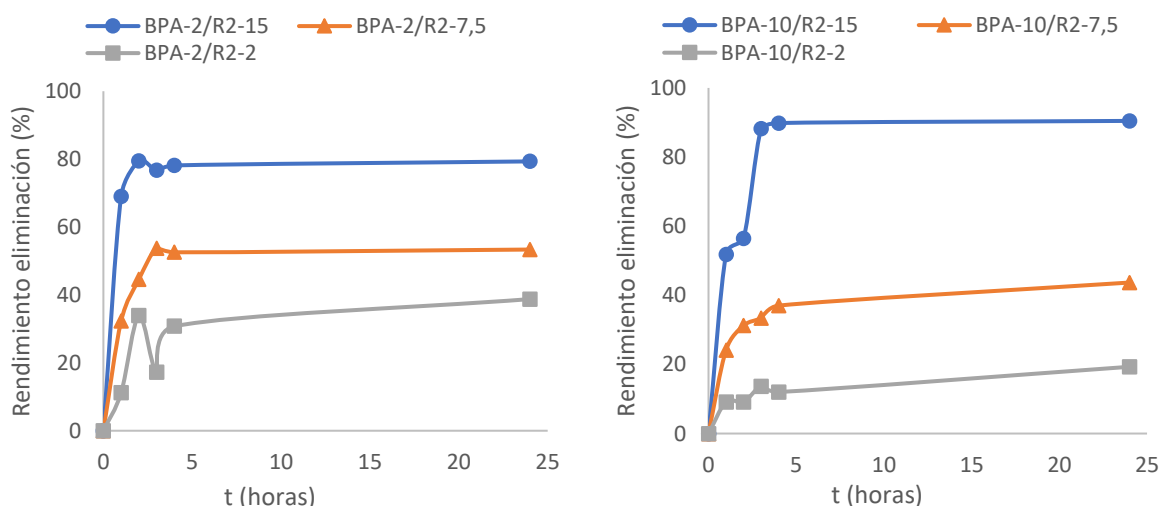


Figura 22. Evolución del rendimiento de eliminación de BPA con el tiempo según la concentración de NFU (Rango R2). Izquierda: BPA 2ppm. Derecha: BPA 10 ppm.

En las figuras anteriores se observa que a medida que aumenta la concentración de NFU para una determinada concentración de BPA, el rendimiento de eliminación aumenta. Esto ocurre ya que se tiene una mayor cantidad de adsorbente, y por tanto una mayor capacidad de adsorción. Este fenómeno ocurre para ambos tamaños de partícula. Las diferencias entre los rendimientos, según la concentración de adsorbente, son significativas, de forma que el menor rendimiento de eliminación se obtuvo en el ensayo BPA-10/R2-2, con un 16,77%, mientras que el rendimiento más alto obtenido ha sido del 90,46% en el ensayo BPA-10/R2-15, por lo que se deduce que la concentración de NFU es un parámetro clave a la hora de maximizar el rendimiento del ensayo.

➤ Tamaño de partícula del NFU.

Estudiando la influencia del tamaño de partícula en las imágenes anteriores, se concluye que un rango de tamaño de partícula menor implica un aumento en el rendimiento de eliminación. Como ya se ha comentado, trabajar con el rango R2 implica una mayor área superficial, por lo que la capacidad de adsorción es mayor en comparación al rango R1. Así, para el rango R1, los rendimientos oscilan entre 16,77% (ensayo BPA-10/R1-2) y 59,19% (ensayo BPA-2/R1-2), mientras que para el rango R2 oscilan entre 19,31% (ensayo BPA-10/R2-2) y 90,46% (ensayo BPA-10/R2-15). Por esto, se considera que la influencia del tamaño de partícula es significativa en el rendimiento obtenido.

➤ Concentración de BPA.

El siguiente paso ha sido el estudio de la influencia de la concentración de adsorbato en el rendimiento de eliminación del contaminante, cuya evolución se observa en la Figura 23 y la Figura 24.

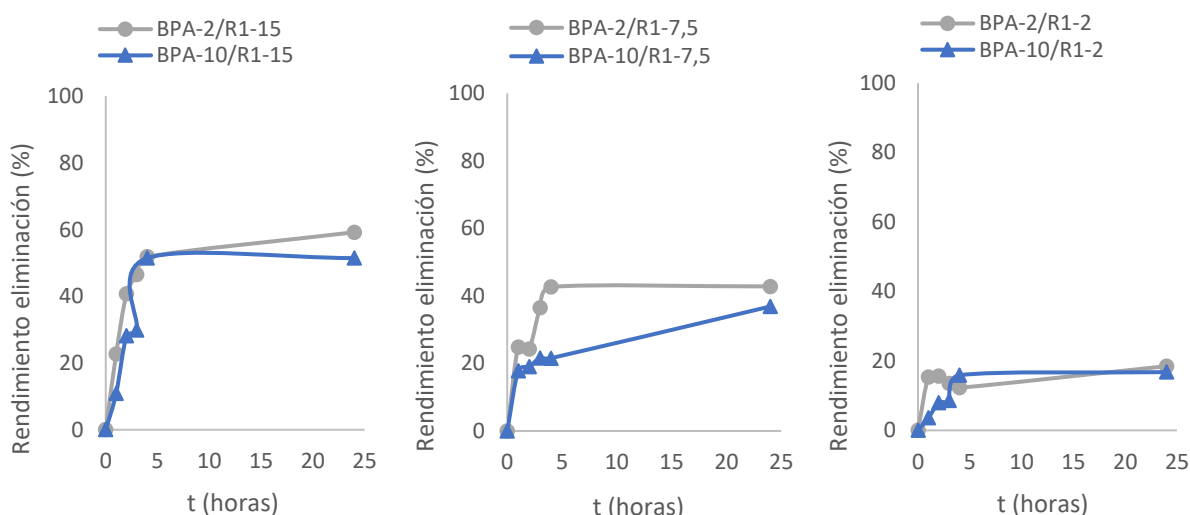


Figura 23. Evolución del rendimiento según concentración de BPA (Rango partícula 1). Izq.: NFU 15 g/L. Centro: NFU 7,5 g/L. Derecha: NFU 2 g/L.

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.

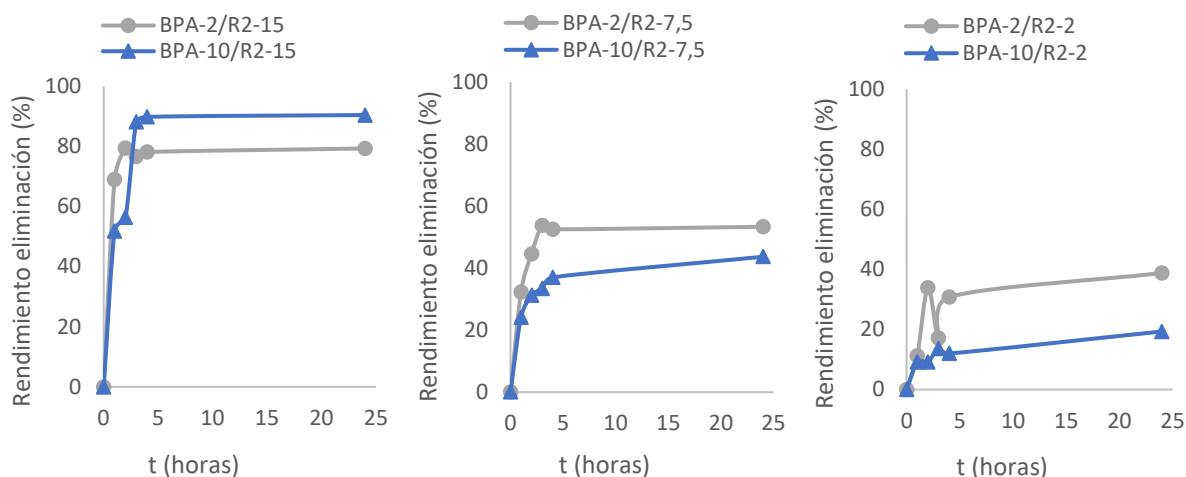


Figura 24. Evolución del rendimiento según concentración de BPA (Rango partícula 2). Izq.: NFU 15 g/L. Centro: NFU 7,5 g/L. Derecha: NFU 2 g/L.

Las figuras anteriores (Figura 23 y Figura 24) permiten comprobar que el rendimiento de eliminación de bisfenol A es inversamente proporcional a la concentración del mismo en la disolución (a excepción del ensayo BPA-10/R2-15), es decir, manteniendo constante la cantidad de adsorbente y su tamaño de partícula, al aumentar la concentración de contaminante en el medio se reduce el rendimiento de eliminación, ya que el adsorbente tiene una capacidad de adsorción limitada. Además, para cada par de curvas en cada uno de los gráficos, se observa que la variación de concentración de BPA no implica en general un cambio significativo en el rendimiento de eliminación. Esto indica que la influencia de la concentración de BPA en el rango estudiado (entre 2 y 10 ppm), en el rendimiento de eliminación de esta sustancia es reducida.

➤ Diseño de experimentos

Tras la realización del correspondiente diseño de experimentos, se ha obtenido un coeficiente R² de 0,9903. Asimismo, entre los diagramas y gráficos obtenidos del análisis estadístico, se adjuntan las curvas de respuesta de los parámetros estudiados y los gráficos de superficie (Figura 25 y Figura 26) ya que permiten una visualización clara de la influencia de la concentración de adsorbente [NFU (g/L)], tamaños de partícula del NFU [Rango partícula (mm)] y concentración de adsorbato [BPA (mg/L)].

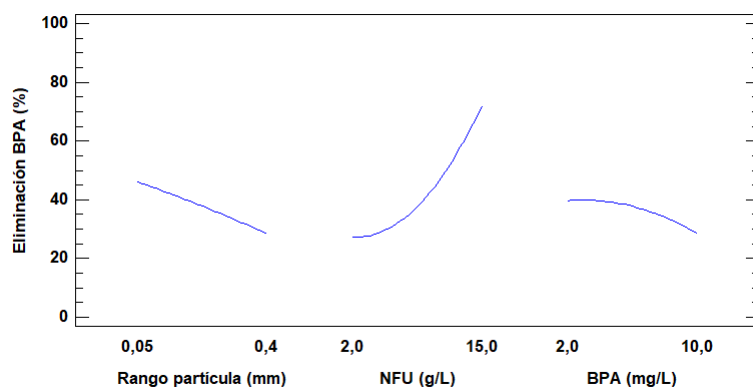


Figura 25. Curvas de respuesta para BPA obtenidas mediante un diseño de experimentos.

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.

En la Figura 25, se comprueba lo ya visto en los resultados experimentales. Al aumentar la concentración de caucho NFU en el ensayo, el rendimiento de eliminación aumenta. Por otro lado, al aumentar la concentración de BPA y el rango de partícula, el rendimiento del proceso disminuye. Sí que se observa una diferencia estadística en lo relativo a la curva de respuesta del NFU

Además, se ha realizado un análisis ANOVA multifactorial para estudiar si existe alguna significancia estadística entre la variable "Rendimiento" y los 3 factores estudiados. Para ello, se estudia el p-value obtenido, considerando aquellos por debajo de 0,05 como parámetros cuyas variaciones provocan cambios significativos en los resultados de rendimiento. Los resultados se han recogido en la Tabla 10.

Tabla 10. Valores de p-value obtenidos en el diseño de experimentos de BPA.

Parámetro	p-value
Concentración adsorbente	< 0,0001
Concentración adsorbato	0,0017
Rango Partícula	0,0001

De acuerdo con la Tabla 10, todos los parámetros estudiados son estadísticamente significativos al tener p-value por debajo de 0,05. Experimentalmente, todos los parámetros cumplen con estos resultados, aunque la concentración de BPA no ha tenido un efecto tan pronunciado como el que indica el p-value.

Por otro lado, se presentan las superficies de respuesta (Figura 26).

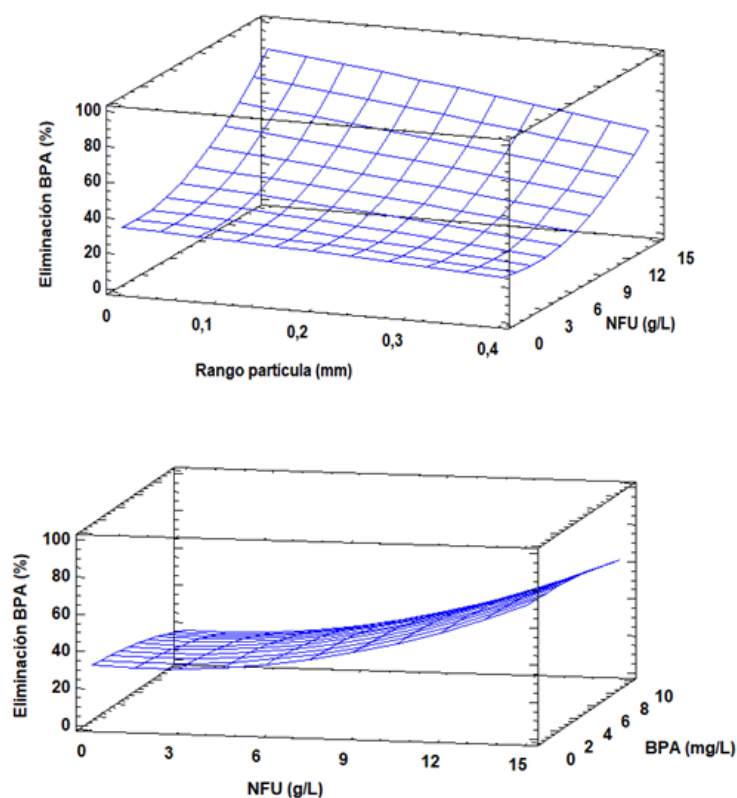


Figura 26. Curvas de superficie para BPA. Arriba: sin efecto del adsorbato. Abajo: sin efecto del rango de partícula.

Se comprueba como en el gráfico superior, la influencia tanto del rango de partícula como de la concentración de NFU es clara, existiendo un óptimo de eliminación de BPA cuando se maximiza la concentración de NFU y se minimiza el rango de partícula. Por otro lado, en el gráfico inferior se observa como los cambios en la concentración de BPA no influyen apenas en el rendimiento de eliminación, ya que para un mismo valor de NFU el porcentaje de eliminación de BPA obtenido es similar partiendo de la disolución de 2 y 10 ppm.

8.2.4. Isotermas y Cinética de adsorción del Bisfenol A

Un parámetro que resulta de interés en los procesos de adsorción es el tiempo de equilibrio de adsorción. En las Figuras Figura 21 y Figura 22 se observa que los ensayos realizados con R2 no sufren apenas variaciones entre la medida tomada en $t = 4$ h y $t = 24$ h, por lo que se puede concluir que el tiempo de equilibrio de adsorción se encuentra en ese intervalo, pudiendo asumir que es 4. En los ensayos con R1 esta tendencia no se observa en todos los casos (Figura 21), lo cual permite concluir que el rango de tamaño empleado tiene una gran influencia en el tiempo de equilibrio de adsorción, en comparación a la concentración de adsorbente y adsorbato. Para obtener las isotermas de adsorción, se tomará como tiempo de equilibrio 24 h en todos los casos, asumiendo que la concentración en ese momento corresponde con la de equilibrio.

En cuanto a la obtención de las isotermas, se han ajustado los datos de concentración en el equilibrio a las isotermas de Langmuir, Freundlich y Sips, cuyas ecuaciones ya se han descrito en la sección 6.2.1. Esto se ha realizado agrupando los resultados de concentración en el equilibrio de los ensayos en 4 grupos, en los cuales se mantienen constantes la concentración de BPA y el Rango de Partícula de NFU, es decir, para BPA-2/R1, BPA-10/R1, BPA-2/R2 y BPA-10/R2. En la Figura 27 se recogen los 3 ajustes realizados.

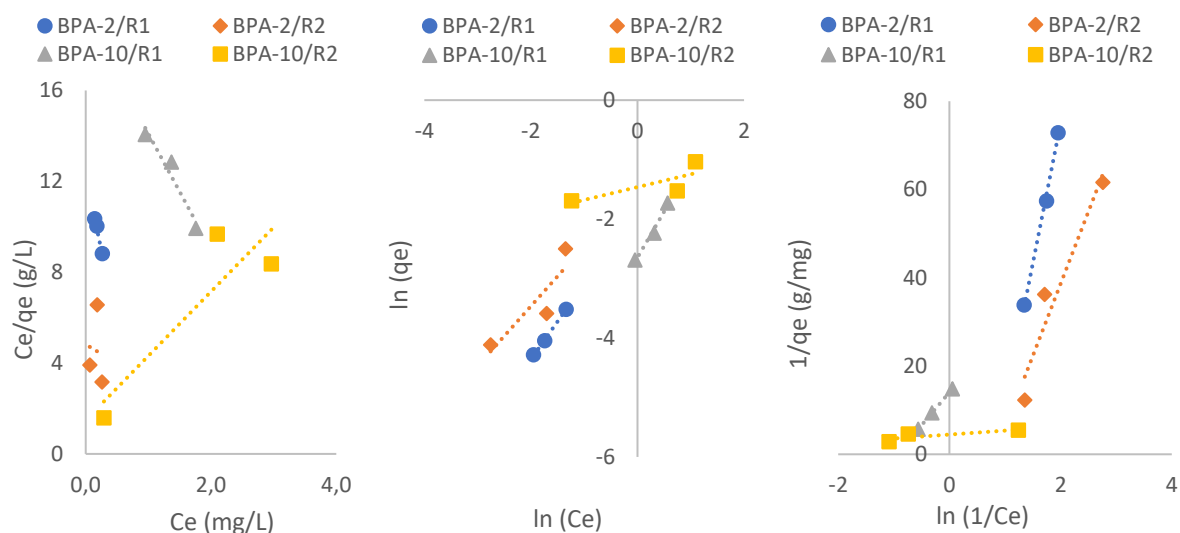


Figura 27. Ajuste de datos de BPA a isotermas. Izquierda: Langmuir. Centro: Freundlich. Derecha: Sips.

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.

Para complementar los resultados de la Figura 27, se adjunta la Tabla 11, en la cual se detallan los coeficientes obtenidos a partir de cada ajuste de cada una de las isotermas.

Tabla 11. Parámetros de referencia de las isotermas estudiadas para BPA.

Isoterma de Langmuir					
Ensayo	O.O	Pendiente	K _L (L/mg)	q ₀ (mg/g)	R ²
BPA-2/R1	12,237	-13,060	-1,067	-0,08	0,996
BPA-2/R2	4,820	-1,667	-0,346	-0,60	0,008
BPA-10/R1	19,206	-5,109	-0,266	-0,20	0,935
BPA-10/R2	1,485	2,830	1,906	0,35	0,792
Isoterma de Freundlich					
Ensayo	O.O	Pendiente	K _F (mg/g)/(mg/L) ^{1/n}	n	R ²
BPA-2/R1	-1,818	1,270	0,162	0,79	0,999
BPA-2/R2	-1,455	1,005	0,233	1,00	0,792
BPA-10/R1	-2,646	1,544	0,071	0,65	0,981
BPA-10/R2	-1,462	0,216	0,232	4,63	0,624
Isoterma de Sips					
Ensayo	O.O	Pendiente	n·K _s (1/mg)	q ₀ (mg/g)	R ²
BPA-2/R1	-51,927	63,430	-0,819	-0,019	0,996
BPA-2/R2	-26,764	32,695	-0,819	-0,037	0,933
BPA-10/R1	14,036	14,900	0,942	0,071	1,000
BPA-10/R2	4,467	0,891	5,012	0,224	0,692

A partir de los resultados de la Tabla 11, se comprueba que los ensayos BPA-2/R1 y BPA-10/R1 se ajustan correctamente a las 3 isotermas estudiadas, por lo que, para el Rango 1 de partícula, cualquier isoterma es válida a la hora de explicar la evolución de la cantidad de BPA adsorbida. Sin embargo, para R2 los ajustes no son tan buenos, siendo la isoterma de Sips la que presenta mejores resultados.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se concluye que la serie de datos de adsorción de BPA considerando ambos tamaños de partícula puede ajustarse tanto a la isoterma de Freundlich como a la de Sips, aunque la isoterma de Sips describe mejor el comportamiento obtenido experimentalmente. La isoterma de Langmuir quedaría descartada principalmente por los resultados del ensayo BPA-2/R2, por lo que alguna de las simplificaciones que se tienen en cuenta en el modelo no coincide con lo ocurrido experimentalmente.

En cuanto a la cinética, se ha estudiado el modelo de pseudo-primer y pseudo-segundo orden, cuyas expresiones linealizadas se encuentran en la sección 6.2.1. Comenzando con el ajuste a pseudo-primer orden, los resultados obtenidos se muestran en la Figura 28 y en la Tabla 12.

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.

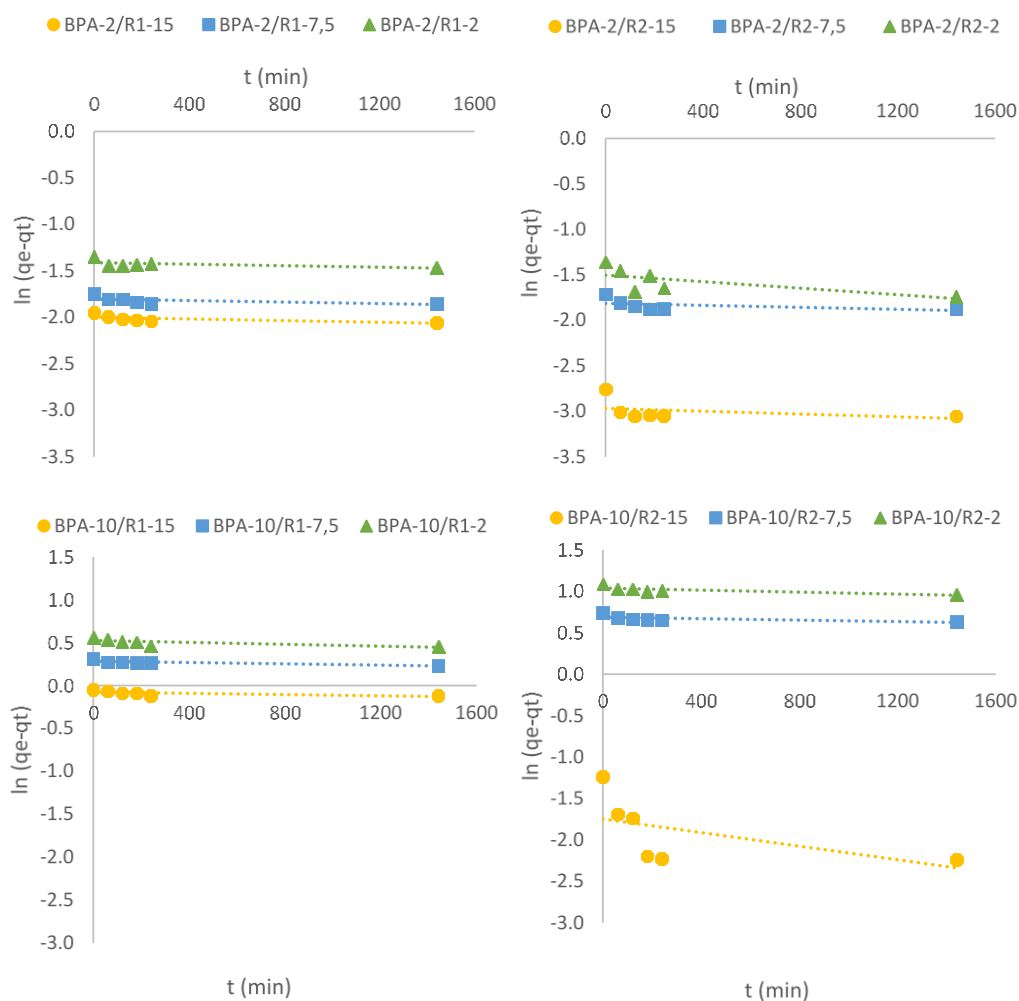


Figura 28. Ajuste de datos de BPA a cinética de pseudo-primero orden.

Tabla 12. Parámetros de referencia del ajuste de datos de BPA a pseudo-primero orden.

Ensayo	Pendiente	O.O	q_e (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	R ²
BPA-2/R1-15	-4,35E-05	-2,000	0,135	4,35E-05	0,399
BPA-2/R1-7,5	-4,13E-05	-1,802	0,165	4,13E-05	0,319
BPA-2/R1-2	-4,10E-05	-1,411	0,244	4,10E-05	0,283
BPA-10/R1-15	-3,61E-05	-0,076	0,927	3,61E-05	0,436
BPA-10/R1-7,5	-3,85E-05	0,284	1,329	3,85E-05	0,657
BPA-10/R1-2	-5,47E-05	0,525	1,690	5,47E-05	0,505
BPA-2/R2-15	-7,72E-05	-2,967	0,051	7,72E-05	0,130
BPA-2/R2-7,5	-5,51E-05	-1,812	0,163	5,51E-05	0,212
BPA-2/R2-2	-1,80E-04	-1,502	0,223	1,80E-04	0,440
BPA-10/R2-15	-4,11E-04	-1,747	0,174	4,11E-04	0,308
BPA-10/R2-7,5	-4,32E-05	0,687	1,987	4,32E-05	0,385
BPA-10/R2-2	-5,99E-05	1,038	2,825	5,99E-05	0,604

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.

Una vez estudiada la cinética de pseudo-primer orden, se ha procedido al ajuste de los datos de BPA a una cinética de pseudo-segundo orden, quedando los datos recogidos en la Figura 29 y la Tabla 13.

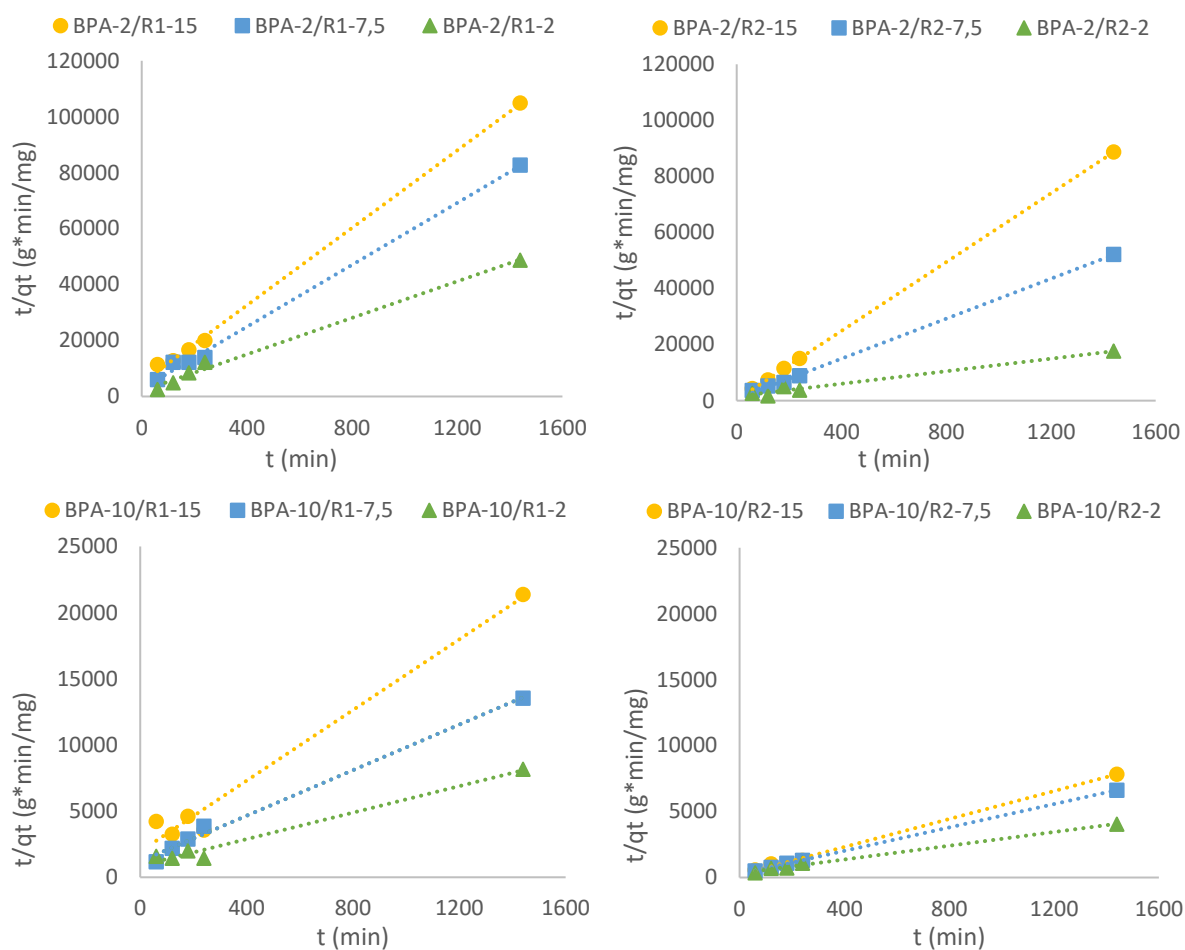


Figura 29. Ajuste de datos de BPA a cinética de pseudo-segundo orden.

Tabla 13. Parámetros de referencia del ajuste de datos de BPA a pseudo-segundo orden.

Ensayo	Pendiente	O.O	q _e (mg/g)	k ₂ [g/(mg·min)]	R ²
BPA-2/R1-15	69,247	4866,760	0,014	0,985	0,999
BPA-2/R1-7,5	55,351	2768,534	0,018	1,107	0,997
BPA-2/R1-2	32,633	1983,280	0,031	0,537	0,993
BPA-10/R1-15	13,346	1958,408	0,075	0,091	0,980
BPA-10/R1-7,5	8,608	1205,641	0,116	0,061	0,993
BPA-10/R1-2	5,007	877,212	0,200	0,029	0,982
BPA-2/R2-15	61,361	323,628	0,016	11,634	1,000
BPA-2/R2-7,5	35,667	698,206	0,028	1,822	0,999
BPA-2/R2-2	11,182	1545,863	0,089	0,081	0,978
BPA-10/R2-15	5,299	196,316	0,189	0,143	0,998
BPA-10/R2-7,5	4,432	249,767	0,226	0,079	1,000
BPA-10/R2-2	2,604	324,802	0,384	0,021	0,995

A la vista de los resultados, queda comprobado que la adsorción de BPA en caucho de NFU realizada en los experimentos sigue una cinética de pseudo-segundo orden.

8.2.5. Adsorción del Ibuprofeno

En lo que respecta a los resultados de IBU, la metodología a la hora de presentar los resultados es la misma que para el BPA. No obstante, conviene destacar lo siguiente. Tras la realización, en primer lugar, de todos los ensayos con Rango de Partícula R1, se observó que los rendimientos de eliminación tras 24 horas de ensayo eran muy reducidos, y que no parecía haberse alcanzado el tiempo de equilibrio de adsorción. Por ello, al realizar los ensayos con Rango de Partícula R2, se decidió ampliar el tiempo de ensayo a 48 horas para observar si en ese nuevo intervalo de tiempo el rendimiento de eliminación sufría cambios significativos.

➤ Concentración de NFU.

A continuación, se presentan la Figura 30 y la Figura 31, que permiten visualizar la evolución del rendimiento de eliminación de IBU según la concentración de NFU empleada.

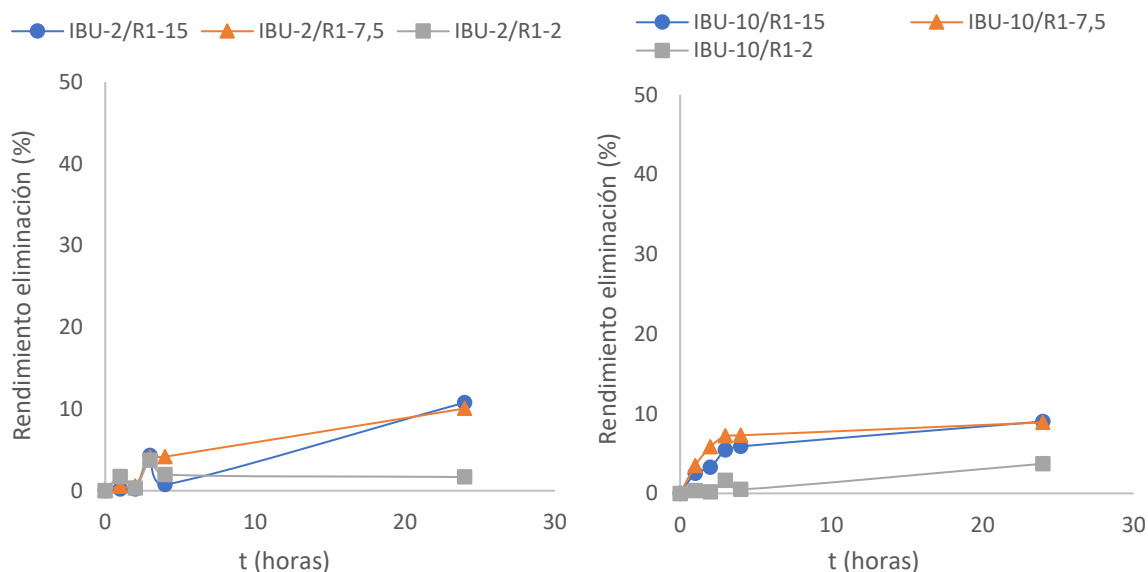


Figura 30. Evolución del rendimiento de eliminación de IBU con el tiempo según la concentración de NFU (Rango R1). Izquierda: IBU 2ppm. Derecha: IBU 10 ppm.

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.

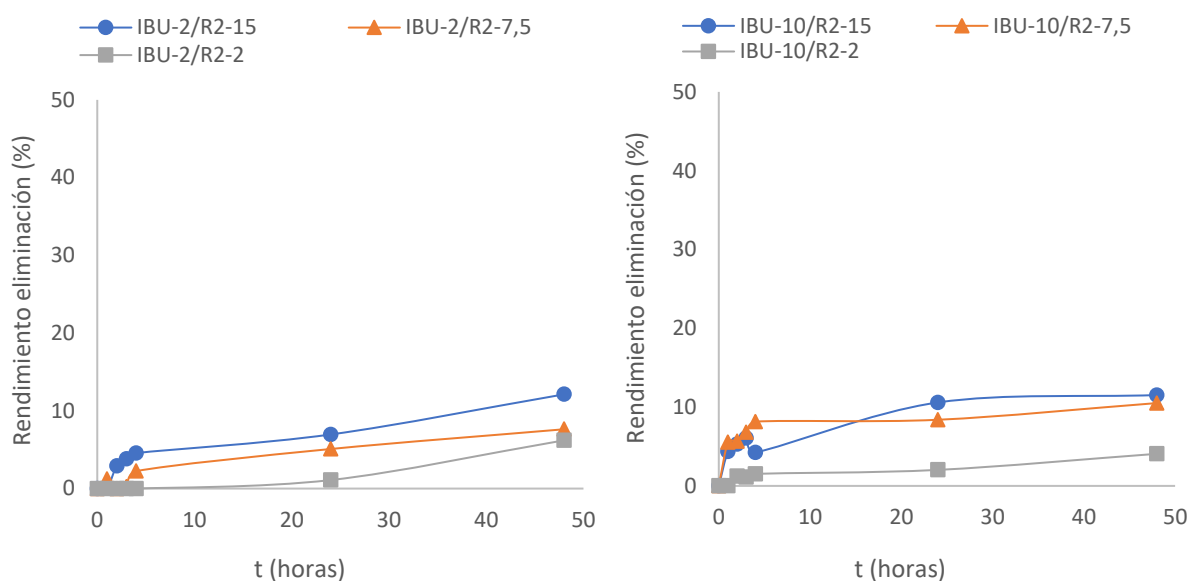


Figura 31. Evolución del rendimiento de eliminación de IBU con el tiempo según la concentración de NFU (Rango R2). Izquierda: IBU 2ppm. Derecha: IBU 10 ppm.

Analizando las figuras anteriores, se observa lo siguiente. En primer lugar, sin importar las condiciones del experimento, el rendimiento de eliminación de IBU es reducido (un máximo del 12,12% en el ensayo IBU-10/R2-15 y un mínimo de 1,679% para el ensayo IBU-2/R1-2). Se comprueba de nuevo que la concentración de adsorbente empleada tiene un efecto significativo. Así, en las 4 figuras presentadas, el mayor rendimiento de eliminación se consigue con una concentración de NFU de 15 g/L. Cabe resaltar que, la diferencia entre el rendimiento obtenido con una concentración de NFU de 7,5 y 15 g/L apenas varía (diferencias menores al 1%), por lo que podría decirse que existe un óptimo que podría estar entre 2 y 7,5 g/L, a partir del cual ya no es necesario aumentar la concentración de caucho NFU.

➤ **Tamaño de partícula del NFU.**

Basándose en las figuras anteriores, no parecen obtenerse diferencias significativas en lo que respecta al rango de partícula empleado. Así, se observa como para los ensayos con el rango R1 los rendimientos se encuentran entre 1,68% (ensayo IBU-2/R1-2) y 10,79% (ensayo IBU-2/R1-15), mientras que para el rango R2 la horquilla de rendimientos es similar: 4,07% (IBU-10/R2-2) y 12,12% (IBU-10/R2-15).

➤ **Concentración de IBU.**

Para realizar el estudio del efecto de la concentración de IBU en el rendimiento de eliminación del mismo, se representan las Figuras Figura 32 y Figura 33.

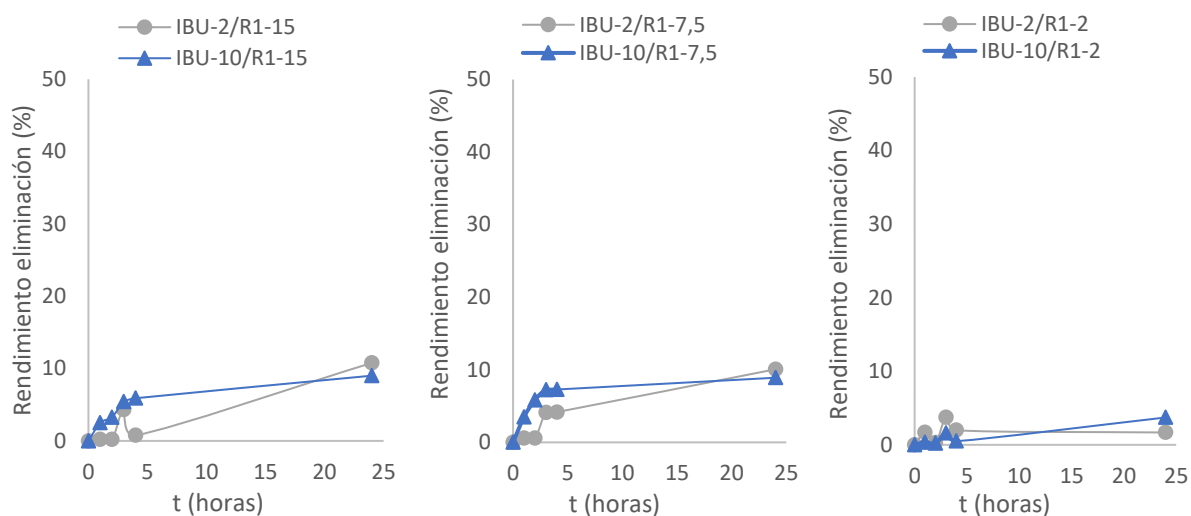


Figura 32. Evolución del rendimiento según concentración de IBU (Rango 1). Izq.: NFU 15 g/L. Centro: NFU 7,5 g/L. Derecha: NFU 2 g/L.

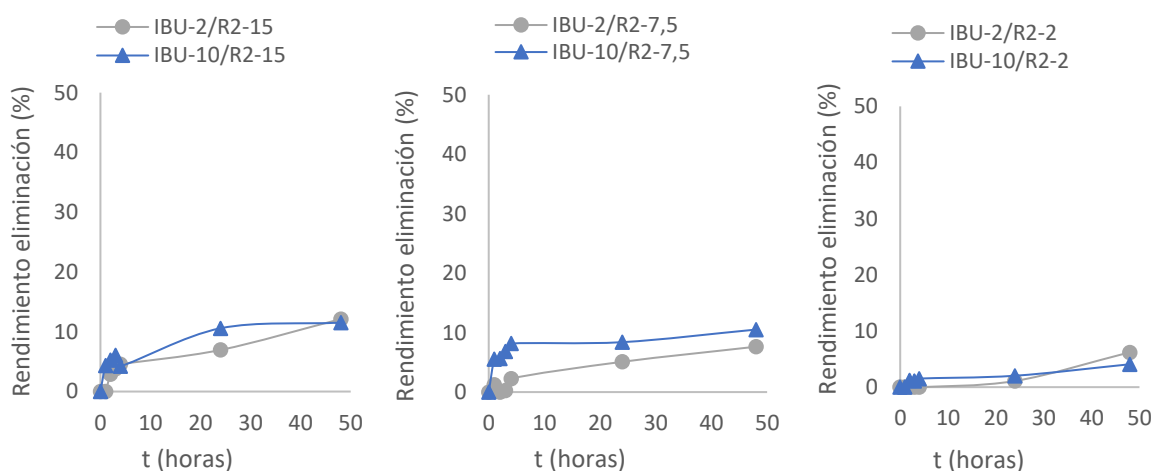


Figura 33. Evolución del rendimiento según concentración de IBU (Rango 2). Izq.: NFU 15 g/L. Centro: NFU 7,5 g/L. Derecha: NFU 2 g/L.

En las Figuras Figura 32 y Figura 33 se comprueba que no parece existir una correlación entre la concentración de IBU inicial en el ensayo y su rendimiento de eliminación. Por un lado, en 4 ensayos se consigue una mayor eliminación de IBU cuando la concentración inicial es de 2 ppm, y 2 ensayos cuando la concentración inicial es 10 ppm. Además, la adsorción es muy baja y apenas se observan diferencias en el rendimiento de eliminación, consiguiendo la mayor diferencia con los experimentos IBU-2/R1-2 e IBU-10/R1-2, con rendimientos de eliminación de 1,68% y 6,21%, respectivamente.

➤ Diseño de experimentos

Al igual que con el BPA, se ha realizado un diseño de experimentos con el IBU para comprobar si los datos experimentales describen los resultados obtenidos experimentalmente. En este caso, se ha obtenido una R^2 de 0,9568. Aparte, se adjuntan las curvas de respuesta (Figura 34), los valores de p-value obtenidos (Tabla 14) y los gráficos de superficie (Figura 35).

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.

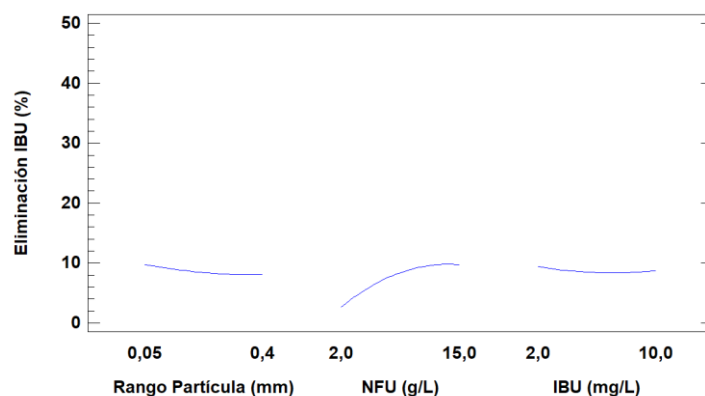


Figura 34. Curvas de respuesta para IBU obtenidas mediante un diseño de experimentos.

Estudiando la Figura 34, se concluye de nuevo que, al aumentar la concentración de NFU, el rendimiento de eliminación aumenta, mientras que al aumentar la concentración de IBU o el rango de partícula, el rendimiento disminuye. No obstante, también se observa que la única curva de superficie que parece sufrir una variación significativa es la de NFU, y que por tanto el rango de partícula y la concentración de adsorbato podrían no serlo.

Para apoyar o refutar los datos de la curva de respuesta, se ha realizado también el análisis ANOVA para recoger los p-value. Los resultados del análisis se han recogido en la Tabla 14.

Tabla 14. Valores de p-value obtenidos para el diseño de experimentos de IBU.

Parámetro	Ibuprofeno
Concentración adsorbente	0,0029
Concentración adsorbato	0,7584
Rango Partícula	0,2028

Los datos expuestos concuerdan tanto con la curva de respuesta como con los resultados experimentales: de los 3 parámetros estudiados, la concentración de adsorbente es el único cuya variación provoca cambios estadísticamente significativos en el rendimiento de eliminación del proceso ($p\text{-value} < 0,05$). Aun así, se adjuntan los gráficos de superficie (Figura 35) para visualizar más fácilmente las tendencias descritas.

Estudiando los gráficos de superficie, en el gráfico superior se reafirma de nuevo como la concentración de NFU es un parámetro estadísticamente significativo, y que el óptimo del proceso se conseguirá cuanto mayor sea dicho valor de concentración de NFU, sin influir demasiado el tamaño de sus partículas. En el gráfico inferior, lo que se comprueba es que la concentración de IBU no produce variaciones en el rendimiento, ya que para una misma cantidad de NFU el rendimiento de eliminación de IBU es similar partiendo de una disolución de 2 o 10 ppm, tal y como ya se había observado en los resultados experimentales.

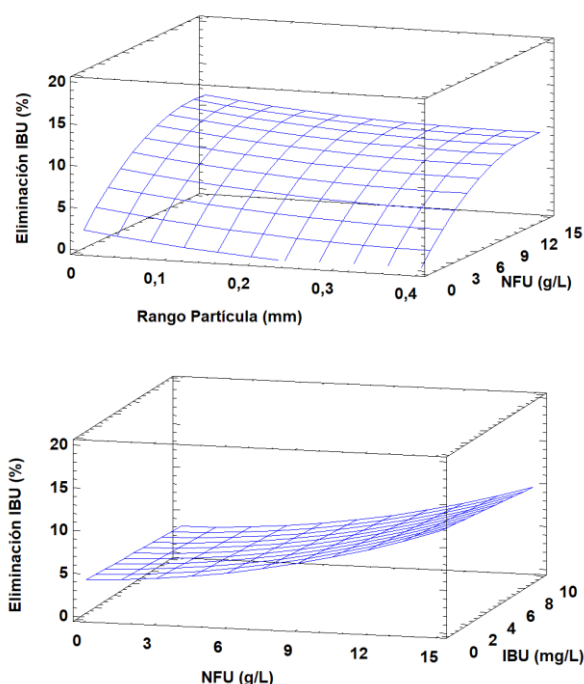


Figura 35. Curvas de superficie para IBU. Arriba: sin efecto del adsorbato. Abajo: sin efecto del rango de partícula.

En resumen, tras analizar las 3 variables que afectan al rendimiento de eliminación, se ha comprobado que los resultados obtenidos con el diseño de experimentos corroboran los resultados experimentales. La única variable del proceso cuyas variaciones provocan cambios significativos en el rendimiento de eliminación de ibuprofeno es la concentración de caucho NFU, tal y como se ve en la Tabla 14.

A pesar de ello, la principal conclusión alcanzada es que, en las condiciones de pH, temperatura y agitación estudiadas, el rendimiento de eliminación alcanzado es reducido, por lo que el método utilizado no puede considerarse efectivo para eliminar ibuprofeno.

8.2.6. Isotermas y Cinética de adsorción del Ibuprofeno

Una vez representada la evolución del rendimiento de eliminación de IBU, a la hora de calcular el tiempo de equilibrio con cada una de las isotermas, se debe tener en cuenta el cambio en la metodología que se comentó al principio del análisis de los resultados de ibuprofeno. Observando las Figuras Figura 30 y Figura 31, se comprueba que para los ensayos con rango de partícula R1, no pareció alcanzarse el tiempo de equilibrio a las 24 h, ya que el rendimiento de eliminación no se había estabilizado. Por otro lado, en los ensayos con rango de partícula R2, se observa un fenómeno similar. Esto permite concluir que serían necesarios tiempos de adsorción más largos para alcanzar el equilibrio. No obstante, ya que los valores de rendimiento de eliminación obtenidos eran muy reducidos, se optó por parar el experimento en 48 horas.

En cuanto a la obtención de la isoterma, se han ajustado los datos de concentración en el equilibrio a las isotermas de Langmuir, Freundlich y Sips para un tiempo de equilibrio tomado a 24 h, cuyas ecuaciones ya se han descrito en la sección 6.2.1. En la Figura 36 se recogen los 3 ajustes realizados.

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.

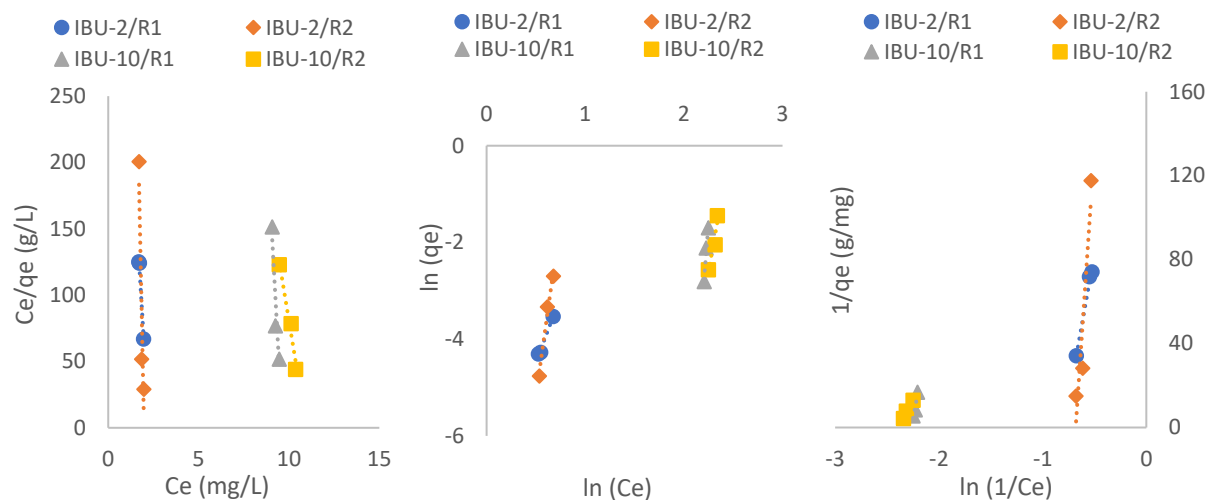


Figura 36. Ajuste de datos de IBU a isothermas. Izquierda: Langmuir. Centro: Freundlich. Derecha: Sips.

De nuevo, se han recogido aquellos parámetros de interés de cada isoterma, los cuales se adjuntan en la Tabla 15. En esta, se comprueba que en general, los resultados de los experimentos se pueden ajustar de forma similar a las 3 isothermas propuestas. Analizando cada punto, se observa que la isoterma de Freundlich consigue los mejores resultados en conjunto, por lo que se considerará que es esta isoterma a la que mejor se ajustan los datos experimentales.

Tabla 15. Parámetros de referencia de las isothermas estudiadas para IBU.

Isooterma de Langmuir					
Ensayo	O.O	Pendiente	K_L (L/mg)	q_0 (mg/g)	R^2
IBU-2/R1	510,213	-225,737	-0,4424	-4,43E-03	0,985
IBU-2/R2	1315,612	-663,941	-0,5047	-1,51E-03	0,878
IBU-10/R1	2395,230	-248,335	-0,1037	-4,03E-03	0,902
IBU-10/R2	912,022	-83,137	-0,0912	-1,20E-02	0,972
Isooterma de Freundlich					
Ensayo	O.O	Pendiente	K_F (mg/g)/(mg/L) ^{1/n}	n	R^2
IBU-2/R1	-7,200	5,436	7,47E-04	0,18	0,987
IBU-2/R2	-12,487	14,614	3,78E-06	0,07	0,977
IBU-10/R1	-60,032	25,969	8,48E-27	0,04	0,969
IBU-10/R2	-27,996	11,292	6,94E-13	0,09	0,915
Isooterma de Sips					
Ensayo	O.O	Pendiente	$n \cdot K_S$ (1/mg)	q_0 (mg/g)	R^2
IBU-2/R1	222,148	278,675	0,7972	0,00450	0,991
IBU-2/R2	500,338	734,769	0,6809	0,00200	0,889
IBU-10/R1	588,637	259,813	2,2656	0,00170	0,907
IBU-10/R2	219,650	91,861	2,3911	0,00455	0,981

En cuanto a la cinética, se ha estudiado el modelo de pseudo-primer y pseudo-segundo orden, cuyas expresiones linealizadas se encuentran en la sección 6.2.1. De nuevo, se ha realizado un ajuste a 24 horas. Comenzando con el ajuste a pseudo-primer orden, los resultados gráficos se muestran en la Figura 37, y los parámetros obtenidos a partir de los mismos se han recogido en la Tabla 16.

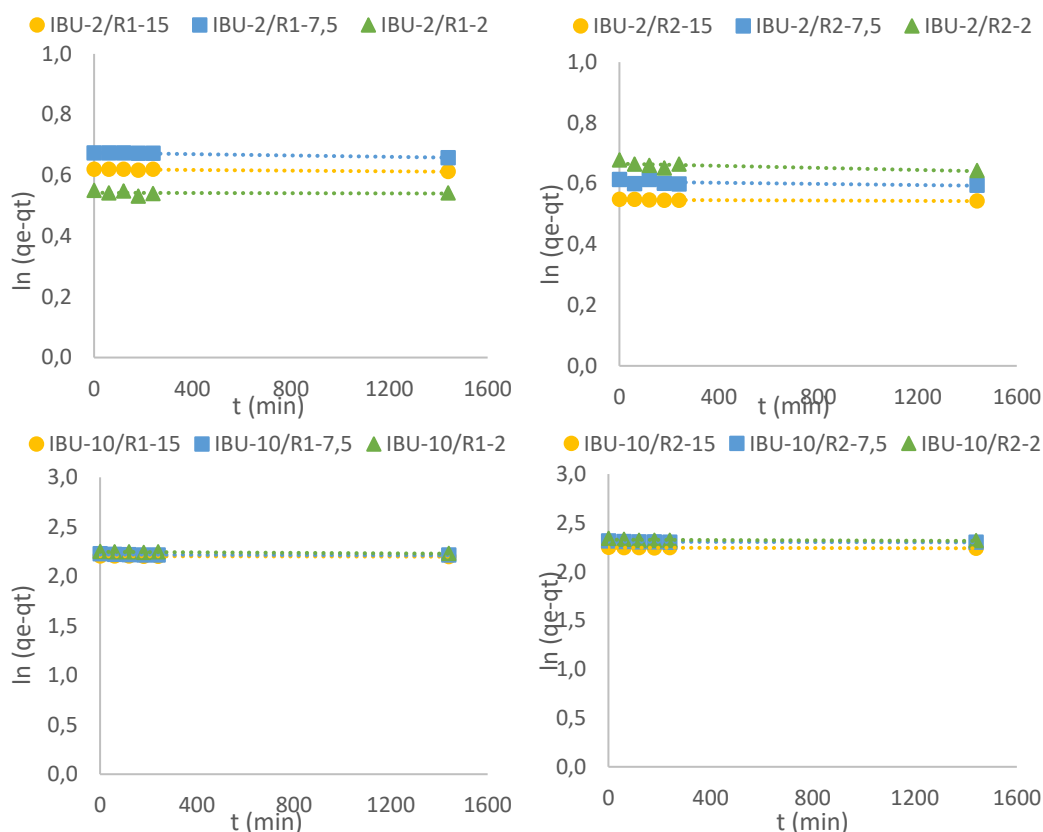


Figura 37. Ajuste de datos de IBU a cinética de pseudo-primer orden.

Tabla 16. Parámetros de referencia del ajuste de datos de IBU a pseudo-primer orden.

Ensayo	Pendiente	O.O	q _e (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²
IBU-2/R1-15	-5,55E-06	0,620	1,859	5,55E-06	0,888
IBU-2/R1-7,5	-1,10E-05	0,674	1,963	1,10E-05	0,985
IBU-2/R1-2	-1,72E-06	0,543	1,721	1,72E-06	0,019
IBU-10/R1-15	-3,48E-06	2,204	9,057	3,48E-06	0,682
IBU-10/R1-7,5	-5,60E-06	2,220	9,204	5,60E-06	0,412
IBU-10/R1-2	-1,28E-05	2,247	9,460	1,28E-05	0,885
IBU-2/R2-15	-2,87E-06	0,547	1,728	2,87E-06	0,649
IBU-2/R2-7,5	-9,38E-06	0,607	1,834	9,38E-06	0,385
IBU-2/R2-2	-1,34E-05	0,665	1,945	1,34E-05	0,597
IBU-10/R2-15	-4,02E-06	2,245	9,442	4,02E-06	0,694
IBU-10/R2-7,5	-4,59E-06	2,307	10,042	4,59E-06	0,285
IBU-10/R2-2	-8,88E-06	2,328	10,253	8,88E-06	0,625

A continuación, habría que comprobar el ajuste a cinética de pseudo-segundo orden. Los datos de dicho ajuste se han representado en la Figura 38, y los parámetros se adjuntan en la Tabla 17.

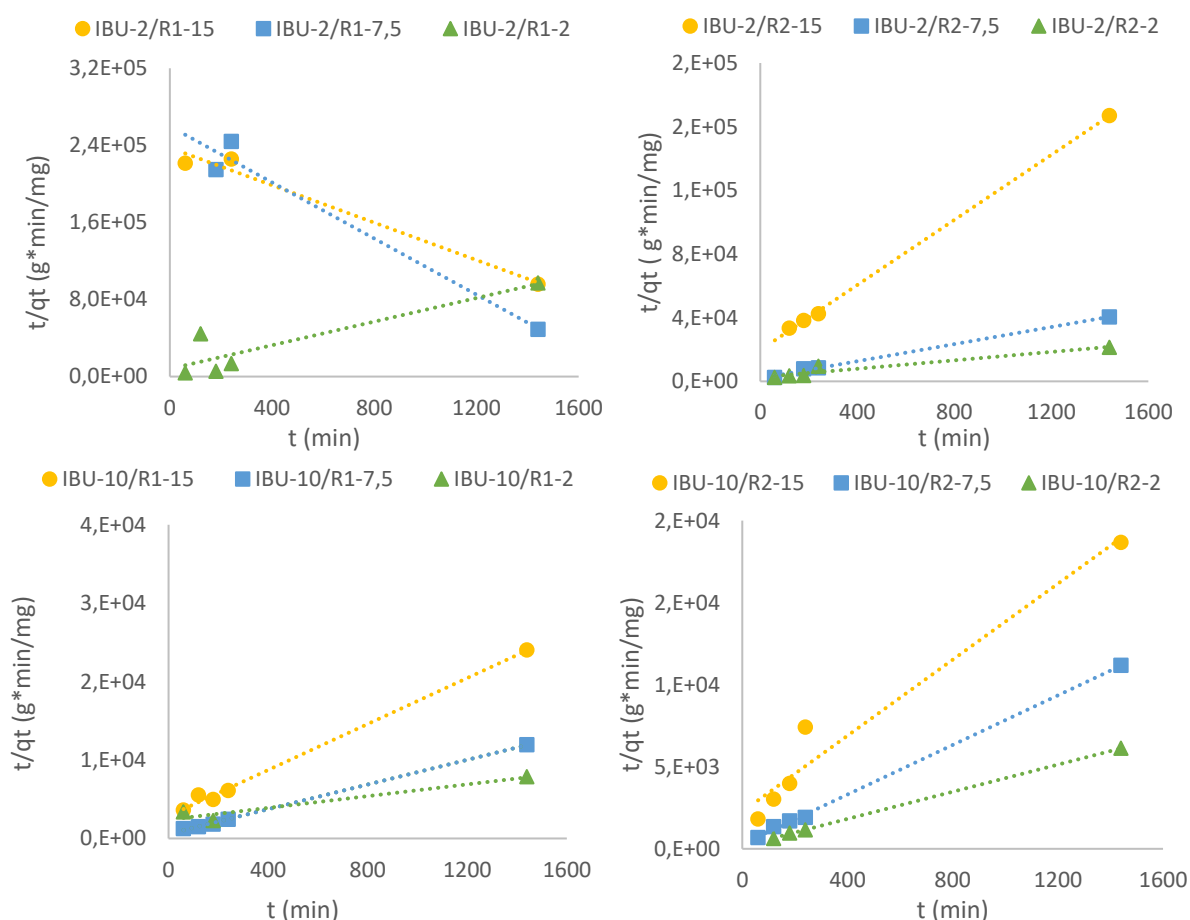


Figura 38. Ajuste de datos de IBU a cinética de pseudo-segundo orden.

Tabla 17. Parámetros de referencia del ajuste de datos de IBU a pseudo-segundo orden.

Ensayo	Pendiente	O.O	q _e (mg/g)	k ₂ [g/(mg/min)]	R ²
IBU-2/R1-15	-97,095	237441,953	-0,010	0,040	0,978
IBU-2/R1-7,5	-145,575	259762,132	-0,007	0,082	0,967
IBU-2/R1-2	61,234	8032,170	0,016	0,467	0,811
IBU-10/R1-15	14,659	2865,967	0,068	0,075	0,996
IBU-10/R1-7,5	7,863	588,446	0,127	0,105	0,999
IBU-10/R1-2	3,749	2397,766	0,267	0,006	0,930
IBU-2/R2-15	102,200	19648,089	0,010	0,532	1,000
IBU-2/R2-7,5	23,364	1296,983	0,043	0,421	0,999
IBU-2/R2-2	13,234	2618,5	0,076	0,067	0,934
IBU-10/R2-15	11,578	2258,851	0,086	0,059	0,960
IBU-10/R2-7,5	7,552	285,397	0,132	0,200	0,999
IBU-10/R2-2	4,135	167,478	0,242	0,102	1,000

Revisando los resultados de la Tabla 16 y Tabla 17, se concluye que el ajuste de los experimentos a cinética de pseudo-segundo orden resultan más adecuados que a pseudo-primer orden. Mientras que los valores de R² para pseudo-primer orden oscilan entre 0,019 y 0,985, para pseudo-segundo orden el rango está entre 0,811 y 1. Cabe destacar, eso sí, que el ensayo IBU-2/R2-15 únicamente consta de 2 puntos debido a que el rendimiento de eliminación durante la mayor parte del ensayo fue de 0, lo que imposibilitó un ajuste con más datos. Así, se concluye que la cinética de adsorción de ibuprofeno utilizando caucho NFU como adsorbente, en las condiciones estudiadas, se ajusta a pseudo-segundo orden.

8.3. Resultados de los ensayos de desorción

A continuación, se muestran los resultados de los ensayos de desorción. Previamente, se ha llevado a cabo una etapa de adsorción de 24 h, en la que tal y como se ha comentado en la parte de metodología, se ha utilizado la máxima concentración de adsorbente y adsorbato (15 g NFU/L y 10 ppm de CPO) con los dos rangos de partículas ensayados. Cada ensayo se ha realizado por duplicado, llamando “ensayo bis” al segundo ensayo realizado. Los resultados se pueden observar en las Figuras Figura 39 y Figura 40.

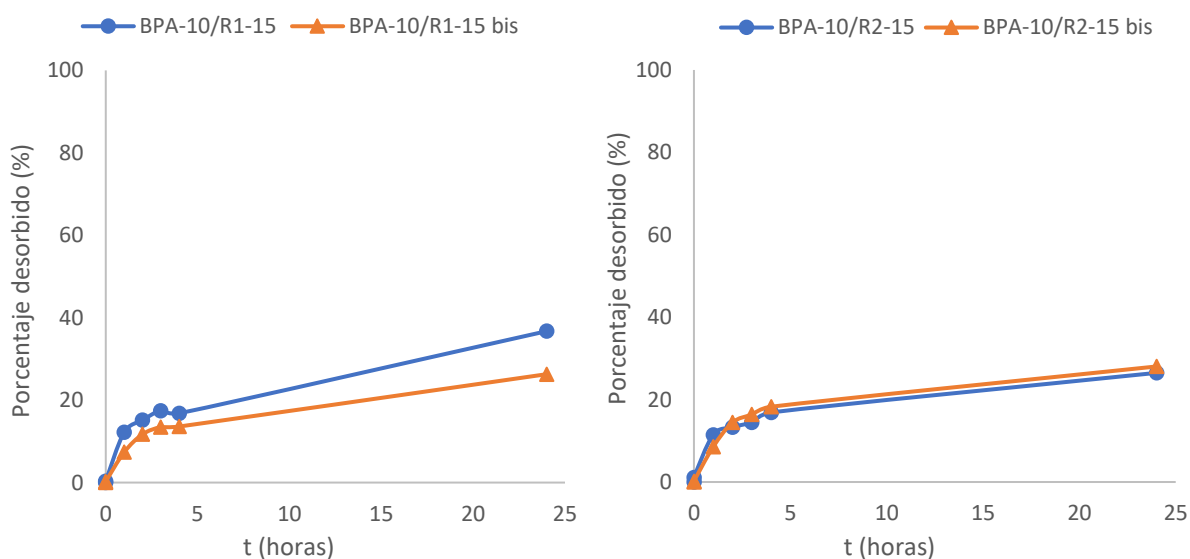


Figura 39. Evolución de BPA desorbido. Izquierda: rango de partícula R1. Derecha: rango de partícula R2.

A partir de la Figura 39, en primer lugar, se comprueba que el caucho de NFU lixivia parte del contaminante adsorbido. Tal y como se ve, para ambos rangos de partícula se produce una desorción parcial del contaminante. En el caso del rango R1, la desorción fue del $31,50 \pm 5,22\%$. Para el rango R2 se obtiene en ambos ensayos un porcentaje desorbido de alrededor del 27%. Se comprueba que la diferencia de BPA desorbido en ambos rangos de partícula a las 24 h es similar, por lo que, aunque el tamaño de partícula influye en el proceso de adsorción, no parece tener la misma influencia en el de desorción. Por último, para ambos rangos de partícula, no parece haberse alcanzado el equilibrio de desorción, por lo que cabría esperar que, en caso de haber realizado un ensayo con mayor duración, el porcentaje de BPA desorbido sería superior.

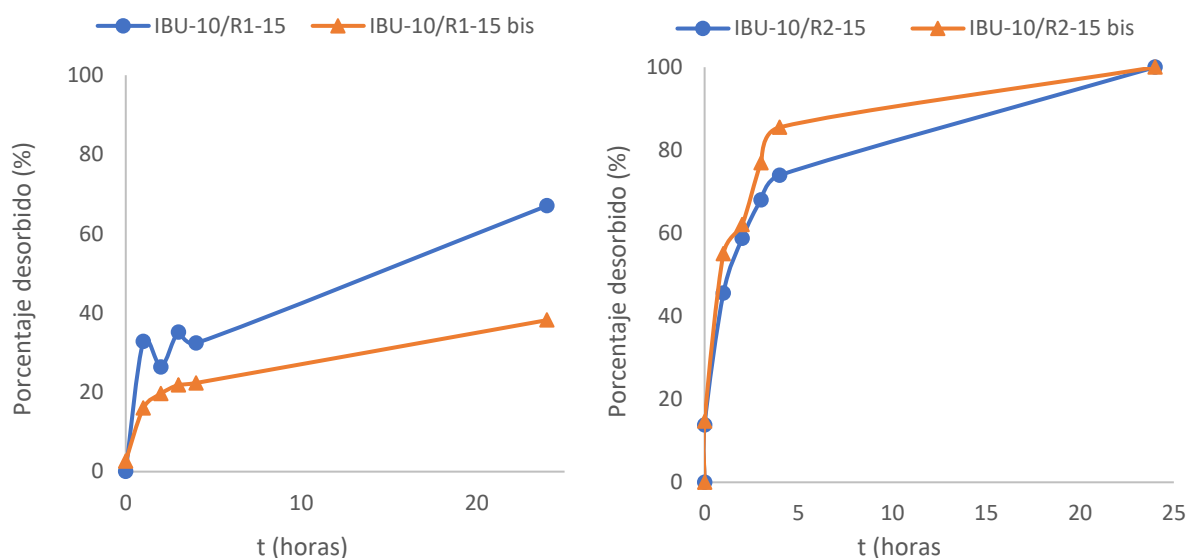


Figura 40. Evolución de IBU desorbido. Izquierda: rango de partícula R1. Derecha: rango de partícula R2.

Al analizar los resultados de IBU, se obtiene un resultado muy diferente al de BPA, ya que tal y como se observa en la Figura 40, se produce una desorción a una escala mucho mayor. Para el rango de partícula R1 se han obtenido resultados con gran variabilidad para los dos ensayos realizados, con un valor medio de $52,64 \pm 14,42\%$. Por otro lado, para el rango de partícula R2 la desorción es del 100%, es decir: todo el IBU adsorbido previamente es lixiviado de nuevo. Al contrario que con el BPA, en este caso el rango de partícula R2 ha tenido un porcentaje de COP desorbido mayor. Esto puede deberse a las diferencias en la estructura molecular de BPA e IBU, y a la forma en que estos son adsorbidos por las partículas de NFU.

Así, se concluye que, en todos los casos estudiados, para las condiciones de simulación de agua de lluvia, se produce una desorción de los contaminantes adsorbidos por el caucho. Esto implica una reducción en el número de aplicaciones que se le puede dar al caucho tras su uso como adsorbente. Es por ello que, se limitaría su uso a aquellas aplicaciones en que el material no esté expuesto a situaciones de lluvia, como por ejemplo para la construcción de superficies en interiores. Otra alternativa sería el uso del caucho en zonas geográficas donde apenas se produzcan precipitaciones, con el fin de disminuir la posibilidad de que se produzca una liberación de los contaminantes que han sido retenidos al medio ambiente.

9. DISEÑO DE LA INSTALACIÓN

En primer lugar, dado los rendimientos de las sustancias ensayadas, se ha concluido que, en las condiciones escogidas, únicamente se ha conseguido una eliminación significativa de BPA. Por tanto, el diseño de la instalación se realiza para la eliminación de dicha sustancia.

Una vez realizados todos los ensayos a escala de laboratorio, se procede a la selección de aquellas variables que se han considerado más adecuadas para la realización de un escalado a una planta industrial con la que tratar 2000 m³/d de aguas residuales.

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.

En el presente TFM se ha optado por realizar el diseño de un pretratamiento con NFU de un agua residual generada en una empresa de fabricación de polímeros (Suyamud et al., 2020), que tiene una concentración de BPA de $2,38 \pm 0,19$ ppm.

A continuación, se elige los valores de las variables de proceso estudiadas. En lo que respecta al Rango de Partícula, los resultados experimentales han demostrado que, en las condiciones de estudio, el Rango R2 (partículas entre 0,05 y 0,125 mm), permite conseguir mejores rendimientos de eliminación de BPA, por lo que dicho rango será el utilizado.

Para el cálculo de la concentración de adsorbente, se recurre a la isoterma de Sips calculada en la sección 8.2.4, para los ensayos BPA-2/R2, por ser la que puede describir mejor el proceso de adsorción para el agua residual de la empresa de polímeros. Lo siguiente es fijar el valor del rendimiento de eliminación que se desea obtener. En el presente TFM, se ha decidido fijar un rendimiento del 60%. Con dicho rendimiento, es posible calcular la concentración de BPA en el equilibrio, obteniendo a su vez la concentración de NFU necesaria para lograr dicha eliminación. En el caso de la instalación a diseñar, se ha obtenido como resultado una concentración de NFU de 6,4 g/L.

Finalmente, se destaca el hecho de que para las condiciones de BPA-2/R2 (ver Figura 22), el equilibrio se alcanza a las 3 horas de contacto. Este dato se utilizará posteriormente en el diseño de los tanques donde se lleva a cabo la adsorción. Con ello se tiene que el diseño incluirá los parámetros incluidos en la Tabla 18:

Tabla 18. Parámetros de diseño de la instalación del proyecto.

Parámetro	Valor
Isoterma de Sips	$1/q_e = 32,695 \cdot \ln(1/C_e) - 26,764$
Eliminación BPA	60 %
Tiempo de contacto	3 h
Concentración inicial BPA	2,38 mg/L
Concentración final BPA	0,95 mg/L
Concentración NFU	6,4 g/L

El diseño de la instalación se realiza considerando que se debe tratar un caudal de 2000 m³/d. En primer lugar, se adjunta un diagrama de la instalación diseñada, y se realiza una descripción de la misma. A continuación, se incluyen los cálculos para algunos de los elementos de la instalación (tuberías, bombas, tanques, etc.) de forma que el diseño del tratamiento sea viable desde un punto de vista técnico.

9.1. Descripción de la instalación diseñada

En la Figura 41 se presenta una parte del plano de la instalación diseñada (sección 9.1), que sirve de apoyo visual para realizar una descripción de los elementos que componen el pretratamiento con NFU.

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.

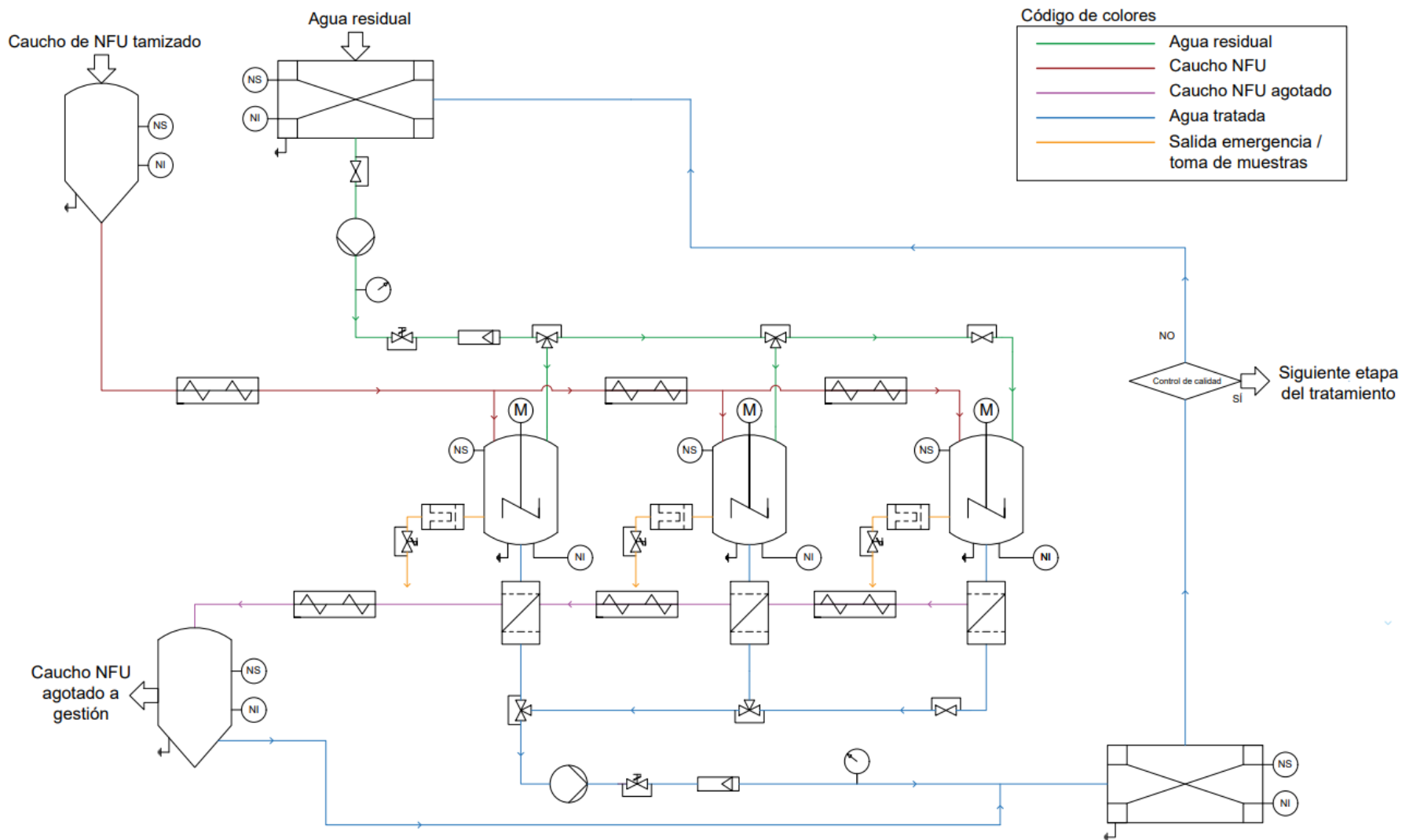


Figura 41. Diagrama de la instalación diseñada.

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.

En primer lugar, se parte de un silo en el cual se almacena el caucho de NFU utilizado como adsorbente. En este diseño se ha considerado que el caucho de NFU llega de la planta con la granulometría requerida (Rango R2). A partir de dicho depósito, se hace circular el caucho mediante un sistema de tornillos sin fin hasta depositarlo en los tanques de mezcla. Paralelamente, se cuenta con un depósito en el cual se almacena el agua residual generada en la planta. Dicha corriente es impulsada por una bomba, y es distribuida entre los tanques de mezcla gracias a un sistema de válvulas.

El sistema va a funcionar en discontinuo y para elegir el número de tanques de mezcla y su capacidad, se ha tenido en cuenta el volumen a tratar al día y un tiempo de contacto de 3 horas. Así, el sistema principal estaría conformado por dos tanques de mezcla, más uno extra como sistema de seguridad en caso de que uno falle, para no detener el tratamiento.

El ciclo empleado será el siguiente: en primer lugar, se procede a la carga del tanque. Esto se realiza bombeando el volumen de agua a tratar, tras lo cual se añade el caucho de NFU. Una vez cargado uno de los dos tanques, se activa la agitación y comienza la adsorción. Durante ese tiempo, se va llenando el segundo tanque. Cuando se produce la adsorción en el segundo tanque, en el primero se está llevando a cabo la descarga del equipo. Para ello, el agua residual pasa por un filtro inclinado, en el cual una fibra actúa como tamiz y separa la corriente de agua residual ya tratada, mientras que el caucho de NFU es separado y enviado a unos tornillos sin fin que desplazan el material agotado hasta llevarlo a un depósito. El agua residual tratada será bombeada hasta un depósito de almacenamiento. El caucho de NFU agotado va a generar lixiviados. La composición de la corriente de lixiviados es idéntica a la del agua tratada, por lo que se envía al tanque de almacenamiento, una vez filtrada. El caucho NFU agotado será enviado para su reutilización en diferentes aplicaciones ya mencionadas en otras secciones de este TFM.

Para llevar a cabo la adsorción en condiciones homogéneas, cada tanque tiene incluido un sistema de agitación con palas. En caso de emergencia, y para la toma de muestras para el análisis del agua, se ha instalado una salida en cada tanque, la cual cuenta con un filtro de partículas inferior a 30 micras, y una válvula de seguridad que salte en caso de detectar un problema en el tanque.

Por último, todos los depósitos, así como los tanques de mezcla, cuentan con varios elementos de seguridad, como son los sensores de nivel inferior/superior, y la toma de tierra, para evitar accidentes en caso de que haya acumulación de cargas electrostáticas en los equipos. Asimismo, todas las bombas de la planta tienen asociado un manómetro y un caudalímetro, con el objetivo de controlar el funcionamiento de la bomba durante el proceso. Finalmente, todas las válvulas cuentan con conexiones equipotenciales, ya que a pesar de no ser un tratamiento en el cual intervengan sustancias peligrosas, se ha optado por un diseño conservador en lo relativo a la seguridad

9.2. Diseño de los elementos de la instalación

En este apartado se realiza el dimensionado de la planta industrial. Dentro de los elementos que pueden diseñarse, se han seleccionado los depósitos de almacenamiento, los tanques de mezcla, las tuberías, las bombas y las válvulas. Del resto de elementos de la planta, se indicarán los equipos escogidos y algunas especificaciones técnicas de interés.

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.

➤ **Tanques de mezcla**

Los tanques de mezcla se seleccionarán de la casa comercial Tankeros, S.L. (<https://www.tankeros.com/tanques-cilindricos>). Para realizar correctamente el dimensionado, se ha decidido que, entre cada ciclo de 3 horas, se hará una parada de 1 minutos para las cargas, descargas y limpiezas. Así, cada día se realizarán 6 ciclos y 6 descansos. Teniendo en cuenta el caudal total a tratar (2000 m³/d), asumiendo un coeficiente de seguridad del 10% y conociendo el número de ciclos, se puede calcular el volumen a tratar en cada ciclo. Como se cuenta con dos tanques, el volumen a tratar en cada tanque se reduciría a la mitad. Por tanto, el volumen calculado sería.

$$V_{\text{tanque mezcla}} = 1000 \frac{\text{m}^3}{\text{día}} \cdot \frac{1 \text{ día}}{6 \text{ ciclos}} \cdot 1 \text{ ciclo} \cdot 1,1 = 185,33 \text{ m}^3$$

A partir de los catálogos del fabricante, se ha optado por escoger tres tanques de 195 m³ cada uno, dos de ellos que estarán en operación y un tercero por si fallara alguno de los anteriores.

➤ **Depósitos de almacenamiento de agua residual**

Estos dos depósitos se seleccionarán del mismo fabricante que los tanques de mezcla. Su finalidad es recoger y acumular el agua residual generada en la planta química, para distribuirla posteriormente a los tanques de mezcla donde se lleva a cabo el tratamiento de adsorción, y acumular el agua tras la salida del pretratamiento. Se diseñará asumiendo que la planta opera 24 horas al día y que por tanto entran 83,3 m³/h. Para calcular el volumen total del depósito, hay que tener en cuenta que debe acumular el volumen generado durante las paradas, que en total suman 3 horas. Además, se le da un margen de seguridad para que acumule el volumen correspondiente a un tanque de mezcla. Por tanto, el volumen total del depósito a la entrada sería:

$$V_{\text{H}_2\text{O residual}} = 83,33 \frac{\text{m}^3}{\text{hora}} \cdot 6 \text{ horas} + 185,33 \text{ m}^3 = 685,33 \text{ m}^3$$

Se usará un depósito gemelo a la salida. Se emplearán tanques cilíndricos de la casa comercial Tankeros, S.L., cada uno con un volumen de 692m³

➤ **Silos de almacenamiento de caucho NFU**

Para saber el volumen de los silos, es necesario conocer tanto la masa de caucho necesaria para el proceso como su densidad. A partir de la bibliografía empleada en el TFM, se ha comprobado que la densidad aproximada del caucho de NFU para partículas inferiores a 1 mm oscila entre los 535 kg/m³, cuando la masa no está compactada, hasta los 840 kg/m³, cuando está compactada. Para hacer el cálculo más desfavorable, se asumirá que la densidad es 535 kg/m³. Sabiendo la concentración de adsorbente necesaria (6,4 g/L) y el volumen de agua a tratar, se calcula la masa total de caucho NFU. Operando con la densidad se calcula el volumen del silo de caucho. A efectos de cálculo, se ha decidido que en el silo tendrán provisiones de caucho de NFU para 2 días. Por tanto, el volumen sería:

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.

$$V_{caucho\ NFU} = 2000 \frac{m^3}{día} \cdot \frac{1000\ L}{1\ m^3} \cdot 6,4 \frac{g}{L} \cdot \frac{1\ kg}{1000\ g} \cdot \frac{1\ m^3}{535\ kg} = 47,85\ m^3$$

Se ha decidido adquirir dos silos de carga a granel con un volumen de 52 m³. Los equipos son de la casa comercial SilosCórdoba (<https://siloscordoba.com>).

➤ Tuberías

Al diseñar las tuberías, se hará para el supuesto en el que los tanques se llenan y se vacían completamente en 30 minutos. Se asume una velocidad constante de 2,3 m/s, ya que de esta forma se garantiza el correcto suministro de agua, sin aumentar demasiado las pérdidas por fricción (la velocidad se encuentra entre valores de 0,5 y 3,5 m/s para tuberías termoplásticas y multicapas según el Código Técnico de Edificación (CTE, 2006)). Contando con todos los datos, se calcula el diámetro de las tuberías.

$$Q_{tubería} = \frac{185,33\ m^3}{30\ min \cdot \frac{1\ hora}{60\ min}} = 370,66 \frac{m^3}{hora}$$

$$Superficie = \frac{Q_{tubería}}{velocidad} = \frac{370,66 \frac{m^3}{hora} \cdot \frac{1\ hora}{3600\ s}}{2,3 \frac{m}{s}} = 0,0447\ m^2$$

$$\phi = \sqrt{\frac{4 \cdot Superficie}{\pi}} = 0,238\ m = 238\ mm$$

Las tuberías se realizarán con acero inoxidable. Debido a la normalización del tamaño, se ajustará su tamaño al diámetro nominal DN 250.

➤ Bombas

Para seleccionar las bombas del sistema, se ha optado por asumir que tanto el llenado como el vaciado de los tanques se realizan en 30 minutos. Por tanto, el sistema de bombas deberá ser capaz de llenar el volumen del tanque por ciclo de 371 m³/h. Para seleccionar la bomba, se acude al dimensionado inteligente de la casa comercial Grundfos. Estableciendo la aplicación de la bomba, el número de bombas, el caudal de descarga, la altura de presión y las pérdidas de cargas, se proporciona los catálogos de las bombas que cumplen con dichos criterios. Así, se ha escogido el modelo SL.45.150.170.4.52H.S.N.51D.A (<https://product-selection.grundfos.com>), que suministra un caudal de 373 m³/h con una altura de bomba de 10 m, y una potencia de 14,37 kW. El modelo seleccionado se muestra en la Figura 42.

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.



Figura 42. Bomba seleccionada modelo SL.45.150.170.4.52H.S.N.51D.A (Grundfos).

Acompañando a las bombas, se han instalado manómetros de seguridad de la casa comercial Mano Mano, con un rango de medida de hasta 10 bar (<https://www.manomano.es/p/manometro-redondo-0-a-10-bars-diametro-100mm-m1-2-109968>). También se han añadido caudalímetros magnéticos de la casa comercial Kaifeng Hollysys Industrial Instrument Co.,Ltd, capaces de alcanzar medidas de hasta 10 m³/s (<https://www.directindustry.es/prod/kaifeng-hollysys-industrial-instrument-co-ltd/product-233727-2372113.html>).

➤ Válvulas

Las válvulas seleccionadas en la planta se dividen en tres tipos: válvulas de regulación de caudal, para regular la cantidad de agua que circula por la planta; válvulas reductoras de presión como elemento de seguridad en caso de que haya una sobrepresión en el sistema, o a la salida de las bombas; y válvulas de tres vías para elegir la ruta que toma la corriente de agua dentro de la instalación. En total se escogerán 3 válvulas de regulación, 5 de seguridad y 4 válvulas de 3 vías. Estas deben cumplir con el criterio de velocidad asignado (2,3 m/s) (CTE, 2006) y con el diámetro nominal calculado anteriormente (DN 350). Para la válvula de 3 vías se ha escogido el modelo CO 60 062, de la casa comercial Salvador Escoda, S.A. La válvula de regulación pertenece al Grupo Almagro, modelo GGG-50 (<https://mundoriego.es/producto/valvula-compuerta-cierre-elastico-dn200-pn10-ga/>), mientras que la válvula de seguridad se ha adquirido del fabricante ZAEs, siendo el modelo VG733166A285 (<https://rodavigo.net/es/p/valvula-de-seguridad-apertura-total-dn200-x-dn200-pn40-acero-carbono-ref-zaes-vg733166a285/741VG733166A285>).

➤ Otros elementos de la instalación

A la hora de adquirir los tornillos sin fin, se han seleccionado dos modelos a través del portal J&M Industrial. El primero de ellos se empleará para conectar las salidas de caucho de NFU de los tanques de mezcla, así como para la recirculación del caucho de NFU agotado tras pasar por el filtro inclinado de separación de la corriente de lixiviados. Cuenta con una potencia de 1,12 kW y se adquirirán 5 unidades. (<https://www.jmindustrial.com/product>). El segundo tipo de tornillo sin fin, de la casa comercial kWS Manufacturing Co. tendrá una mayor longitud, y conectará los silos de almacenamiento con los tanques de mezcla. De este tipo de transporte, se seleccionarán dos

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.

unidades, cada una con una potencia de 3,75 kW. (<https://www.jmindustrial.com/product>). En la Figura 43 se adjuntan los tornillos sin fin empleados.



Figura 43. Detalle de los tornillos sin fin.

Para mantener los tanques de mezcla en condiciones homogéneas, se han adquirido 3 agitadores eléctricos de la casa comercial Cramix, en concreto el modelo VPS (<https://cramix.com/productos/agitadores-industriales/>), con una potencia de 3 kW, y una capacidad de agitación de hasta 150 RPM. A las salidas de los tanques de mezcla, se han instalado 3 filtros de partículas de 30 micras, fabricados con polipropileno, de la casa comercial Diproclean, con el objetivo de evitar el paso de partículas de NFU a la hora de tomar muestras del agua (<https://www.diproclean.com>). Para realizar la separación entre el caucho de NFU y el agua tratada a la salida de los tanques de mezcla, se han adquirido 3 filtros inclinados de la casa comercial Gea (<https://www.gea.com/es/products>), hechos con acero inoxidable y con una potencia de 7,3 kW cada uno.

Finalmente, para mantener el nivel de los tanques y depósitos controlado, se han adquirido 7 sensores de nivel electrónicos de la casa comercial IFM Electronic (<https://www.automation24.es>). A continuación, en la Figura 44 se muestran algunos de los elementos seleccionados anteriormente.



Figura 44. Detalle de elementos de la instalación. Agitador eléctrico (izquierda) y filtro de partículas (derecha).

10. ESTUDIO ECONÓMICO

A continuación, se realiza el estudio económico de la instalación diseñada en el apartado anterior. El objetivo es estudiar los costes de operación de la planta durante 1 año, y dividirlos entre la cantidad de agua tratada en ese tiempo. A efectos de cálculo, se considerará que un año tiene 365 días, y que cada día de trabajo tiene 24 horas.

En el caso de esta instalación, los costes operativos dependen del personal contratado para el mantenimiento de la planta, de los fungibles y materiales que haya que cambiar durante la operación, y del coste energético de los equipos empleados.

No se considerarán los costes de adquisición del caucho de NFU, asumiendo que posteriormente se va a reutilizar, por lo que con la venta de los mismos se recupera esa parte del gasto. De acuerdo con el Ministerio de Transportes, Movilidad y Agenda urbana, en abril de 2021 el coste del transporte por carretera para un camión articulado general es de 1,0965 €/km cuando circula descargado, y de 1,2900 €/km cuando contiene la carga (MITMA, 2021). Los costes de esta partida no se tendrán en cuenta de cara al estudio económico, ya que dependen de la distancia entre la planta de trituración de NFU y la planta de tratamiento y no se dispone de datos para hacer esa estimación.

➤ Costes de personal

A la hora de calcular los costes de personal, para la correcta gestión de la planta, es necesaria la presencia de un ingeniero encargado de revisar que los parámetros del proceso se encuentran en los rangos adecuados, para lo cual dedicará 1 horas a la semana. También será necesario contar con un oficial de 1ª en Instrumentación, encargado de controlar que todos los elementos de la planta funcionan adecuadamente. Este operario realizará una revisión semanal de 1 hora. Por último, se contrata a 3 técnicos, uno por turno de trabajo, encargados de revisar cada día que la planta opera correctamente entre otras tareas dentro de la planta. Se va a considerar que con 1 h por turno es suficiente para revisar que todo funcione bien. Así, se adjunta la Tabla 19, con el coste de cada recurso y el trabajo realizado.

Tabla 19. Costes anuales del personal de la planta.

Categoría profesional	Precio (€/h)	Cantidad (h)	Importe (€/año)
Ingeniero	35,27	52	1.834,04
Oficial 1ª Instrumentación	23,44	52	1.218,88
Técnico	17,59	1095	19.261,05
TOTAL			22.313,97

➤ Fungibles y otros costes

Tal y como se ha comentado ya, en este caso no es necesario comprar reactivos ni otro tipo de productos químicos, ya que se opera a las condiciones de pH del agua residual. Sí que será necesario

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.

adquirir recambios para los filtros de partículas. Se va a asumir que los 2 filtros (el del tanque de reserva no necesita sustitución) en las salidas de toma de muestras se sustituyen una vez cada 2 meses, por lo que serían necesarios 12 recambios. Los filtros inclinados están hechos de acero inoxidable y son resistentes por lo que no será necesario realizar ninguna sustitución periódica.

Por tanto, el coste de materiales fungibles queda detallado en la Tabla 20.

Tabla 20. Costes anuales de materiales y fungibles de la planta.

Unidad	Nombre	Precio (€/Unidad)	Cantidad	Importe (€/año)
u	Recambio filtros de partículas	5,10	12	61,20
TOTAL				61,20

➤ Coste energético

Para el cálculo del coste energético, se ha calculado en primer lugar la potencia total de la instalación. En este caso se ha simplificado, teniendo en cuenta únicamente las bombas y los tornillos sin fin para transportar el caucho de NFU. Así, se ha obtenido un total de potencia de aproximadamente 61,32 kW, cuyo valor se encuentra desglosado en la Tabla 21.

Tabla 21. Desglose de potencia consumida por los equipos de la instalación.

Elemento	Potencia unitaria (kW/ud)	Potencia total (kW)
Bomba	14,37	28,74
Tornillo sin fin, Modelo 1	1,12	4,48
Tornillo sin fin, Modelo 2	3,75	7,50
Agitador eléctrico	3	6
Filtro inclinado de fases	7,3	14,60
TOTAL		61,32

A la vista de los datos de la Tabla 21 se decide contratar 62 kW, con la tarifa “Classic Audax Energía”, ofrecida para el suministro de industrias con una potencia de entre 15 y 450 kW. Además, se considera que la planta opera el 16,67% de las horas en zona punta, el 50% en zona llano, y el 33,33% en zona valle.

Con los datos disponibles, puede calcularse el término fijo de potencia como:

$$\text{Término fijo} = 62 \text{ kW} \cdot 0,08985 \frac{\text{€}}{\text{kW} \cdot \text{día}} \cdot 365 \frac{\text{día}}{\text{año}} = 2,033,31 \frac{\text{€}}{\text{año}}$$

Para obtener el coste del término variable, se calcula la energía consumida en cada zona horaria.

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.

$$\text{Término variable} = 61,32 \text{ kW} \cdot 24 \frac{\text{h}}{\text{día}} \cdot 30 \frac{\text{día}}{\text{mes}} = 44.150,40 \frac{\text{kWh}}{\text{mes}}$$

$$E_{\text{punta}} = 44.150,40 \frac{\text{kWh}}{\text{mes}} \cdot 0,1667 = 7.359,87 \frac{\text{kWh}}{\text{mes}}$$

$$E_{\text{llano}} = 44.150,40 \frac{\text{kWh}}{\text{mes}} \cdot 0,5 = 22.075,20 \frac{\text{kWh}}{\text{mes}}$$

$$E_{\text{valle}} = 44.150,40 \frac{\text{kWh}}{\text{mes}} \cdot 0,3333 = 14.715,33 \frac{\text{kWh}}{\text{mes}}$$

$$\text{Coste}_{\text{punta}} = 7.359,87 \frac{\text{kWh}}{\text{mes}} \cdot 12 \frac{\text{mes}}{\text{año}} \cdot 0,0892 \frac{\text{€}}{\text{kWh}} = 7.878,00 \frac{\text{€}}{\text{año}}$$

$$\text{Coste}_{\text{llano}} = 22.075,20 \frac{\text{kWh}}{\text{mes}} \cdot 12 \frac{\text{mes}}{\text{año}} \cdot 0,0822 \frac{\text{€}}{\text{kWh}} = 21.774,98 \frac{\text{€}}{\text{año}}$$

$$\text{Coste}_{\text{valle}} = 14.715,33 \frac{\text{kWh}}{\text{mes}} \cdot 12 \frac{\text{mes}}{\text{año}} \cdot 0,0669 \frac{\text{€}}{\text{kWh}} = 11.813,47 \frac{\text{€}}{\text{año}}$$

$$\text{Término variable} = \text{Coste}_{\text{punta}} + \text{Coste}_{\text{llano}} + \text{Coste}_{\text{valle}} = 41.466,45 \frac{\text{€}}{\text{año}}$$

A continuación, se debe aplicar el impuesto sobre la electricidad, regulado a través de la Ley 38/1992, y que a fecha de 29/05/2021 tiene un tipo del 5.1113% sobre la suma del término fijo y el variable. También se aplicará un 21% de I.V.A. sobre el coste resultante.

$$\text{Coste total} = \left(2.033,31 \frac{\text{€}}{\text{año}} + 41.466,45 \frac{\text{€}}{\text{año}} \right) \cdot 1,051113 = 45.723,16 \frac{\text{€}}{\text{año}}$$

$$\text{Coste total}_{\text{con I.V.A.}} = \text{Coste total} \cdot 1,21 = 55.325,02 \frac{\text{€}}{\text{año}}$$

Tras el cálculo del coste energético, los datos de todas las partidas de costes se han recogido en la Tabla 22.

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.

Tabla 22. Costes totales anuales de la instalación.

Concepto	Importe (€/año)
Costes de personal	22.313,97
Costes de materiales y fungibles	61,20
Coste energético de la planta	55.325,02
TOTAL	77.700,19

Una vez calculado el coste anual de operación de la planta, se calcula el volumen de agua tratado durante un año, lo cual a su vez permite la obtención del coste unitario por m³ de la instalación.

$$Volumen = 2.000 \frac{m^3}{día} \cdot 365 \frac{día}{año} = 730.000 \frac{m^3}{año}$$

$$Coste m^3 = \frac{77.700,19 \frac{€}{año}}{730.000 \frac{m^3}{año}} = 0,106 \frac{€}{m^3}$$

En conclusión, se ha obtenido que el coste del tratamiento realizado en la instalación asciende a 0,106 €/m³. Se trata de un coste inferior al que se obtiene al realizar tratamientos secundarios o avanzados a las aguas residuales, por lo que, si su efectividad queda demostrada, sería un proceso viable económicamente. No obstante, se trata de un pretratamiento dentro del proceso principal, por lo que habría que estudiar si el proceso en conjunto resulta viable para la empresa que lo aplique (Mas, 2016).

Se trata pues, de un procedimiento innovador y efectivo para reducir la concentración de BPA en las aguas residuales, por lo que el diseño de la instalación puede resultar interesante como punto de partida para optimizar el proceso y hacerlo más competitivo.

11. CONCLUSIONES

Una vez realizadas todas las actividades planteadas en el presente TFM, se han obtenido las siguientes conclusiones:

- Los ensayos preliminares han demostrado que el tipo de adsorbente junto a las condiciones de operación escogidas, no permiten la eliminación de la cafeína, por lo que queda descartada del estudio de adsorción y desorción.
- Los ensayos con blancos, para evaluar la lixiviación de sustancias presentes en los NFU durante el proceso de adsorción, indican que el caucho de NFU utilizado no altera significativamente las propiedades físico-químicas del agua a tratar.
- Tras la realización de los ensayos de adsorción con bisfenol A, experimentalmente se ha comprobado que el rendimiento de eliminación aumenta al aumentar la concentración de adsorbente y al disminuir la concentración de adsorbato y el rango de tamaño de partícula, siendo la concentración de adsorbato el parámetro que parece tener menos influencia. El mejor rendimiento de eliminación de BPA obtenido ha sido del 90,5%, para una concentración de adsorbente de 15 g/L, una concentración de adsorbato de 10 ppm y un rango de partícula de 0,05 mm.
- En cuanto a los ensayos con ibuprofeno, se ha obtenido que el rendimiento de eliminación aumenta a medida que se incrementa la concentración de adsorbente del ensayo. Las variaciones de concentración de adsorbato y rango de tamaño de partícula no han mostrado diferencias significativas en los rendimientos obtenidos. El mayor rendimiento de eliminación de IBU logrado ha sido del 12,1%, para una concentración de adsorbente de 15 g/L, una concentración de adsorbato de 10 ppm y un rango de partícula de 0,05 mm.
- El análisis estadístico realizado ha permitido determinar que en el caso del bisfenol A los tres parámetros estudiados (concentración del NFU, tamaño del NFU y concentración del bisfenol A) han resultado estadísticamente significativos. Mientras que, únicamente la concentración de adsorbente ha resultado estadísticamente significativa en el rendimiento de eliminación del ibuprofeno.
- La adsorción tanto de bisfenol A como de ibuprofeno se ajusta adecuadamente a una cinética de pseudo-segundo orden.
- La adsorción tanto de bisfenol A como de ibuprofeno se ajusta a la isoterma de Sips.
- Los ensayos de desorción indican que parte del bisfenol A y del ibuprofeno se lixivian al ponerse en contacto con un agua que simula la lluvia. El porcentaje de liberación máximo ha sido del 31,5% para el bisfenol A, y del 100% para el ibuprofeno. Para reutilizar el material adsorbente (NFU), las aplicaciones deberán limitarse a aquellas en que no haya contacto del material con el agua, para evitar la producción de lixiviados con estos contaminantes.
- El coste anual del tratamiento ha resultado de 0,106 €/m³ al fijarse un rendimiento del 60% de eliminación para el bisfenol A para la instalación diseñada. Así como un coste total de presupuesto de 374.136,97 €.

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.

12. BIBLIOGRAFÍA

- Acosta, R., Nabarlantz, D., Sánchez-Sánchez, A., Jagiello, J., Gadonneix, P., Celzard, A., & Fierro, V. (2018). Adsorption of Bisphenol A on KOH-activated tyre pyrolysis char. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1), 823–833. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.002>
- Barahona Alvarez, S. (1993). Las Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente. In *Enseñanza de las Ciencias de la Tierra* (Vol. 1, Issue 2).
- Barceló, D. (2014). *Los contaminantes emergentes: Descripción y tratamientos*. <https://www.iagua.es/blogs/damia-barcelo/contaminantes-emergentes-descripcion-y-tratamientos>
- Cappelletti, S., Piacentino, D., Fineschi, V., Frati, P., Cipolloni, L., & Aromatario, M. (2018). Caffeine-related deaths: Manner of deaths and categories at risk. *Nutrients*, 10(5), 1–13. <https://doi.org/10.3390/nu10050611>
- CEDEX. (2013). *Ficha técnica: Neumático fuera de uso (NFU)*. http://www.cedexmateriales.es/catalogo-de-residuos/32/neumaticos-fuera-de-uso/%0Ahttp://www.cedexmateriales.es/upload/docs/es_NEUMTICOSFUERADEUSODIC2013.pdf
- CTE. (2006). *Sección HS 4 Suministro de agua*. <http://www.ayto-pinto.es/documents/20912/9ad676c0-dab8-46a9-afb1-d6b3fbb92e5e>
- Dudziak, M., Kudlek, E., Laskawiec, E., Felis, E., Kowalska, K., & Garbaczewski, L. (2018). Elimination of bisphenol a from wastewater through membrane filtration processes. *Journal of Ecological Engineering*, 19(1), 69–74. <https://doi.org/10.12911/22998993/79413>
- Ebele, A. J., Abou-Elwafa Abdallah, M., & Harrad, S. (2017). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerging Contaminants*, 3(1), 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2016.12.004>
- ECETOC. (2013). Environmental Exposure Assessment of Ionizable Organic Compounds. *Technical Report No.123*, 123.
- ETRMA. (2020). *Europe - 91% of all End of Life Tyres collected and treated in 2018*. <https://www.etrma.org/library/europe-91-of-all-end-of-life-tyres-collected-and-treated-in-2018/>
- Farquhar, W. B., Morgan, A. L., Zambraski, E. J., & Kenney, W. L. (1999). Effects of acetaminophen and ibuprofen on renal function in the stressed kidney. *Journal of Applied Physiology*, 86(2), 598–604. <https://doi.org/10.1152/jappl.1999.86.2.598>
- Ferrer-Polonio, E., Alvim, C. B., Fernández-Navarro, J., Mompó-Curell, R., Mendoza-Roca, J. A., Bes-Piá, A., Alonso-Molina, J. L., & Amorós-Muñoz, I. (2021). Influence of bisphenol A occurrence in wastewaters on biomass characteristics and activated sludge process performance. *Science of the Total Environment*, 778, 146355. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146355>
- Ferrer-Polonio, Eva, Fernández-Navarro, J., Iborra-Clar, M. I., Alcaina-Miranda, M. I., & Mendoza-Roca, J. A. (2020). Removal of pharmaceutical compounds commonly-found in wastewater through a hybrid biological and adsorption process. *Journal of Environmental Management*, 263(February). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110368>
- Franco, A. A., Arellano, J. M., Albendín, G., Rodríguez-Barroso, R., Zahedi, S., Quiroga, J. M., & Coello, M. D. (2020). Mapping microplastics in Cadiz (Spain): Occurrence of microplastics in municipal

- and industrial wastewaters. *Journal of Water Process Engineering*, 38, 101596. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101596>
- García-Estañ Marín, E., Luján Facundo, M. J., & Ferrer-Polonio, E. (2015). *Optimización de los parámetros de operación en un sistema de tratamiento biológico para la eliminación de compuestos farmacéuticos en aguas residuales urbanas. Diseño de un reactor biológico secuencial para 5000 habitantes equivalentes.*
- Gómez-Acebo, I., Dierssen-Sotos, T., De Pedro, M., Pérez-Gómez, B., Castaño-Vinyals, G., Fernández-Villa, T., Palazuelos-Calderón, C., Amiano, P., Etxeberria, J., Benavente, Y., Fernández-Tardón, G., Salcedo-Bellido, I., Capelo, R., Peiró, R., Marcos-Gragera, R., Huerta, J. M., Tardón, A., Barricarte, A., Altzibar, J. M., ... Llorca, J. (2018). Epidemiology of non-steroidal anti-inflammatory drugs consumption in Spain. The MCC-Spain study. *BMC Public Health*, 18(1), 1–13. <https://doi.org/10.1186/s12889-018-6019-z>
- González-Pérez, B. K., Sarma, S. S. S., & Nandini, S. (2016). Effects of selected pharmaceuticals (ibuprofen and amoxicillin) on the demography of *Brachionus calyciflorus* and *Brachionus havanaensis* (Rotifera). *Egyptian Journal of Aquatic Research*, 42(3), 341–347. <https://doi.org/10.1016/j.ejar.2016.09.003>
- Gonzalez-Rey, M., & Bebianno, M. J. (2011). Non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID) ibuprofen distresses antioxidant defense system in mussel *Mytilus galloprovincialis* gills. *Aquatic Toxicology*, 105(3–4), 264–269. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2011.06.015>
- HELCOM. (2017). Pharmaceuticals in the aquatic environment of the Baltic Sea region A status report International Initiative on Water Quality-IIWQ. In *Report* (Issue 149). <http://www.unesco.org/open-access/terms-use-ccbysa-en>
- Hofste, R. W., Schleifer, L., & Reig, P. (2019). *17 Countries, Home to One-Quarter of the World's Population, Face Extremely High Water Stress.* <https://www.wri.org/insights/17-countries-home-one-quarter-worlds-population-face-extremely-high-water-stress>
- i-neumáticos. (2018). *¿De qué está hecho un neumático?* <https://www.i-neumaticos.es/blog/esta-hecho-neumatico/>
- INE. (2020). *Encuesta sobre el Suministro y Saneamiento del Agua* (Vol. 6, Issue 1). https://www.ine.es/prensa/essa_2018.pdf
- Jan Kole, P., Löhr, A. J., Van Belleghem, F. G. A. J., & Ragas, A. M. J. (2017). Wear and tear of tyres: A stealthy source of microplastics in the environment. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14(10). <https://doi.org/10.3390/ijerph14101265>
- Jusoh, N. W. C., Choo, T. Y., Masudi, A., & Ali, R. R. (2020). Waste Tire Carbon Adsorbent for Active Removal of Paracetamol in Aqueous Solution. *Journal of Physics: Conference Series*, 1447(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1447/1/012050>
- Králík, M. (2014). Adsorption, chemisorption, and catalysis. *Chemical Papers*, 68(12), 1625–1638. <https://doi.org/10.2478/s11696-014-0624-9>
- Kumara, N. T. R. N., Hamdan, N., Petra, M. I., Tennakoon, K. U., & Ekanayake, P. (2014). Equilibrium isotherm studies of adsorption of pigments extracted from Kuduk-kuduk (*Melastoma malabathricum* L.) pulp onto TiO₂ nanoparticles. *Journal of Chemistry*, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/468975>
- Kusmierek, K., Swiatkowski, A., Kotkowski, T., Cherbanski, R., & Molga, E. (2020). Adsorption of bisphenol a from aqueous solutions by activated tyre pyrolysis char-effect of physical and

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.

- chemical activation. *Chemical and Process Engineering - Inzynieria Chemiczna i Procesowa*, 41(2), 129–141. <https://doi.org/10.24425/cpe.2020.132536>
- Largitte, L., & Pasquier, R. (2016). A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chemical Engineering Research and Design*, 109, 495–504. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.006>
- Leal, J. E., Thompson, A. N., & Brzezinski, W. A. (2010). Pharmaceuticals in drinking water: Local analysis of the problem and finding a solution through awareness. *Journal of the American Pharmacists Association*, 50(5), 600–603. <https://doi.org/10.1331/JAPhA.2010.09186>
- Lei, M., Zhang, L., Lei, J., Zong, L., Li, J., Wu, Z., & Wang, Z. (2015). *Overview of Emerging Contaminants and Associated Human Health Effects*. <https://doi.org/10.1155/2015/404796>
- León, M., Silva, J., Carrasco, S., & Barrientos, N. (2020). Design, cost estimation and sensitivity analysis for a production process of activated carbon from waste nutshells by physical activation. *Processes*, 8(8). <https://doi.org/10.3390/PR8080945>
- Li, S., He, B., Wang, J., Liu, J., & Hu, X. (2020). Risks of caffeine residues in the environment: Necessity for a targeted ecopharmacovigilance program. *Chemosphere*, 243, 125343. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125343>
- Licona, K. P. M., Geaquinto, L. R. d. O., Nicolini, J. V., Figueiredo, N. G., Chiapetta, S. C., Habert, A. C., & Yokoyama, L. (2018). Assessing potential of nanofiltration and reverse osmosis for removal of toxic pharmaceuticals from water. *Journal of Water Process Engineering*, 25(March), 195–204. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.08.002>
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., Liang, S., & Wang, X. C. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, 473–474, 619–641. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>
- Marsh, H., & Rodríguez Reinoso, F. (2006). *Activated Carbon*. Elsevier Science Ltd.
- Mas, J. G. (2016). Análisis coste/beneficio aplicado a los procesos de depuración y reutilización. *Escuela Politécnica Superior, Master The*, 75. [internal-pdf://0487961354/Analisis_de_costesbeneficio_aplicado_a_los_pro.pdf](https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.08.002)
- Millipore, M. (2021). *Water for COD - Chemical Oxygen Demand*. <https://www.merckmillipore.com>
- MITMA. (2021). *Observatorio de costes del transporte de mercancías por carretera*.
- Müller, B. R. (2010). Effect of particle size and surface area on the adsorption of albumin-bonded bilirubin on activated carbon. *Carbon*, 48(12), 3607–3615. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.06.011>
- Navarro-Laboulais, J., Cuartas Uribe, B. E., Ortega Navarro, E., Fuentes Durá, P., & Abad Sempere, P. (2017). *Cinética Química y Catálisis. Parte II. Modelos cinéticos en catálisis homogénea y heterogénea*. EDITORIAL UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA.
- Peterson, M. E. (2012). Toxicologic Decontamination. In *Small Animal Toxicology, Third Edition* (pp. 73–83). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-0717-1.00010-7>
- Qian, Y., Jia, X., Ding, T., Yang, M., Yang, B., & Li, J. (2021). Occurrence and removal of bisphenol analogues in wastewater treatment plants and activated sludge bioreactor. *Science of the Total Environment*, 758(xxxx), 143606. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143606>
- Qiu, H., Lv, L., Pan, B. C., Zhang, Q. J., Zhang, W. M., & Zhang, Q. X. (2009). Critical review in

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.

- adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University: Science A*, 10(5), 716–724. <https://doi.org/10.1631/jzus.A0820524>
- Rampe, M. J., & Tiwow, V. A. (2018). Fabrication and Characterization of Activated Carbon from Charcoal Coconut Shell Minahasa, Indonesia. *Journal of Physics: Conference Series*, 1028(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1028/1/012033>
- Rochester, J. R. (2013). Bisphenol A and human health: A review of the literature. *Reproductive Toxicology*, 42, 132–155. <https://doi.org/10.1016/j.reprotox.2013.08.008>
- Rodríguez-Peña, M., & Barrera-Díaz, C. E. (2020). Procesos de oxidación avanzada en el tratamiento de agua. In *Tecnología del agua*.
- Saeid, S., Tolvanen, P., Kumar, N., Eränen, K., Peltonen, J., Peurla, M., Mikkola, J. P., Franz, A., & Salmi, T. (2018). Advanced oxidation process for the removal of ibuprofen from aqueous solution: A non-catalytic and catalytic ozonation study in a semi-batch reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 230(August 2017), 77–90. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.02.021>
- Sandoval, M. (2017). *La escasez del agua en España: el reto de la sostenibilidad hídrica*. <https://www.idencityconsulting.com/la-escasez-del-agua-espana-reto-la-sostenibilidad-hidrica/>
- SIGNUS. (2020). *Memoria anual SIGNUS 2020* (Vol. 31, Issue 3). <https://doi.org/10.5944/reop.vol.31.num.3.2020.29271>
- Silva, B. F. da, Jelic, A., López-Serna, R., Mozeto, A. A., Petrovic, M., & Barceló, D. (2011). Occurrence and distribution of pharmaceuticals in surface water, suspended solids and sediments of the Ebro river basin, Spain. *Chemosphere*, 85(8), 1331–1339. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.07.051>
- Singh, A. K. (2016). Nanoparticle Ecotoxicology. In *Engineered Nanoparticles*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-801406-6.00008-x>
- Suyamud, B., Thiravetyan, P., Gadd, G. M., Panyapinyopol, B., & Inthorn, D. (2020). Bisphenol A removal from a plastic industry wastewater by *Dracaena sanderiana* endophytic bacteria and *Bacillus cereus* NI. *International Journal of Phytoremediation*, 22(2), 167–175. <https://doi.org/10.1080/15226514.2019.1652563>
- TNU. (2019). *Reciclar para ser sostenibles. Memoria 2019*.
- Wazir, U., & Mokbel, K. (2019). Bisphenol A: A concise review of literature and a discussion of health and regulatory implications. *In Vivo*, 33(5), 1421–1423. <https://doi.org/10.21873/invivo.11619>
- Yu, Q., Feng, L., Chai, X., Qiu, X., Ouyang, H., & Deng, G. (2019). Enhanced surface Fenton degradation of BPA in soil with a high pH. *Chemosphere*, 220, 335–343. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.141>
- Zhao, J., Li, Y., Zhang, C., Zeng, Q., & Zhou, Q. (2008). Sorption and degradation of bisphenol A by aerobic activated sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 155(1–2), 305–311. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.075>

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d.



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



industrials
valència

DOCUMENTO 2:

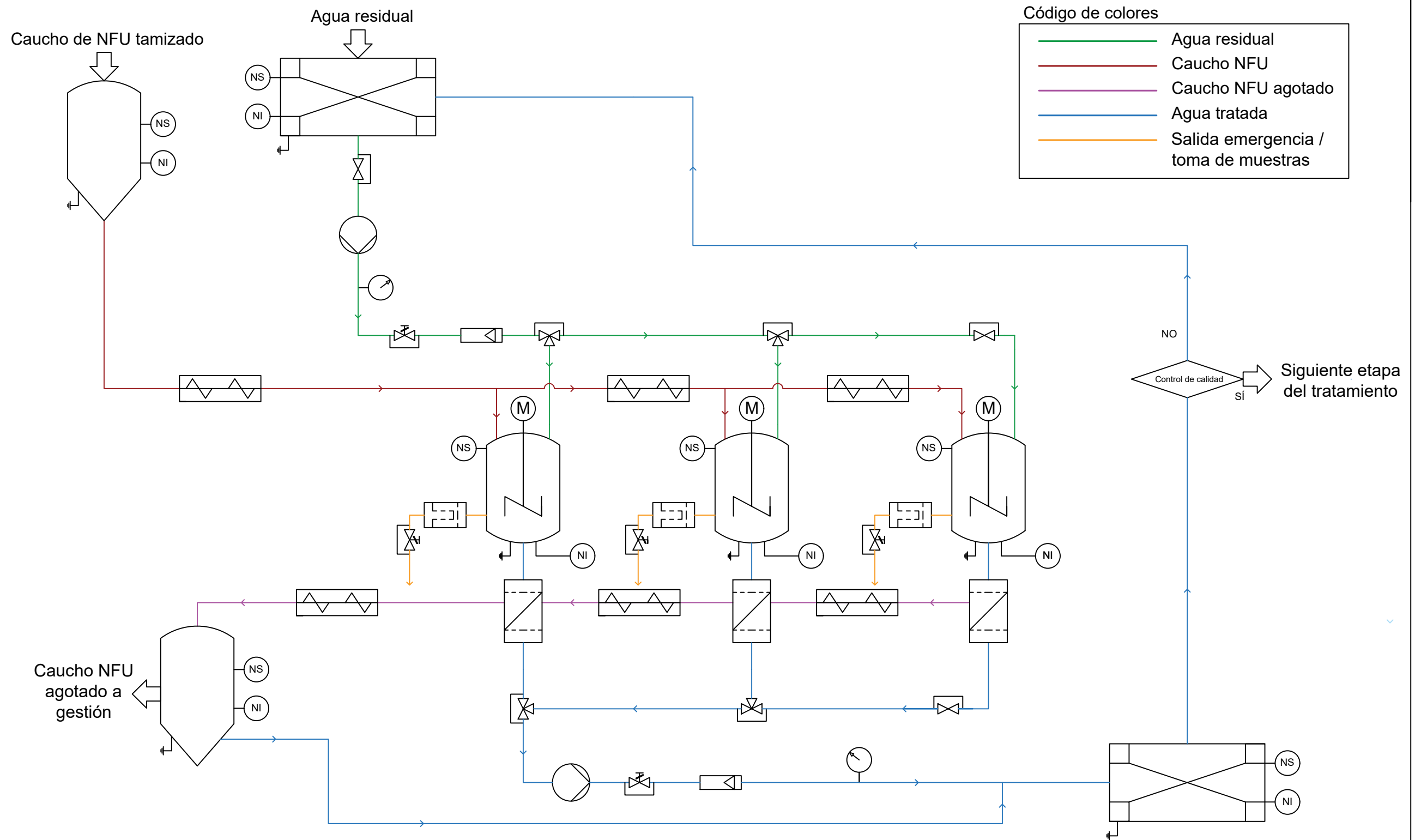
PLANOS

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d

ÍNDICE DE LOS PLANOS

1. Diagrama de flujo	1
----------------------------	---

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d



Leyenda

Silo	Depósito	Tanque de mezcla	Filtro de partículas	Filtro inclinado	Tanque de mezcla	Bomba	Tornillo sin fin	Válvula	Manómetro
						Toma de tierra	Caudalímetro	Válvula de 3 vías	Sensor de nivel superior



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



industrials
valència

DOCUMENTO 3:

PRESUPUESTOS

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d

ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

- 1. Presupuesto de Ejecución Material (PEM)..... 1
 - 1.1. Mano de obra 1
 - 1.2. Equipos principales..... 2
- 2. Presupuesto de Ejecución por Contrata (PEC) 3
- 3. Presupuesto de explotación..... 3

ÍNDICE DE TABLAS

- Tabla 1. Coste de personal de la instalación presupuestada. 1
- Tabla 2. Coste de equipos de la instalación presupuestada. 2
- Tabla 3. Cálculo del Presupuesto de Ejecución Material (PEM)..... 2
- Tabla 4. Cálculo del Presupuesto de Ejecución por Contrata (PEC). 3
- Tabla 5. Cálculo del Presupuesto de explotación del proyecto. 3

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d

1. Presupuesto de Ejecución Material (PEM)

En este primer punto, se han agrupado los costes estimados para la construcción de la instalación diseñada para el pretratamiento. Los costes se han calculado asumiendo que la obra se lleva a cabo en 15 días laborables, con una jornada de trabajo de 8 horas al día.

1.1. Mano de obra

En este punto se adjunta el coste de los trabajadores implicados en la construcción. Para calcularlo, se recogen los precios unitarios de cada trabajador involucrado en la obra, el número de horas trabajadas y el coste total de cada uno. Los datos obtenidos se adjuntan en la Tabla 1.

Tabla 1. Coste de personal de la instalación presupuestada.

Categoría profesional	Precio (€/h)	Cantidad (h)	Importe (€)
Peón construcción	13,14	120	1.576,80
Peón fontanería	13,78	120	1.653,60
Peón electricista	14,42	120	1.730,40
Oficial 1ª construcción	22,35	60	1.341,00
Oficial 1ª fontanería	24,60	60	1.476,00
Oficial 1ª electricista	25,28	60	1.516,80
Ingeniero	35,27	45	1.587,15
		TOTAL	10.881,75

1.2. Equipos

A continuación, se añade el coste de los elementos que integran la planta diseñada. Se incluyen el coste unitario de cada equipo y el número de unidades utilizadas en la instalación, los cuales se encuentran desglosados en la

Tabla 2.

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d

Tabla 2. Coste de equipos de la instalación presupuestada.

Elemento	Precio (€/Unidad)	Cantidad	Importe (€)
Tanque de mezcla de 195 m ³	6.337,50	3	19.012,50
Depósito de almacenamiento de agua de 692 m ³	22.490,00	2	44.980,00
Silo de almacenamiento de NFU de 52 m ³	2.337,50	2	4.675,00
Bomba modelo SL.45.150.170.4.52H.S.N.51D.A	17.865,67	2	35.731,34
Manómetro industrial	43,16	2	86,32
Caudalímetro magnético	10.000,00	2	20.000,00
Válvula de regulación	292,72	3	878,16
Válvula de seguridad	6.009,15	5	30.045,75
Válvula de 3 vías	1.169,45	4	4.677,80
Tornillo sin fin de 6,4 m	8.800,00	4	35.200,00
Tornillo sin fin de 9,2 m	15.000,00	2	30.000,00
Agitador industrial eléctrico	4.335,00	3	13.005,00
Filtros inclinados de 2 fases	3.000	3	9.000,00
Sensor de nivel electrónico	249,40	7	1.745,80
		TOTAL	249.037,67

Una vez obtenidos los costes de personal y de los equipos, se puede obtener el presupuesto de ejecución material como la suma de los importes anteriores (Tabla 3).

Tabla 3. Cálculo del Presupuesto de Ejecución Material (PEM).

Concepto	Importe (€)
Costes de personal	10.881,75
Costes de equipos	249.037,67
Presupuesto de Ejecución Material (PEM)	259.919,42

2. Presupuesto de Ejecución por Contrata (PEC)

Para el cálculo del presupuesto de ejecución por contrata, los gastos generales se calcularán como un 13% del presupuesto de ejecución material, y los beneficios industriales como un 6% del mismo concepto. Una vez calculados dichos porcentajes, se sumarán al presupuesto de ejecución material (Tabla 4).

Tabla 4. Cálculo del Presupuesto de Ejecución por Contrata (PEC).

Concepto	Importe (€)
Presupuesto de Ejecución Material (PEM)	259.919,42
Gastos generales (13%)	33.789,52
Beneficio industrial (6%)	15.595,17
Presupuesto de Ejecución por Contrata (PEC)	309.204,11

3. Presupuesto de explotación

Una vez obtenido el presupuesto de ejecución por contrata, se calcula el presupuesto de explotación aplicando el 21% de IVA al PEC obtenido anteriormente (Tabla 5).

Tabla 5. Cálculo del Presupuesto de explotación del proyecto.

Concepto	Importe (€)
Presupuesto de Ejecución por Contrata (PEC)	309.204,11
I.V.A. (21%)	64.932,86
Presupuesto de explotación	374.136,97

Asciende el presupuesto de explotación a la expresada cantidad de **TRESCIENTOS SETENTA Y CUATRO MIL CIENTO TREINTA Y SEIS CON NOVENTA Y SIETE CÉNTIMOS.**

Estudio de la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes presentes en aguas residuales utilizando neumáticos fuera de uso (NFU) como adsorbente: Diseño de una instalación para tratar 2000 m³/d
