



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Politécnica Superior de Alcoy

Diseño de un reactor basado en procesos de oxidación
avanzada para el tratamiento de efluentes de la industria
farmacéutica

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería Química

AUTOR/A: Martinez Marco, Pablo

Tutor/a: Arques Sanz, Antonio

Cotutor/a externo: VALLES FERRER, IVAN

CURSO ACADÉMICO: 2021/2022

Resumen

El objetivo de este Trabajo Fin de Grado (TFG) es el diseño de un reactor para el tratamiento de aguas residuales de la industria farmacéutica mediante el tratamiento Fenton que utiliza sales de hierro y peróxido de hidrogeno para generar especies reactivas. Se utilizará una disolución de 5 contaminantes comúnmente presentes en este tipo de aguas.

Se analizó el efecto de pH y la utilización del catecol como complejante. También, se estudió como afecta la presencia de sales en el medio en que están disueltos los contaminantes. Se trabajó en dos escenarios, agua de red y agua salina. Para la matriz de agua de red se obtuvieron mejores resultados a pH 2.8. Para la matriz de agua salina se consiguieron mejores resultados a pH 5 en presencia de catecol.

Entre todos los experimentos realizados, se seleccionaron los mejores resultados y se realizó un escalado de un reactor que sea capaz de tratar 100 m³/día. A partir de dicho escalado se realizó un estudio económico, que nos permitió seleccionar la mejor opción en cada escenario para trasladarlo a una planta de tratamiento real. Se comprobó que las mejores soluciones fueron el tratamiento Fenton a pH 5 en presencia de catecol para el agua salina y el tratamiento Fenton a pH 2.8 para el agua de red.

Palabras clave: industria farmacéutica, aguas residuales, tratamientos, reactor, Fenton, pH

Resum

L'objectiu d'aquest Treball Fi de Grau TFG) és el disseny d'un reactor per al tractament d'aigües residuals de la indústria farmacèutica mitjançant el tractament Fenton que utilitza sals de ferro i peròxid d'hidrogen per a generar espècies reactives. S'utilitzarà una dissolució de 5 contaminants comunament presents en aquesta mena d'aigües.

Es va analitzar l'efecte de pH i la utilització del catecol com complejante. També, es va estudiar com afecta la presència de sals en el mitjà en què estan dissolts els contaminants. Es va treballar en dos escenaris, aigua de xarxa i aigua salina. Per a la matriu d'aigua de xarxa es van obtenir millors resultats a pH 2.8. Per a la matriu d'aigua salina es van aconseguir millors resultats a pH 5 en presència de catecol.

Entre tots els experiments realitzats, es van seleccionar els millors resultats i es va realitzar un escalat d'un reactor que siga capaç de tractar 100 m³/dia. A partir de dita escalada es va realitzar un estudi econòmic, que ens va permetre seleccionar la millor opció en cada escenari per a traslladar-lo a una planta de tractament real. Es va comprovar que les millors solucions van ser el tractament Fenton a pH 5 en presència de catecol per a l'aigua salina i el tractament Fenton a pH 2.8 per a l'aigua de xarxa.

Paraules clau: indústria farmacèutica, aigües residuals, tractaments, reactor, Fenton, pH

Abstract

The objective of this Final Degree Project (TFG) is the design of a reactor for the treatment of wastewater from the pharmaceutical industry through the Fenton treatment that uses iron salts and hydrogen peroxide to generate reactive species. A solution of 5 contaminants commonly present in this type of water will be used.

The effect of pH and the use of catechol as a complexing agent were analyzed. Also, it was studied how the presence of salts affects the medium in which the contaminants are dissolved. Two scenarios were worked on, mains water and salt water. For the mains water matrix, better results were obtained at pH 2.8. For the saltwater matrix, better results were achieved at pH 5 in the presence of catechol.

Among all the experiments carried out, the best results were selected and a reactor capable of treating 100 m³/day was scaled up. Based on this scaling, an economic study was carried out, which allowed us to select the best option in each scenario to transfer it to a real treatment plant. It was found that the best solutions were the Fenton treatment at pH 5 in the presence of catechol for salt water and the Fenton treatment at pH 2.8 for tap water.

Keywords: pharmaceutical industry, wastewater, treatments, reactor, Fenton, pH

Índice

Resumen	1
Resum	2
Abstract	3
1. Introducción	10
1.1 Contaminantes del agua.....	11
1.2 Contaminantes de la industria farmacéutica.....	13
1.2.1 Acetaminofeno	15
1.2.2 Cafeína.....	16
1.2.3 Acetamiprid	17
1.2.4 Carbamazepina.....	18
1.2.5 Ácido clofibrico.....	19
1.3 Procesos de tratamiento de las aguas contaminadas.....	20
1.3.1 Tratamientos físicos	21
1.3.2 Tratamientos biológicos	22
1.3.3 Tratamientos térmicos	23
1.3.4 Tratamientos químicos.....	24
1.4 Tratamientos en la industria farmacéutica	25
1.4.1 Tratamientos de oxidación avanzada.....	25
2. Objetivos	28
3. Procedimiento experimental	29
3.1 Material y montaje del estudio	29
3.1.1 Reactivos utilizados	29
3.1.3 Montaje Experimental.....	31
3.2 Experimentos realizados en agua de red	32
3.2.1 Tabla Resumen	33
3.2.2 Descripción de los Experimentos	33
3.3 Experimentos realizados en agua salina	38
3.3.1 Tabla Resumen	38
3.3.2 Descripción de los experimentos	39
3.4 Equipamiento	44
3.4.1 Cromatógrafo de líquidos de alta presión (HPLC)	44
3.4.2 Espectrofotómetro	45
3.4.3 pH-metro	46

4. Resultados Obtenidos	47
4.1 Curvas de desaparición de los contaminantes.....	47
4.1.1 Experimentos realizados con agua de red	47
4.1.2 Experimentos realizados en agua salina	50
4.2 Comparativa de resultados y selección de experimentos	54
4.3 Estudio del pH de los experimentos seleccionados	55
4.3.1 Experimento Fenton a pH 2.8	56
4.3.2 Experimento Fenton con catecol a pH 5	57
4.3.3 Experimento Fenton en agua salina sal pH 2.8	57
4.3.4 Experimento Fenton en agua salina y catecol a pH 5	58
4.4 Estudio de la concentración de hierro	58
4.4.1 Experimento Fenton a pH 2.8	59
4.4.2 Experimento Fenton con catecol a pH 5	59
4.4.3 Experimento Fenton en agua salina sal pH 2.8	60
4.4.4 Experimento Fenton en agua salina y catecol a pH 5	60
4.5 Estudio de la concentración de peróxido de hidrogeno	61
4.5.1 Experimento Fenton a pH 2.8	61
4.5.2 Experimento Fenton con catecol a pH 5	62
4.5.3 Experimento Fenton en agua salina sal pH 2.8	62
4.5.4 Experimento Fenton en agua salina y catecol a pH 5	63
5. Dimensionado	64
5.1 Cálculos	64
5.1.1 Cálculos de un reactor para un tratamiento Fenton en agua de red a pH 2.8	65
5.1.2 Cálculos de un reactor para un tratamiento Fenton de red a pH 5 con catecol.....	66
5.1.3 Cálculos de un reactor para un tratamiento Fenton en agua salina a pH 5 con catecol	67
5.2 Diagrama de flujo y diseño.....	69
6. Estudio Económico	70
6.1 Gastos de inversión	70
6.2 Gastos de explotación	73
6.2.1 Gastos Fijos.....	73
6.2.2 Gastos variables	76
6.3 Gastos totales.....	79
7. Conclusiones	81
8. Bibliografía	82

Índice de figuras

Figura 1. Disponibilidad de agua dulce en el planeta Tierra	10
Figura 2. Estructura del acetaminofeno	15
Figura 3. Estructura de la cafeína	16
Figura 4. Estructura del acetamiprid	17
Figura 5. Estructura de la carbamazepina	18
Figura 6. Estructura del ácido clofibrico	19
Figura 7. Esquema de los distintos tipos de tratamiento de las aguas residuales	20
Figura 8. Estructura del catecol	27
Figura 9. Contaminantes utilizados	29
Figura 10. Montaje experimental	31
Figura 11. Parámetros indicadores del agua de red de la ciudad de Alcoy	32
Figura 12. Flexar UHPLC Fx10	45
Figura 13. Espectrofotómetro UH 5300 Hitachi	45
Figura 14. pH-Meter BASIC 20+	46
Figura 15. Concentración relativa (C/C0) de los contaminantes estudiados en un proceso Fenton a pH 5 en agua de red	47
Figura 16. Concentración relativa (C/C0) de los contaminantes estudiados en un proceso Fenton a pH 2.8 en agua de red	48
Figura 17. Concentración relativa (C/C0) de los contaminantes estudiados en un proceso Fenton con catecol a pH 5 en agua de red.....	49
Figura 18. Concentración relativa (C/C0) de los contaminantes estudiados en un proceso Fenton con catecol a pH 2.8 en agua de red.....	50
Figura 19. Concentración relativa (C/C0) de los contaminantes estudiados en un proceso Fenton a pH 5 en agua salina	51
Figura 20. Concentración relativa (C/C0) de los contaminantes estudiados en un proceso Fenton a pH 2.8 en agua salina.....	52
Figura 21. Concentración relativa (C/C0) de los contaminantes estudiados en un proceso Fenton con catecol a pH 5 en agua salina.....	53
Figura 22. Concentración relativa (C/C0) de los contaminantes estudiados en un proceso Fenton con catecol a pH 2.8 en agua salina.....	54
Figura 23. Concentración relativa global de los experimentos seleccionados para su estudio económico y escalado.	55
Figura 24. Diagrama de flujo del proceso	69

Índice de Tablas

Tabla 1. Relación de sustancias contaminantes del Real Decreto 60/2011	12
Tabla 2. Propiedades físicas del acetaminofeno	15
Tabla 3. Propiedades físicas de la cafeína	16
Tabla 4. Propiedades físicas del acetamiprid	17
Tabla 5. Propiedades físicas de la carbamazepina	18
Tabla 6. Propiedades físicas del ácido clofibrico	19
Tabla 7. Contaminantes utilizados y datos	29
Tabla 8. Reactivos utilizados y datos	30
Tabla 9. Tabla Resumen de los experimentos realizados en agua de red.....	33
Tabla 10. Tabla Resumen de los experimentos realizados en agua de red	33
Tabla 11. Tabla Resumen de los experimentos realizados en agua salina	38
Tabla 12. Control del pH para el experimento Fenton a pH 2.8	56
Tabla 13. Control del pH para el experimento Fenton con catecol a pH 5.....	57
Tabla 14. Control del pH para el experimento Fenton a pH 2.8 en agua salina.....	57
Tabla 15. Control del pH para el experimento Fenton con catecol a pH 5 en agua salina.....	58
Tabla 16. Concentración de Hierro para el experimento Fenton a pH 2.8	59
Tabla 17. Concentración de Hierro para el experimento Fenton con catecol a pH 5.....	59
Tabla 18. Concentración de Hierro para el experimento Fenton a pH 2.8 en agua salina	60
Tabla 19. Concentración de Hierro para el experimento Fenton con catecol a pH 5 en agua salina.....	60
Tabla 20. Concentración de peróxido de hidrógeno para el experimento Fenton a pH 2.8	61
Tabla 21. Concentración de peróxido de hidrógeno para el experimento Fenton con catecol a pH 5	62
Tabla 22. Concentración de peróxido de hidrógeno para el experimento Fenton a pH 2.8 en agua salina.....	62
Tabla 23. Concentración de peróxido de hidrógeno para el experimento Fenton con catecol a pH 5 en agua salina	63
Tabla 24. Tiempos de residencia de los experimentos seleccionados.....	64
Tabla 25. Escalado de los reactivos necesarios para el reactor	66
Tabla 26. Escalado de los reactivos necesarios para el reactor	67
Tabla 27. Escalado de los reactivos necesarios para el reactor	68
Tabla 28. Equipo común para el montaje junto a su precio	72
Tabla 29. Gasto de Inversión.....	73
Tabla 30. Pagos adicionales al salario base	74

Tabla 31. Salarios que aporta la empresa a sus empleados	74
Tabla 32. Coste de amortización	75
Tabla 33. Coste de mantenimiento.....	75
Tabla 34. Coste de energía.....	77
Tabla 35. Cantidades y precios de los productos necesarios para tratar el agua residual en el caso 1.....	78
Tabla 36. Cantidades y precios de los productos necesarios para tratar el agua residual en el caso 2.....	78
Tabla 37. Cantidades y precios de los productos necesarios para tratar el agua residual en el caso 3.....	79
Tabla 38. Coste Materiales.....	79
Tabla 39. Costes Totales en €/año	80
Tabla 40. Costes Totales en (€/m ³).....	80

1. Introducción

El agua es una molécula vital para el planeta Tierra ya que posibilita el desarrollo de los seres vivos ya que la materia viviente está formada por agua (tomando como ejemplo al ser humano, el 70% de este está formado por agua) y, además, el agua actúa como transporte para sus nutrientes necesarios. Asimismo, esta molécula es fundamental para el ser humano, ya que es utilizada desde sectores tan primitivos como la agricultura, hasta los sectores más tecnológicos a escala industrial. También es necesaria para el consumo humano e incluso para el transporte de mercancías como por ejemplo el transporte marítimo, uno de los transportes más importantes a nivel mundial.

El agua es el recurso más abundante de la superficie terrestre, y se presenta en dos formas. El 97% se encuentra en forma de agua marina y está contenida en mares y océanos y su uso está muy limitado ya que no es apta para su consumo ni para su aprovechamiento en la agricultura. Por otra parte, tenemos el agua dulce. El 75% de esta está contenida en forma de hielo y nieve en los glaciares y casquetes polares por lo que el agua destinada a usos humanos se limitaba a el agua contenida en lagos, ríos, pozos... Hoy en día y gracias a los avances tecnológicos, se han desarrollado nuevas técnicas de obtención de agua aprovechable para las actividades humanas como por ejemplo el proceso de desalación de agua proveniente de mares y océanos.

Dicho esto, hay suficiente agua dulce en nuestro planeta. El inconveniente viene en su reparto a lo largo de todo el globo terrestre, ya que, hay zonas con una gran cantidad de agua disponible y otras donde hay muy poca disponibilidad y provocan serios problemas para el desarrollo de la vida como se puede observar en la siguiente figura:

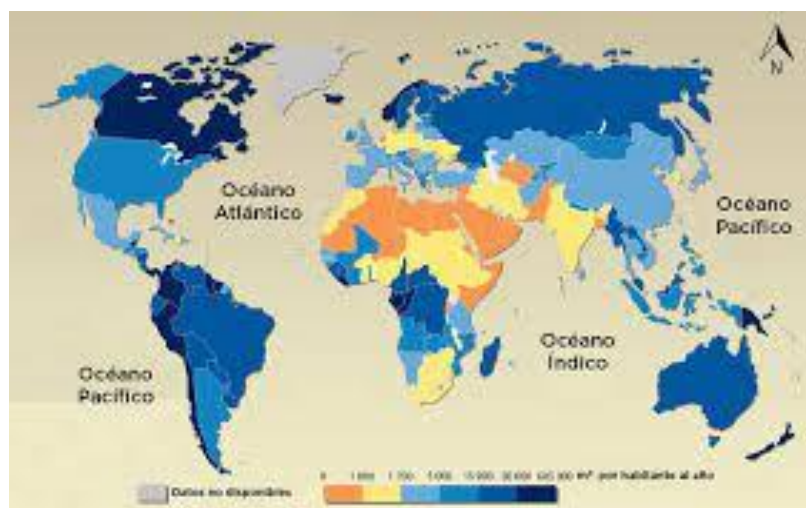


Figura 1. Disponibilidad de agua dulce en el planeta Tierra.

Ahora, la gran problemática del recurso hídrico viene a raíz del uso en las actividades humanas, como la industria o la agricultura. Las aguas acaban contaminadas en su mayor parte y, como consecuencia, queda inutilizada para otros usos. Así es como la cantidad de agua disponible para el ser humano se va reduciendo y es necesaria de unos tratamientos de depuración y recuperación posteriores.

1.1 Contaminantes del agua

Los primeros asentamientos humanos utilizaban los lagos, ríos y mares próximos como zona de desecho de sus actividades. Gracias al ciclo hidrológico del agua y su capacidad de purificación se ha logrado eliminar la gran mayoría de los contaminantes vertidos por el ser humano. Pero hay otros muchos residuos los que nos han podido ser eliminados y continúan acumulándose en las aguas.

Según la RAE, un contaminante es “Sustancia que produce contaminación en el recurso en el que es vertida o emitida.” En consecuencia, la contaminación es “Alterar(se) nocivamente la pureza o las condiciones normales de algo.”

Existen dos tipos de contaminación en las aguas, la contaminación provocada de manera natural (por ejemplo, en catástrofes naturales) y la contaminación provocada por el ser humano (Conocida como contaminación antropogénica). La gran diferencia entre estos dos tipos de contaminación es que la contaminación de las aguas de carácter natural suele estar repartidas a lo largo del planeta y no suelen presentar altos niveles de contaminación (Por ejemplo, la erupción de un volcán produce un repunte puntual de concentraciones de azufre en las aguas aledañas al suceso como consecuencia de las cenizas etc) mientras que, la contaminación antropogénica suele estar localizadas en puntos muy específicos y presenta altos valores de contaminación y en consecuencia, una mayor peligrosidad.

Existen grandes listas que nos ayudan a diferenciar e identificar los diferentes contaminantes a través de su composición química, biológica, física... Un ejemplo de estas listas es la que diferencia los componentes a través de su toxicidad en el medio, y esta serviría como base para seleccionar el tratamiento para su eliminación. En esta lista en cuestión hace referencia a compuestos con carácter ecotóxico y bioacumulativo, las cuales cuentan con una legislación diferente en los vertidos. También existen otras listas, las comúnmente llamadas ‘listas negras y gris’ donde se encuentran sustancias las cuales está prohibido su vertido al medio o de lo contrario, se debe proporcionar un tratamiento posterior para su eliminación.

1	Compuestos organohalogenados y sustancias que puedan dar origen a compuestos de esta clase en el medio acuático.
2	Compuestos organofosforados.
3	Compuestos organoestánicos.
4	Sustancias y preparados, o productos derivados de ellos, cuyas propiedades cancerígenas, mutágenas o que puedan afectar a la tiroides, esteroideogénica, a la reproducción o a otras funciones endocrinas en el medio acuático o a través del medio acuático estén demostradas.
5	Hidrocarburos persistentes y sustancias orgánicas tóxicas persistentes y bioacumulables.
6	Cianuros.
7	Metales y sus compuestos.
8	Arsénico y sus compuestos.
9	Biocidas y productos fitosanitarios.
10	Materias en suspensión.
11	Sustancias que contribuyen a la eutrofización (en particular nitratos y fosfatos).
12	Sustancias que ejercen una influencia desfavorable sobre el balance de oxígeno (y computables mediante parámetros tales como DBO o DQO).

Tabla 1. *Relación de sustancias contaminantes del Real Decreto 60/2011*

1.2 Contaminantes de la industria farmacéutica.

Los países más desarrollados están siendo testigos de un mayor uso de fármacos para combatir enfermedades y muchos problemas de salud. Es por eso que la industria farmacéutica ha ido ganando una mayor importancia en las sociedades más desarrolladas y a su vez, ha ido generando mayores problemas ambientales.

Existen una amplia gama de peligros a los que una industria de estas características está expuesta y se clasifican en los siguientes 3 tipos:

- **Contaminación física.** Se refiere a cualquier materia extraña que puede ponerse en contacto a lo largo de la cadena de producción de forma accidental. Ejemplos: Una fuga en el contenedor de retención contaminaría el producto que se encuentra en su interior.
- **Contaminación química.** Se produce debido a la entrada de un agente químico nocivo en la cadena de producción. Los daños varían en función de la agresividad y la resiliencia al medio que se libere. Un ejemplo de contaminación química sería si el producto se guarda en un contenedor que previamente había almacenado otro producto y no fue limpiado correctamente. La composición química que queda del producto anterior puede añadir impurezas al nuevo producto causando su contaminación.
- **Contaminación biológica.** La contaminación biológica puede suceder si una bacteria puede desarrollarse al no limpiar y secar el contenedor correctamente. El contenedor contaminado puede afectar el producto y los microbios se pueden introducir en el lote.

Un claro ejemplo de que esto supone un serio problema para el ser humano sería un informe difundido en España por Ecologistas en Acción aborda por primera vez la relación entre las fábricas farmacéuticas de India y China con la incidencia de las bacterias resistentes, y describe la cadena de suministros por la que circulan los antibióticos desde su producción en las fábricas contaminantes hasta los pacientes de Europa y Estados Unidos.

La normativa actual sobre buenas prácticas de producción a la que se somete a estas empresas no incluye ningún criterio medioambiental o de tratamiento de residuos. Por consiguiente, las farmacéuticas están contribuyendo a expandir el problema de la resistencia mientras en los

foros internacionales demandan a los gobiernos más apoyo para la investigación de nuevos fármacos.

Los datos presentados en este informe se basan en muestras de agua recogidas en los alrededores de las principales farmacéuticas de India. Se han encontrado 16 focos de resistencia repartidos por todo el país. Las concentraciones de antibióticos detectadas en los alrededores de la ciudad de Hyderabad y en el río que la atraviesa (dos de los sitios analizados), son 1.000 veces más altas que las concentraciones habituales encontradas en los ríos de los países desarrollados y se deben a un sistema de evacuación de efluentes industriales inadecuado. Por ejemplo, la *Klebsiella pneumoniae*, un patógeno que puede causar entre otras enfermedades neumonía, meningitis, así como infecciones de la sangre y del tracto urinario, aumentó su tasa de resistencia del 29 % en 2008 al 57 % en el año 2014.

China desempeña también un papel importante en la expansión global de enfermedades infecciosas intratables. Su tasa de resistencia a los antimicrobianos subió como media un 22 % en seis años, mientras que en Estados Unidos ese aumento fue del 8 % para el mismo período, según datos de 2012. En China, además, se produce un fenómeno alarmante, amparado por la falta de leyes y regulaciones específicas: las farmacéuticas utilizan los residuos de la fabricación de antibióticos para producir fertilizantes agrícolas. De esta forma, los antibióticos pasan directamente a los vegetales que luego consumen las personas.

En este apartado, se va a focalizar en los contaminantes utilizados en este estudio propuestos para su eliminación y que tienen un estrecho vínculo con la industria farmacéutica. Dichos contaminantes son conocidos como contaminantes emergentes y son compuestos de distinto origen y naturaleza química, previamente desconocido o no reconocido como tal, cuya presencia en el medioambiente no es necesariamente nueva, pero sí la preocupación por las posibles consecuencias de la misma. Entre ellos destacamos, el acetaminofeno, la cafeína, el acetamiprid, la carbamazepina y el ácido clofibrico. Todos ellos suponen un problema para la naturaleza y el medio ambiente, especialmente para el medio acuático.

1.2.1 Acetaminofeno

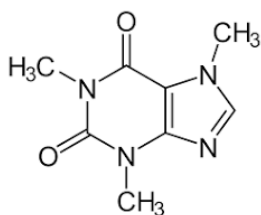


Figura 2. Estructura del acetaminofeno

El acetaminofeno o más conocido como paracetamol es un medicamento ampliamente utilizado en medicina debido a sus propiedades analgésicas y antisépticas.

Su nombre según la IUPAC es N-(4-hidroxifenil) etanamida y su obtención en la industria farmacéutica se da con la reacción del p-aminofenol y el anhídrido acético.

Este medicamento actúa inhibiendo la síntesis de prostaglandinas, mediadores celulares responsables de la aparición del dolor. Además, tiene efectos antipiréticos. Se comercializa en forma de cápsulas para su uso oral, pero también está disponible en forma de comprimidos, supositorios o gotas para vía intravenosa.

En cuanto a sus propiedades físicas quedan resumidas en la siguiente tabla:

Masa Molar (g/mol)	151,17
Densidad (g/cm³)	1,293
Temperatura de fusión (°C)	169
Solubilidad a 20°C (g/100 ml)	1,4

Tabla 2. Propiedades físicas del acetaminofeno

El paracetamol tiene un índice terapéutico muy ajustado. Esto significa que la dosis normal es cercana a la sobredosis, haciendo de él un compuesto relativamente peligroso. Una dosis única de paracetamol de 10 gramos o dosis continuadas de 5 g/día en un no consumidor de alcohol con buena salud, o 4 g/día en un consumidor habitual de alcohol, pueden causar daños importantes en el hígado. Sin un tratamiento adecuado en el momento oportuno, la sobredosis de paracetamol puede dar como resultado un fallo hepático seguido de la muerte en unos días. Debido a la amplia disponibilidad, sin receta, del paracetamol, éste se ha utilizado en muchos intentos de suicidio.

Se observan efectos crónicos principalmente en organismos acuáticos, a través de la exposición a diferentes concentraciones de acetaminofeno durante un prolongado período de tiempo.

1.2.2 Cafeína

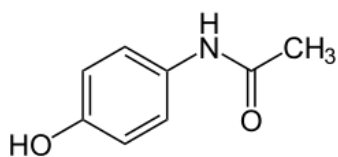


Figura 3. Estructura de la cafeína

La cafeína es un alcaloide perteneciente al grupo de las xantinas, utilizado en la industria farmacéutica como una droga psicoactiva, estimulante en el sistema nervioso central.

Su nombre según la IUPAC es 1,3,7-trimetilxantina o 3,7-dihidro-1,3,7-trimetil-1H-purina-2,6-diona y su estructura puede verse la figura 3.

El principal modo de acción de la cafeína es como un antagonista de los receptores de adenosina que se encuentran en las células del cerebro.

La cafeína cruza fácilmente la barrera hematoencefálica que separa a los vasos sanguíneos del encéfalo. Una vez en el cerebro, el principal modo de acción es como un antagonista no selectivo del receptor de adenosina. La molécula de cafeína es estructuralmente similar a la adenosina y por lo tanto se une a los receptores de adenosina en la superficie de las células sin activarlos (un mecanismo de acción "antagonista"). Entonces, la cafeína actúa como un inhibidor competitivo.

En cuanto a sus propiedades físicas quedan resumidas en la siguiente tabla:

Masa Molar (g/mol)	191,19
Densidad (g/cm³)	1,23
Temperatura de fusión (°C)	237
Solubilidad a 25°C (g/100 ml)	2,17

Tabla 3. Propiedades físicas de la cafeína

El consumo en cantidades muy grandes puede provocar una intoxicación. Sus síntomas son: insomnio, nerviosismo, excitación, cara rojiza, aumento de la diuresis y problemas gastrointestinales. En algunas personas los síntomas aparecen cuando se consumen cantidades muy pequeñas, del orden de 250 mg por día. Más allá de un gramo al día puede producir contracciones musculares involuntarias conocidas como fasciculaciones, desvaríos, arritmia cardíaca, y agitaciones psicomotrices. Los síntomas de la intoxicación con cafeína son similares a los del pánico y de ansiedad generalizada, con efectos propios de drogas disociativas como la despersonalización.

Estudios recientes han revelado a la cafeína como un contaminante emergente en nuestras aguas residuales y es necesario un amplio estudio de investigación sobre cómo afecta eso a los microorganismos presentes en las aguas ya que, recordamos que la cafeína es una sustancia psicoactiva que puede alterar el comportamiento biológico de los mismos.

1.2.3 Acetamiprid

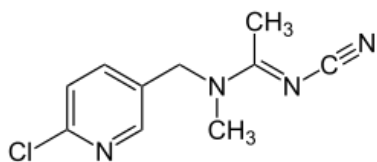


Figura 4. Estructura del acetamiprid

Acetamiprid es un insecticida de la familia de los neonicotinoides para el control de un gran número de insectos dañinos en agricultura.

Su nombre según la IUPAC es (1E)-N-[(6-Chlor-3-pyridinyl) methyl]-N-cyan-N-methylethanimidamida y su estructura puede verse la figura 3.

Es sistémico para el control de insectos en cultivos como las hortalizas de hoja verde, cítricos, frutas de pepita, uvas, algodón, coles, y plantas ornamentales. También es un pesticida comercial clave en la cereza debido a su eficacia contra la larva de la mosca de la fruta de cereza.

En cuanto a sus propiedades físicas quedan resumidas en la siguiente tabla:

Masa Molar (g/mol)	222,67
Densidad (g/cm³)	1,33
Temperatura de fusión (°C)	98,9
Solubilidad a 25°C (mg/L)	4.25×10 ³

Tabla 4. Propiedades físicas del acetamiprid

Acetamiprid se clasifica como poco probable como cancerígeno en seres humanos. Acetamiprid tiene una toxicidad aguda y crónica baja en mamíferos, sin evidencia de carcinogenicidad, neurotoxicidad o mutagenicidad. La EPA (Agencia de Protección Ambiental de los EE. UU.) clasifica su toxicidad como de categoría II en estudios orales agudos en ratas, de categoría III en estudios de contacto cutáneo e inhalación aguda en ratas, y de categoría IV en estudios de irritación de piel y ojos en conejos. Es móvil en el suelo, pero se degrada rápidamente a través del metabolismo aeróbico del suelo, con estudios que muestran una vida media de entre <1 y 8,2 días. La EPA no considera que sea persistente en el ambiente, y lo considera "sólo moderadamente tóxico" para las abejas.

1.2.4 Carbamazepina

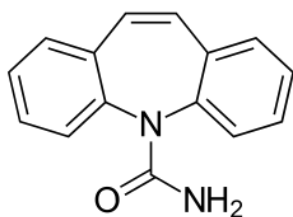


Figura 5. Estructura de la carbamazepina

La carbamazepina es un fármaco anticonvulsivo y estabilizador del estado de ánimo utilizado, principalmente, para controlar las crisis epilépticas y el trastorno bipolar. Este fármaco es un anticonvulsivante, relacionado químicamente con los antidepresivos tricíclicos.

Su nombre según la IUPAC es 5H-dibenzo- [b, f]-azepina-5-carboxamida y su estructura puede verse la figura 5.

No se conoce con exactitud su mecanismo de acción, aunque se sabe que bloquea los canales de sodio dependientes de potencial, interactuando con su forma inactivada, lo que explica que actúe de forma selectiva sobre aquellas neuronas que sufren descargas epilépticas, en las que se incrementa el número de estos canales inactivados. Como anticonvulsivo, se supone que provoca una depresión del núcleo ventral anterior del tálamo. Como antineurálgico, se cree que actúa sobre el sistema nervioso central, disminuyendo la transmisión sináptica, la cual da lugar a la descarga neuronal.

En cuanto a sus propiedades físicas quedan resumidas en la siguiente tabla:

Masa Molar (g/mol)	236,27
Temperatura de fusión (°C)	190,2
Solubilidad a 25°C (mg/L)	18

Tabla 5. Propiedades físicas de la carbamazepina

La carbamazepina es uno de los compuestos detectados frecuentemente en las aguas residuales y superficiales, siendo difícil su eliminación en las plantas de tratamiento de aguas residuales, lo que hace posible su permanencia en el ciclo del agua, pudiendo provocar su acumulación en los peces, alteraciones en el comportamiento y fisiología de los insectos, así como inhibición del crecimiento en plantas acuáticas y algas.

1.2.5 Ácido clofibrico

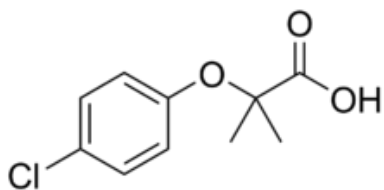


Figura 6. Estructura del ácido clofibrico

El ácido clofibrico es un fármaco utilizado para ayudar a disminuir los niveles de triglicéridos en la sangre, Indicado para reducir una hipercolesteremia o hiperlipidemia; arteriosclerosis en todas sus formas; dolencia cardíaca coronaria (isquemia), dolencias vasculares cerebrales o periféricas. Hiperlipidemia con xantomatosis o sin ella. Arteriopatía diabética, en especial retinopatía exudativa.

Su nombre según la IUPAC es Ácido 2-(4-clorofenoxi)-2-metilpropanoico y su estructura puede verse la figura 6.

En cuanto a sus propiedades físicas quedan resumidas en la siguiente tabla:

Masa Molar (g/mol)	214,165
Temperatura de fusión (°C)	123

Tabla 6. Propiedades físicas del ácido clofibrico

Es uno de los medicamentos llamados contaminantes emergentes donde es imposible de eliminar en las depuradoras convencionales y su efecto en el medioambiente es objeto de estudio hoy en día. Se ha llegado a encontrar la presencia de este medicamento por ejemplo en los lagos suizos o en el Mar del Norte. Es un medicamento con tendencia a la desaparición gracias a la aparición de otros medicamentos que tratan lo mismo, pero con una mayor efectividad.

1.3 Procesos de tratamiento de las aguas contaminadas

El aumento de leyes medioambientales como la cantidad de aguas residuales que llegan hoy en día a los sistemas de depuración de nuestras ciudades, han provocado las búsquedas de nuevos métodos de tratamiento de descontaminación de las aguas que ayuden a eliminar reactivos perjudiciales para el ser humano, fauna o flora del medio.

El desarrollo de las nuevas tecnologías ha desarrollado una amplia gama de métodos de descontaminación de aguas que dependen del sistema que se utilizará descontaminarlas. Estos tratamientos se pueden combinar unos con otros para aumentar la eliminación de reactivos del medio acuático. A continuación, se mostrará un esquema-resumen de los distintos tipos de tratamientos que se desarrollaran en los siguientes subapartados.

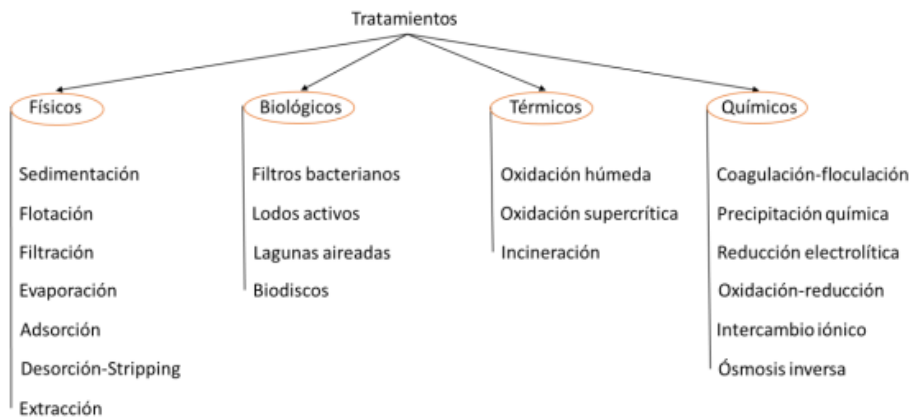


Figura 7. Esquema de los distintos tipos de tratamiento de las aguas residuales

1.3.1 Tratamientos físicos

Los tratamientos físicos están clasificados como tratamientos no destructivos y esto quiere decir que los contaminantes no son destruidos sino transferidos a otros medios para su posterior tratamiento. Los principales ejemplos de este tipo de tratamientos son:

- **Sedimentación:** consiste en la separación, por acción de la gravedad, de las fases sólida y líquida de una suspensión diluida, de manera que se obtiene una suspensión concentrada y un líquido claro.
- **Flotación:** Consiste en la separación de sólidos cuya densidad sea menor que la del líquido donde están contenidos, sean recogidos en la superficie.
- **Filtración:** Consiste en atrapar sólidos contaminantes en el interior o superficie algún medio que presente porosidad para dejar pasar al líquido.
- **Evaporación:** Provoca la evaporación de la parte líquida la cual es de un bajo contenido en contaminantes y la parte no evaporada es de un alto contenido de los mismos.
- **Adsorción:** su funcionalidad es la de unir a un contaminante a un sólido, retirándolo así de la disolución
- **Desorción-Stripping:** eliminando el contaminante mediante un flujo de aire a contracorriente.
- **Extracción:** Extracción del contaminante del líquido debido a la no miscibilidad entre ambos

1.3.2 Tratamientos biológicos

Los tratamientos biológicos de las aguas residuales consisten en la utilización de microorganismos para la eliminación de los contaminantes. Este tipo de tratamientos está muy restringido debido a que solo ciertos contaminantes se pueden eliminar por este tipo de tratamiento. Se distinguen dos tipos de tratamientos:

- **Tratamientos Biológicos Aerobios:** Necesitan la presencia de oxígeno para que los microorganismos puedan llevar a cabo sus funciones de eliminación. Dentro de este tipo se distinguen los siguientes ejemplos:
 - Filtros bacterianos: El líquido fluye por un soporte donde están contenidos los microorganismos.
 - Lodos activos: El microorganismo está en suspensión con el agua residual.
 - Lagunas aireadas: Son estanques con poca profundidad y gran superficie donde los microorganismos se encuentran contenidos.
 - Biodiscos: Es una mezcla entre el proceso de filtros y lodos activos, ya que el soporte donde están contenidos se encuentra sumergido.

- **Tratamiento Biológico Anaerobios:** Necesitan la inexistencia de oxígeno para llevar a cabo la descontaminación de las aguas residuales.

1.3.3 Tratamientos térmicos

Los tratamientos térmicos consisten en la descomposición de los contaminantes mediante el uso de temperaturas elevadas. Los contaminantes se descomponen en CO₂, Agua y sales halógenas. Este tipo de tratamiento presenta diversos inconvenientes como el coste energético que conllevan, ya que hay que realizar un gasto energético elevado a causa de las altas temperaturas para poder llevar a cabo un tratamiento eficiente y la aparición de intermediarios no deseados en las reacciones de combustión. Se distinguen 3 tipos:

- **Oxidación húmeda:** se utiliza aire a elevadas temperaturas (150-350°C) y altas presiones (2000-20000 kPa) y se dispone debajo de las aguas para eliminar las componentes más tóxicas de la misma.
- **Oxidación supercrítica:** Mismo procedimiento que el anterior, pero utilizando la temperatura y la presión crítica (374°C y 25,3MPa).
- **Incineración:** Destrucción de los contaminantes mediante combustión. Requiere mucha energía

1.3.4 Tratamientos químicos

Este tipo de tratamiento es uno de los más utilizados en los centros de depuración convencionales. Consiste en la eliminación de los contaminantes en la transformación de estos en otros subproductos cuya aislación sea mucho más sencilla. Todo esto se hace a través de las propiedades químicas de los contaminantes y los distintos tipos de tratamiento también están relacionados por las propiedades del contaminante. Los distintos tipos son:

- **Coagulación-floculación:** es una técnica química de tratamiento del agua que se aplica, típicamente, antes de un proceso físico de separación que suele hacerse por sedimentación o filtración, con el fin de mejorar su capacidad de eliminación de partículas mediante la cual se separan las partículas que presentan un tamaño pequeño gracias a su agregación, aumentando de esta forma la dimensión de los sólidos.
- **Precipitación química:** Consiste en la transformación de los contaminantes solubles en insolubles por medio de la precipitación de los mismos.
- **Membranas:** Actúan como barreras físicas semipermeables restringiendo el movimiento de las moléculas a través de ella de forma selectiva. Este hecho permite la separación de contaminantes del agua, generando un efluente depurado.
- **Ósmosis inversa:** es una tecnología de membrana que permite eliminar la salinidad del agua. Se basa en un proceso de difusión a través de una membrana semipermeable que facilita el paso de gases disueltos y moléculas sin carga electrostática de bajo peso molecular.
- **Procesos de oxidación/reducción (redox):** Estos tratamientos son una muy buena alternativa para la eliminación de contaminantes en las aguas. Su funcionalidad consta del cambio del número de oxidación entre los distintos componentes reaccionantes a través de un intercambio de electrones. Para ello, y como bien se sabe, es necesaria la presencia de una especie que sea capaz de ceder electrones (Reductores) y otra capaz de captarlos (Oxidantes). Así, conseguiremos que ocurra la reacción de oxidación (Una especie pierde electrones y por lo tanto se oxida) y reducción (Una especie acepta electrones y se reduce).

1.4 Tratamientos en la industria farmacéutica

Como bien hemos hablado antes, existe una gran problemática que se ha ido descubriendo en los últimos años y es el caso de los contaminantes emergentes derivados de la industria farmacéutica.

Estos contaminantes escapan de los tratamientos convencionales y su acumulación podría ser un serio problema en los próximos años ya que el volumen de agua disponible para el ser humano podría verse reducida drásticamente, por lo que, se están empezando a investigar y desarrollar nuevas tecnologías que ayuden a localizar y eliminar estos contaminantes.

En este apartado, nos hemos focalizado en la explicación de tratamientos oxidativos, ya que, son los tratamientos que han demostrado una mayor eficacia contra los contaminantes emergentes. Algunos de estos tratamientos son:

1.4.1 Tratamientos de oxidación avanzada

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) o Procesos Avanzados de Oxidación se caracterizan por aprovechar la alta reactividad del radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) como agente oxidante. Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) o Procesos Avanzados de Oxidación se caracterizan por aprovechar la alta reactividad del radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) como agente oxidante.

Los Tratamientos avanzados no hacen parte de los procesos convencionales, en estos tratamientos podemos incluir los POAs. Los Procesos de Oxidación Avanzada son aprovechados para el tratamiento de aguas residuales domésticas e Industriales cuando no son efectivos los tratamientos convencionales o como complemento de estos para tratar a contaminantes orgánicos más complejos que no han podido ser removidos; como son por ejemplo los contaminantes emergentes recalcitrantes como fármacos, aditivos de la industria textil, cosmética, los plastificantes, etc. Entre los Tratamientos de Oxidación Avanzada podemos incluir a la ozonización (O_3), la ozonización en combinación con peróxido de hidrógeno o agua oxigenada ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), la irradiación ultravioleta (UV), la irradiación ultravioleta con ozono (UV/O_3), la irradiación ultravioleta con agua oxigenada ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$), la irradiación ultravioleta con ozono y agua oxigenada ($\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$), la cavitación hidrodinámica y acústica, los procesos Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), el foto-Fenton, la oxidación electroquímica, la fotocatalisis, etc.

Los Procesos de Oxidación Avanzada tienen como ventajas la transformación química de los contaminantes, en la mayoría de los casos, sin la generación de lodos; la efectividad en la eliminación de contaminantes orgánicos complejos refractarios que no son removidos con los tratamientos convencionales; la mejora de las características organolépticas del agua tratada; la posibilidad de tratar contaminantes que se encuentran en muy baja concentración; el aumento de la biodegradabilidad de los contaminantes que quedan en las aguas pudiendo ser tratadas con procesos biológicos convencionales; algunos de los procesos aportan en la desinfección microbiológica del agua. Dada la mejora de la calidad de las aguas tratadas en cuanto sus características organolépticas e inocuidad éstas son aptas para su reutilización tras un postratamiento. Como desventajas tenemos su alto costo y consumo energético.

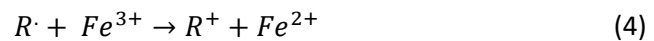
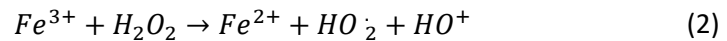
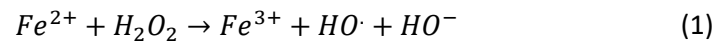
En este estudio se ha llevado a cabo un proceso de oxidación avanzada de tipo Fenton, cuya base se resume en el siguiente apartado:

1.4.2.1 Tratamiento Fenton

La reacción de Fenton (llamada así por su descubridor en 1894, H.J.H. Fenton) es un proceso de oxidación avanzada en el cual se producen radicales altamente reactivos del hidroxilo ($\text{OH}\cdot$). Esto se hace en condiciones de ambiente ácido, con presión y temperatura de ambiente, usando peróxido de hidrógeno (H_2O_2) que esta catalizado con metales de transición, generalmente hierro. La reacción se aplica para el tratamiento efectivo de aguas residuales.

Hay diferentes funcionamientos, entre ellos el Fenton convencional o 'dark' Fenton y el Photo-Fenton en cual se aplica una fase con radiación ultravioleta. En este estudio se va a realizar un proceso de Fenton convencional.

Hay cinco fórmulas básicas que explican la Reacción de Fenton. Las dos primeras son las dos fórmulas principales y más importantes. La primera describe cómo se produce un radical y un ion de hidroxilo mientras el hierro se oxida. La segunda fórmula describe la recuperación de hierro usando el mismo peróxido de hidrógeno y produciendo un radical. La primera reacción es mucho más rápida que la segunda, así que la segunda reacción es la que limita la reacción. En las fórmulas 3 a 5 se describe un proceso adicional al de la fórmula 2 en el cual el hierro oxidado está reducido usando radicales orgánicos. Hay que añadir que el proceso de Fenton parece ser sencillo pero los científicos todavía no están totalmente seguros de cómo funciona, esto es una explicación común.



La reacción de Fenton funciona mejor a un pH menor de 3 porque a este nivel el hierro funciona mejor como catalítico y a niveles superiores el hierro empieza a precipitar como $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

El radical de hidroxilo tiene una alta capacidad oxidativa (2.80 V) y puede romper fácilmente enlaces de moléculas. Esta capacidad oxidativa es más elevada que la de muchos otros oxidantes como cloro, oxígeno o peróxido de hidrógeno y le facilita a degradar muchos compuestos orgánicos e inorgánicos. La degradación puede llegar hasta que los materiales orgánicos sean organicismos.

1.4.2.2 Catecol

También conocido como pirocatecol, es un compuesto químico cuyo nombre en la IUPAC es dihidroxibenzeno. Se encuentra en la naturaleza en forma de trazas.

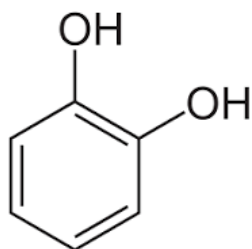


Figura 8. Estructura del catecol

En este estudio, es catecol ha sido utilizado como complejante en el tratamiento Fenton. Un complejante es una molécula que tiene la capacidad de unirse a otras formando un complejo mucho más soluble. Esta capacidad ha sido muy útil, para poder acelerar las reacciones del tratamiento Fenton ya que forma complejos mucho más solubles y que facilitan la eliminación más rápida y eficaz de los contaminantes.

Cabe resaltar, que el catecol es un compuesto tóxico y ha sido utilizado en el estudio como ejemplo de complejante.

2. Objetivos

El objetivo general del trabajo consiste en el diseño de un reactor para tratar los efluentes de la industria farmacéutica a través de un tratamiento Fenton.

Como objetivos específicos podemos destacar:

- Aplicar el tratamiento Fenton para la eliminación de una mezcla de contaminantes en distintas condiciones experimentales.
- Comprobar el efecto de la matriz acuosa y la adición de sustancias complejantes.
- Determinar la demanda de peróxido de hidrógeno requerida para una optimización del tratamiento.
- Escalar los resultados obtenidos en el laboratorio para tratar un caudal de 100 m³/día de una industria farmacéutica real.
- Seleccionar las mejores opciones a partir de un estudio económico.

Este estudio está relacionado directamente con los objetivos del desarrollo Sostenible en referencia a el tratamiento y saneamiento de aguas (ODS6), Acción por el clima (ODS13) y la vida submarina (ODS14).

3. Procedimiento experimental

A continuación, se va a proceder a comentar todos elementos y pasos a seguir para llevar a cabo la preparación y realización de los experimentos que nos permitan diseñar el reactor.

3.1 Material y montaje del estudio

En este apartado se va a comentar el material utilizado en los experimentos, así como los pasos que se han desarrollado para la obtención de los datos experimentales.

3.1.1 Reactivos utilizados

Los reactivos utilizados como contaminantes para estos experimentos son:

Contaminante	Pureza	Fabricante
Acetaminofeno	99%	Sigma
Cafeína	99%	Fluka Analytical
Acetamiprid	20%	Sipcam Inagra
Carbamazepina	99%	Sigma
Ácido Clofibrico	99%	Sigma

Tabla 7. Contaminantes utilizados y datos



Figura 9. Contaminantes utilizados

Además de los contaminantes, se han utilizado una serie de reactivos para llevar a cabo las reacciones Fenton. Estos reactivos son:

Reactivo	Pureza	Fabricante
Sulfato de hierro (II) heptahidratado	99%	Sigma
Catecol	99%	PanReac AppliChen
Peróxido de hidrogeno	33%	PanReac AppliChen

Tabla 8. Reactivos utilizados y datos

Para poder determinar las medidas de absorbancia del peróxido de hidrógeno y de hierro han sido necesarias la utilización de reactivos para poder llevar a cabo los métodos de análisis, Estos reactivos son los siguientes:

Para la medida de la absorbancia del Hierro:

- Fenantrolina 0.1M
- Ácido ascórbico
- Tampón ácido acético-acetato

Para la medida de la absorbancia del Peróxido:

- Metavanadato de amonio (0,06M)

Por último, se destacan los diferentes reactivos necesarios para la realización íntegra del estudio:

- Metanol
- Agua destilada
- Hidróxido de sodio 0,1M
- Ácido sulfúrico 0,1M
- Cloruro sódico
- Agua de red

3.1.3 Montaje Experimental

El montaje experimental será el siguiente:

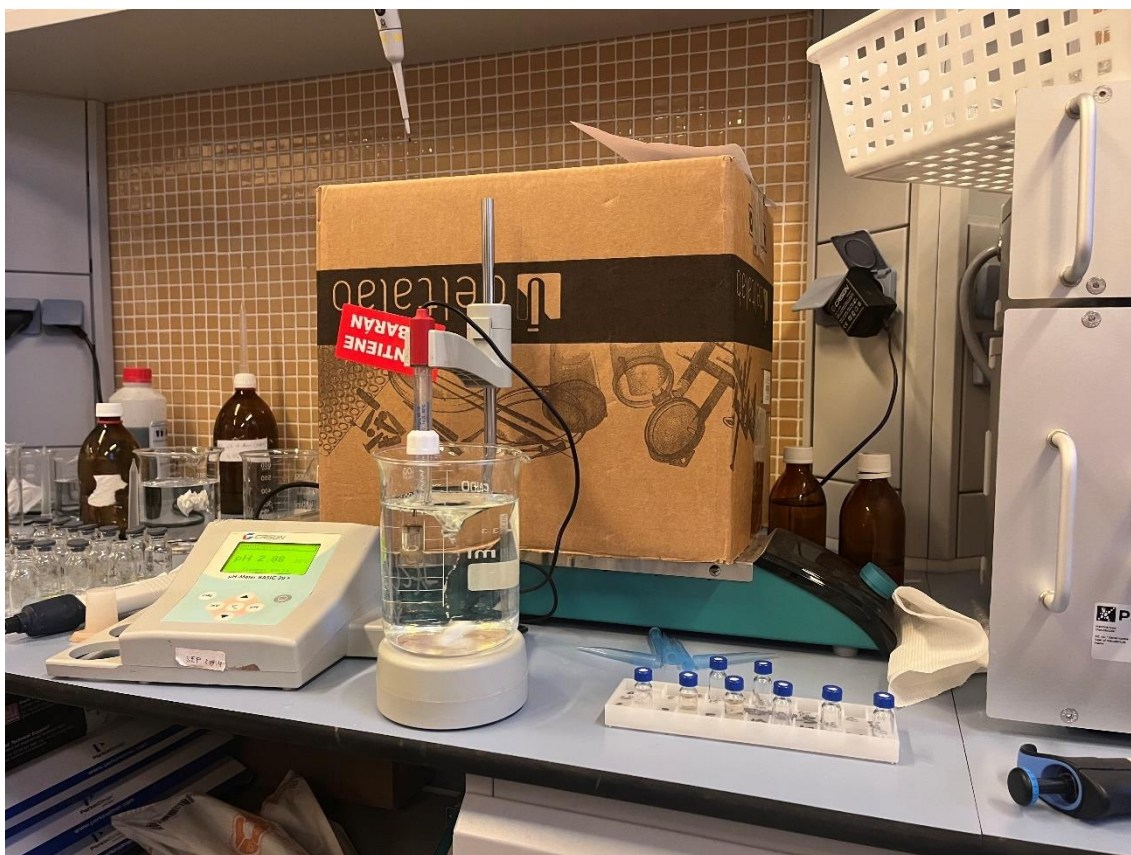


Figura 10. Montaje experimental

Como se puede observar en la imagen, se dispone de dos zonas en este montaje. Una primera zona donde el agua sujeta al experimento se le mide el pH en agitación y se les ajusta a las condiciones sujetas del experimento. Esto es muy importante ya que la adicción de hierro suelo modificar el pH y se debe estar atento para los distintos cambios del reactor.

El vaso de precipitados de 250 mL se hará pasar por el reactor donde tendrán a cabo las reacciones del experimento. Al tratarse de un proceso Fenton, la caja que se observa detrás del pH hará de zona oscura durante el experimento ya que es un proceso donde no debe interactuar la luz UV para no modificar los datos de un proceso Fenton normal. Dentro de la caja se mantendrá la agitación en todo momento.

También se pueden observar los pequeños frascos donde serán recogidos las muestras en el tiempo indicado para las medidas con el HPLC de los contaminantes. También, cabe resaltar que hay añadido 0,5 mL de etanol en cada frasco para detener las reacciones que se estén llevando a cabo y poder medir la cantidad de contaminantes en el momento exacto.

3.2 Experimentos realizados en agua de red

A continuación, se van a detallar las pautas en común que tienen todos los experimentos realizados con agua de red:

La composición del agua de red de la ciudad de Alcoy, con la que se han realizado los siguientes experimentos tiene los siguientes parámetros:

Parámetros	Método	Unidad	Resultado	Expandida (K=2)	RD140/2003 Min.	Máx.
Aluminio	PNT-aq-N-Metales(1)	µg/l	<10,0			200
Amonio	PNT-aq-N-NH4(1)	mg/l	<0,10			0,50
TOC	PNT-aq-N-TOC(1)	mg/l	<1,0			7
Cloruros	PNT-aq-N-Aniones(1)	mg/l	25,7	±2,6		250
Conductividad	PNT-aq-N-Cond(1)	µS/cm a 20°C	475	±37		2 500
Hierro	PNT-aq-N-Metales(1)	µg/l	<10,0			200
Manganeso	PNT-aq-N-Metales(1)	µg/l	<2,5			50
pH	PNT-aq-N-pH(1)	Uds pH a 25°C	8,16	±0,18	6,50	9,50
Sodio	PNT-aq-N-Metales(1)	mg/l	15,9	±3,0		200
Sulfatos	PNT-aq-N-Aniones(1)	mg/l	26,0	±2,7		250

Figura 11. Parámetros indicadores del agua de red de la ciudad de Alcoy

Duración: La duración del experimento equivale a 1 Hora sin tener en cuenta la preparación del instrumental y los contaminantes.

Volumen: El volumen de la muestra a tratar es de 250 mL. Para un análisis más exhaustivo, se utilizó un volumen de 500 mL para los experimentos seleccionados para el diseño del reactor.

Muestras para HPLC: se van a recoger un total de 8 muestras y en los viales correspondientes al equipo utilizado. Una muestra que se llamará 0, la cual será antes de iniciar el experimento con el pH determinado en cada experimento y luego una muestra a 2 minutos, a los 5 minutos, a los 10, a los 15, a los 20, a los 30 y a los 45 minutos.

Muestras para espectrofotometría: Se recogerán muestras de 4 mL para obtener la cantidad de hierro presenta en la disolución con la misma variación de tiempo que para las muestras del HPLC.

Para el peróxido de hidrógeno se recogerán entre 2 y 4 mL de muestra dependiendo de la coloración del experimento. Misma variación que para las muestras del HPLC. No requiere muestra inicial ya que inicialmente no hay peróxido de hidrógeno en la disolución.

Para la proporción de contaminantes para añadir, se toma de referencia un litro de agua y estas serían las distintas proporciones de contaminantes que habría que añadir al agua:

Acetamiprid	25	mg/L
Cafeína	5	mg/L
Ac. Clofibrico	5	mg/L
Carbamazepima	5	mg/L
Acetaminofeno	5	mg/L

Tabla 9. Tabla Resumen de los experimentos realizados en agua de red

3.2.1 Tabla Resumen

Aquí se presenta una tabla donde se resumen todas las condiciones de los experimentos realizados con agua de red:

Experimento	Catecol	pH	Volumen (mL)	Tiempo (min)
1	No	5	250	60
2	No	2.8	250	60
3	Si	5	250	60
4	Si	2.8	250	60

Tabla 10. Tabla Resumen de los experimentos realizados en agua de red

3.2.2 Descripción de los Experimentos

En este apartado se desarrollará el paso a paso de cada experimento realizado en el laboratorio:

3.2.2.1 Fenton a pH 5 en agua de red

En primer lugar, se va a preparar la disolución de agua con contaminantes. Para ello se va a elaborar un litro de agua de red donde se van a añadir las masas de los contaminantes comentadas anteriormente.

Una vez preparada la disolución, se introduce dicha disolución en la máquina de ultrasonidos para romper las posibles piedras que se pudieran formar y dejarlo en agitación por lo menos una hora.

Una vez transcurrido ese tiempo, se cogerán 250 mL de la disolución preparada y se ajustará el pH a 5. El pH se ajusta con el pH-metro midiendo en continuo y añadiendo H_2SO_4 o NaOH (0,1M) según se requiera. Anotar el volumen de ácido o base añadido para los cálculos posteriores.

Una vez ajustado el pH a 5, se añade 6,22 mg de Fe (II) y se deja en agitación durante 10 minutos controlando el pH ya que, el Fe (II) tiende a disminuir el pH. Ajustar con más ácido o base si fuese necesario.

Una vez transcurridos los 10 minutos, las condiciones para comenzar el experimento están listas. Antes de comenzar, se necesitará extraer dos muestras iniciales para dos análisis diferentes, el HPLC y la medida de Hierro con el espectrómetro.

Para el HPLC. Se extrae 1 mL de la muestra, como muestra 0 y se introducen en un frasco junto a 0,5 mL de metanol. Este mismo procedimiento será necesario durante el experimento con los tiempos indicados para el posterior análisis en el HPLC. Se aconseja tener preparadas las cubetas con 0,5 mL de metanol antes de comenzar el experimento.

Para la medida de la absorbancia del hierro es necesario preparar el tampón acético-ortofenandromina y ácido ascórbico. Para ello se cogen 1 mL del tampón acético, 1 punta de espátula de ácido ascórbico, 1 mL de ortofenandromina y 4 mL de la muestra. Se deja en reposo durante 1 minuto y se introduce en el espectrofotómetro para medir su absorbancia. Esto será necesario en los mismos tiempos que se extraen las muestras para el HPLC.

Una vez preparadas las muestras iniciales, se añaden 110 μL de peróxido de hidrógeno, se pone a oscuras en agitación y se pone el temporizador a contar. Se va tomando 4 mL de muestra para la medida de la absorbancia del hierro, 1 mL de muestra para la medida del HPLC y entre 2-4 mL de muestra para medir la absorbancia del peróxido. Para este último, se necesita preparar 1,3 mL de metavanadato de amonio, añadir entre 2-4 mL de la muestra dependiendo de la coloración de la disolución y completar hasta 10 mL con agua destilada.

Todas estas muestras se deben de recoger a los 2 minutos, 5 minutos, 10 minutos, 15 minutos, 20 minutos, 30 minutos, 45 minutos. El pH debe estar controlado en todo momento y anotando los cambios significativos.

Una vez transcurrido el tiempo, se mide el pH final y se ajusta el pH hasta 6-7 si fuera necesario.

3.2.2.2 Fenton a pH 2.8 en agua de red

En primer lugar, se va a preparar la disolución de agua con contaminantes. Para ello se va a elaborar un Litro de agua de red donde se van a añadir las masas de los contaminantes comentadas anteriormente.

Una vez preparada la disolución, introducir dicha disolución en la máquina de ultrasonidos para romper las posibles piedras que se pudieran formar y se dejará en agitación por lo menos una hora.

Una vez transcurrido ese tiempo, se cogerán 250mL de la disolución preparada y se ajusta el pH a 2.8. El pH se ajusta con el pH-metro midiendo en continuo y añadiendo H_2SO_4 o NaOH (0,1M) según se requiera. Anotar el volumen de ácido o base añadido para los cálculos posteriores.

Una vez ajustado el pH a 2.8, se añade 6,22 mg de Fe (II) y se dejarán en agitación durante 10 minutos controlando el pH ya que, el Fe (II) tiende a disminuir el pH. Ajustar con más ácido o base si fuese necesario.

Una vez transcurridos los 10 minutos, las condiciones para comenzar el experimento están listas. Antes de comenzar, se necesitan extraer dos muestras iniciales para dos análisis diferentes, el HPLC y la medida de Hierro con el espectrómetro.

Para el HPLC. Se extrae 1mL de la muestra, como muestra 0 y se introducen en un frasco junto a 0,5 mL de metanol. Este mismo procedimiento será necesario durante el experimento con los tiempos indicados para el posterior análisis en el HPLC. Se aconseja tener preparadas las cubetas con 0,5 mL de metanol antes de comenzar el experimento

Para la medida de la absorbancia del hierro es necesario preparar el tampón acético-ortofenandromina y ácido ascórbico. Para ello se cogen 1 mL del tampón acético, 1 punta de espátula de ácido ascórbico, 1 mL de ortofenandromina y 4 mL de la muestra. Se deja en reposo durante 1 minuto y se introduce en el espectrofotómetro para medir su absorbancia. Esto será necesario en los mismos tiempos que se extraen las muestras para el HPLC.

Una vez preparadas las muestras iniciales, se añaden 110 uL de peróxido de hidrogeno, se pone a oscuras en agitación y se pone el temporizador a contar. Se van cogiendo 4 mL de muestra para la medida de la absorbancia del hierro, 1 mL de muestra para la medida del HPLC y entre 2-4 mL de muestra para medir la absorbancia del peróxido. Para este último, se necesita preparar 1,3 mL de metavanadato de amonio, añadir entre 2-4 mL de la muestra dependiendo de la coloración de la disolución y completar hasta 10 mL con agua destilada.

Todas estas muestras se deben de recoger a los 2 minutos, 5 minutos, 10 minutos, 15 minutos, 20 minutos, 30 minutos, 45 minutos. El pH debe estar controlado en todo momento y anotando los cambios significativos.

Una vez transcurrido el tiempo, se mide el pH final y se ajusta el pH hasta 6-7 si fuera necesario.

3.2.2.3 Fenton a pH 5 con catecol en agua de red

En primer lugar, se va a preparar la disolución de agua con contaminantes. Para ello se va a elaborar un Litro de agua de red donde se van a añadir las masas de los contaminantes comentadas anteriormente.

Una vez preparada la disolución, introducir dicha disolución en la máquina de ultrasonidos para romper las posibles piedras que se pudieran formar y dejarlo en agitación por lo menos una hora.

Una vez transcurrido ese tiempo, se cogen 250 mL de la disolución preparada y se ajusta el pH a 5. El pH se ajusta con el pH-metro midiendo en continuo y añadiendo H_2SO_4 o NaOH (0,1M) según se requiera. Anotar el volumen de ácido o base añadido para los cálculos posteriores. También, se añaden 6,25 mg de catecol a la muestra.

Una vez ajustado el pH a 5, se añade 6,22 mg de Fe (II) y se deja en agitación durante 10 minutos controlando el pH ya que, el Fe (II) tiende a disminuir el pH. Ajustar con más ácido o base si fuese necesario.

Una vez transcurridos los 10 minutos, las condiciones para comenzar el experimento están listas. Antes de comenzar, se necesitan extraer dos muestras iniciales para dos análisis diferentes, el HPLC y la medida de Hierro con el espectrómetro.

Para el HPLC. Se extrae 1mL de la muestra, como muestra 0 y se introducen en un frasco junto a 0,5 mL de metanol. Este mismo procedimiento será necesario durante el experimento con los tiempos indicados para el posterior análisis en el HPLC. Se aconseja tener preparadas las cubetas con 0,5 mL de metanol antes de comenzar el experimento

Para la medida de la absorbancia del hierro es necesario preparar el tampón acético-ortofenandromina y ácido ascórbico. Para ello se cogen 1 mL del tampón acético, 1 punta de espátula de ácido ascórbico, 1 mL de ortofenandromina y 4 mL de la muestra. Se deja en reposo durante 1 minuto y se introduce en el espectrofotómetro para medir su absorbancia. Esto será necesario en los mismos tiempos que se extraen las muestras para el HPLC.

Una vez preparadas las muestras iniciales, se añaden 110 uL de peróxido de hidrogeno, se pone a oscuras en agitación y se pone el temporizador a contar. Se van cogiendo 4 mL de muestra para la medida de la absorbancia del hierro, 1 mL de muestra para la medida del HPLC y entre 2-4 mL de muestra para medir la absorbancia del peróxido. Para este último, se necesita preparar 1,3 mL de metavanadato de amonio, añadir entre 2-4 mL de la muestra dependiendo de la coloración de la disolución y completar hasta 10 mL con agua destilada.

Todas estas muestras se deben de recoger a los 2 minutos, 5 minutos, 10 minutos, 15 minutos, 20 minutos, 30 minutos, 45 minutos. El pH debe estar controlado en todo momento y anotando los cambios significativos.

Una vez transcurrido el tiempo, se mide el pH final y se ajusta el pH hasta 6-7 si fuera necesario.

3.2.2.4 Fenton a pH 2.8 con catecol en agua de red

En primer lugar, se va a preparar la disolución de agua con contaminantes. Para ello se va a elaborar un litro de agua de red donde se van a añadir las masas de los contaminantes comentadas anteriormente.

Una vez preparada la disolución, introducir dicha disolución en la máquina de ultrasonidos para romper las posibles piedras que se pudieran formar y dejarlo en agitación por lo menos una hora.

Una vez transcurrido ese tiempo, se cogen 250 mL de la disolución preparada y se ajusta el pH a 2.8. El pH se ajusta con el pH-metro midiendo en continuo y añadiendo H_2SO_4 o NaOH (0,1M) según se requiera. Anotar el volumen de ácido o base añadido para los cálculos posteriores. También, se añaden 6,25 mg de catecol a la muestra.

Una vez ajustado el pH a 2.8, se añade 6,22 mg de Fe (II) y se deja en agitación durante 10 minutos controlando el pH ya que, el Fe (II) tiende a disminuir el pH. Ajustar con más ácido o base si fuese necesario.

Una vez transcurridos los 10 minutos, las condiciones para comenzar el experimento están listas. Antes de comenzar, se necesitan extraer dos muestras iniciales para dos análisis diferentes, el HPLC y la medida de Hierro con el espectrómetro.

Para el HPLC. Se extrae 1 mL de la muestra, como muestra 0 y se introducen en un frasco junto a 0,5 mL de metanol. Este mismo procedimiento será necesario durante el experimento con los tiempos indicados para el posterior análisis en el HPLC. Se aconseja tener preparadas las cubetas con 0,5 mL de metanol antes de comenzar el experimento

Para la medida de la absorbancia del hierro es necesario preparar el tampón acético-ortofenandromina y ácido ascórbico. Para ello se cogen 1 mL del tampón acético, 1 punta de espátula de ácido ascórbico, 1 mL de ortofenandromina y 4 mL de la muestra. Se deja en reposo durante 1 minuto y se introduce en el espectrofotómetro para medir su absorbancia. Esto será necesario en los mismos tiempos que se extraen las muestras para el HPLC.

Una vez preparadas las muestras iniciales, se añaden 110 μL de peróxido de hidrogeno, se pone a oscuras en agitación y se pone el temporizador a contar. Se van cogiendo 4 mL de muestra para la medida de la absorbancia del hierro, 1 mL de muestra para la medida del HPLC y entre 2-4 mL de muestra para medir la absorbancia del peróxido. Para este último, se necesita preparar 1,3 mL de metavanadato de amonio, añadir entre 2-4 mL de la muestra dependiendo de la coloración de la disolución y completar hasta 10 mL con agua destilada.

Todas estas muestras se deben de recoger a los 2 minutos, 5 minutos, 10 minutos, 15 minutos, 20 minutos, 30 minutos, 45 minutos. El pH debe estar controlado en todo momento y anotando los cambios significativos.

Una vez transcurrido el tiempo, se mide el pH final y se ajusta el pH hasta 6-7 si fuera necesario.

3.3 Experimentos realizados en agua salina

A continuación, se van a detallar las pautas en común que tienen todos los experimentos realizados con agua salina:

Duración: La duración del experimento equivale a 1 Hora sin tener en cuenta la preparación del instrumental y los contaminantes.

Volumen: El volumen de la muestra a tratar es de 250 mL. Para un análisis más exhaustivo, se utilizó un volumen de 500 mL para los experimentos seleccionados para el diseño del reactor.

Muestras para HPLC: se van a recoger un total de 8 muestras y en los viales correspondientes al equipo utilizado. Una muestra que se llamará 0, la cual será antes de iniciar el experimento con el pH determinado en cada experimento y luego una muestra a 2 minutos, a los 5 minutos, a los 10, a los 15, a los 20, a los 30 y a los 45 minutos.

Muestras para espectrofotometría: al final de cada experimento se recogerán 4 mL para obtener la cantidad de hierro presente en la disolución. Con la misma variación de tiempo que para las muestras del HPLC.

Para el peróxido de hidrógeno se recogerán entre 2 y 4 mL de muestra dependiendo de la coloración del experimento. Misma variación que para las muestras de HPLC.

3.3.1 Tabla Resumen

Aquí se presenta una tabla donde se resumen todas las condiciones de los experimentos realizados con agua de red:

Experimento	Catecol	pH	Volumen (mL)	Tiempo (min)
5	No	5	250	60
6	No	2.8	250	60
7	Si	5	250	60
8	Si	2.8	250	60

Tabla 11. Tabla Resumen de los experimentos realizados en agua salina

3.3.2 Descripción de los experimentos

En este apartado se desarrollará el paso a paso de cada experimento realizado en el laboratorio.

3.3.2.1 Fenton a pH 5 en agua salina

En primer lugar, se va a preparar la disolución de agua con contaminantes. Para ello se va elaborar un Litro de agua destilada donde se van a añadir las masas de los contaminantes comentadas anteriormente. Para recrear un ambiente salino, se adicionarán 30 gramos de cloruro sódico.

Una vez preparada la disolución, introducir dicha disolución en la máquina de ultrasonidos para romper las posibles piedras que se pudieran formar y dejarlo en agitación por lo menos una hora.

Una vez transcurrido ese tiempo, se cogen 250 mL de la disolución preparada y se ajusta el pH a 5. El pH se ajusta con el pH-metro midiendo en continuo y añadiendo H_2SO_4 o NaOH (0,1M) según se requiera. Anotar el volumen de ácido o base añadido para los cálculos posteriores.

Una vez ajustado el pH a 5, se añade 6,22 mg de Fe (II) y se deja en agitación durante 10 minutos controlando el pH ya que, el Fe (II) tiende a disminuir el pH. Ajustar con más ácido o base si fuese necesario.

Una vez transcurridos los 10 minutos, las condiciones para comenzar el experimento están listas. Antes de comenzar, se necesitan extraer dos muestras iniciales para dos análisis diferentes, el HPLC y la medida de Hierro con el espectrómetro.

Para el HPLC. Se extrae 1mL de la muestra, como muestra 0 y se introducen en un frasco junto a 0,5 mL de metanol. Este mismo procedimiento será necesario durante el experimento con los tiempos indicados para el posterior análisis en el HPLC. Se aconseja tener preparadas las cubetas con 0,5 mL de metanol antes de comenzar el experimento.

Para la medida de la absorbancia del hierro es necesario preparar el tampón acético-ortofenandromina y ácido ascórbico. Para ello se cogen 1 mL del tampón acético, 1 punta de espátula de ácido ascórbico, 1 mL de ortofenandromina y 4 mL de la muestra. Se deja en reposo durante 1 minuto y se introduce en el espectrofotómetro para medir su absorbancia. Esto será necesario en los mismos tiempos que se extraen las muestras para el HPLC.

Una vez preparadas las muestras iniciales, se añaden 110 uL de peróxido de hidrogeno, se pone a oscuras en agitación y se pone el temporizador a contar. Se van cogiendo 4 mL de muestra para la medida de la absorbancia del hierro, 1 mL de muestra para la medida del HPLC y entre 2-4 mL de muestra para medir la absorbancia del peróxido. Para este último, se necesita preparar 1,3 mL de metavanadato de amonio, añadir entre 2-4 mL de la muestra dependiendo de la coloración de la disolución y completar hasta 10 mL con agua destilada.

Todas estas muestras se deben de recoger a los 2 minutos, 5 minutos, 10 minutos, 15 minutos, 20 minutos, 30 minutos, 45 minutos. El pH debe estar controlado en todo momento y anotando los cambios significativos.

Una vez transcurrido el tiempo, se mide el pH final y se ajusta el pH hasta 6-7 si fuera necesario.

3.3.2.2 Fenton a pH 2.8 en agua salina

En primer lugar, se va a preparar la disolución de agua con contaminantes. Para ello se va a elaborar un litro de agua destilada donde se van a añadir las masas de los contaminantes comentadas anteriormente. Para recrear un ambiente salino, se añadirán 30 gramos de cloruro sódico.

Una vez preparada la disolución, introducir dicha disolución en la máquina de ultrasonidos para romper las posibles piedras que se pudieran formar y dejarlo en agitación por lo menos una hora.

Una vez transcurrido ese tiempo, se cogen 250 mL de la disolución preparada y se ajusta el pH a 2.8. El pH se ajusta con el pH-metro midiendo en continuo y añadiendo H_2SO_4 o NaOH (0,1M) según se requiera. Anotar el volumen de ácido o base añadido para los cálculos posteriores.

Una vez ajustado el pH a 2.8, se añade 6,22 mg de Fe (II) y se deja en agitación durante 10 minutos controlando el pH ya que, el Fe (II) tiende a disminuir el pH. Ajustar con más ácido o base si fuese necesario.

Una vez transcurridos los 10 minutos, las condiciones para comenzar el experimento están listas. Antes de comenzar, se necesitan extraer dos muestras iniciales para dos análisis diferentes, el HPLC y la medida de Hierro con el espectrómetro.

Para el HPLC. Se extrae 1 mL de la muestra, como muestra 0 y se introducen en un frasco junto a 0,5 mL de metanol. Este mismo procedimiento será necesario durante el experimento con los tiempos indicados para el posterior análisis en el HPLC. Se aconseja tener preparadas las cubetas con 0,5 mL de metanol antes de comenzar el experimento

Para la medida de la absorbancia del hierro es necesario preparar el tampón acético-ortofenandromina y ácido ascórbico. Para ello se cogen 1 mL del tampón acético, 1 punta de espátula de ácido ascórbico, 1 mL de ortofenandromina y 4 mL de la muestra. Se deja en reposo durante 1 minuto y se introduce en el espectrofotómetro para medir su absorbancia. Esto será necesario en los mismos tiempos que se extraen las muestras para el HPLC.

Una vez preparadas las muestras iniciales, se añaden 110 μ L de peróxido de hidrogeno, se pone a oscuras en agitación y se pone el temporizador a contar. Se van cogiendo 4 mL de muestra para la medida de la absorbancia del hierro, 1 mL de muestra para la medida del HPLC y entre 2-4 mL de muestra para medir la absorbancia del peróxido. Para este último, se necesita preparar 1,3 mL de metavanadato de amonio, añadir entre 2-4 mL de la muestra dependiendo de la coloración de la disolución y completar hasta 10 mL con agua destilada.

Todas estas muestras se deben de recoger a los 2 minutos, 5 minutos, 10 minutos, 15 minutos, 20 minutos, 30 minutos, 45 minutos. El pH debe estar controlado en todo momento y anotando los cambios significativos.

Una vez transcurrido el tiempo, se mide el pH final y se ajusta el pH hasta 6-7 si fuera necesario.

3.3.2.3 Fenton a pH 5 con catecol en agua salina

En primer lugar, se va a preparar la disolución de agua con contaminantes. Para ello se va a elaborar un litro de agua destilada donde se van a añadir las masas de los contaminantes comentadas anteriormente. Para recrear un ambiente salino, se adicionarán 30 gramos de cloruro sódico.

Una vez preparada la disolución, introducir dicha disolución en la máquina de ultrasonidos para romper las posibles piedras que se pudieran formar y dejarlo en agitación por lo menos una hora.

Una vez transcurrido ese tiempo, se cogen 250 mL de la disolución preparada y se ajusta el pH a 5. El pH se ajusta con el pH-metro midiendo en continuo y añadiendo H_2SO_4 o NaOH (0,1M) según se requiera. Anotar el volumen de ácido o base añadido para los cálculos posteriores. También, se añaden 6,25 mg de catecol a la muestra.

Una vez ajustado el pH a 5, se añade 6,22 mg de Fe (II) y se deja en agitación durante 10 minutos controlando el pH ya que, el Fe (II) tiende a disminuir el pH. Ajustar con más ácido o base si fuese necesario.

Una vez transcurridos los 10 minutos, las condiciones para comenzar el experimento están listas. Antes de comenzar, se necesitan extraer dos muestras iniciales para dos análisis diferentes, el HPLC y la medida de Hierro con el espectrómetro.

Para el HPLC. Se extrae 1 mL de la muestra, como muestra 0 y se introducen en un frasco junto a 0,5 mL de metanol. Este mismo procedimiento será necesario durante el experimento con los tiempos indicados para el posterior análisis en el HPLC. Se aconseja tener preparadas las cubetas con 0,5 mL de metanol antes de comenzar el experimento.

Para la medida de la absorbancia del hierro es necesario preparar el tampón acético-ortofenandromina y ácido ascórbico. Para ello se cogen 1 mL del tampón acético, 1 punta de espátula de ácido ascórbico, 1 mL de ortofenandromina y 4 mL de la muestra. Se deja en reposo durante 1 minuto y se introduce en el espectrofotómetro para medir su absorbancia. Esto será necesario en los mismos tiempos que se extraen las muestras para el HPLC.

Una vez preparadas las muestras iniciales, se añaden 110 μ L de peróxido de hidrogeno, se pone a oscuras en agitación y se pone el temporizador a contar. Se van cogiendo 4 mL de muestra para la medida de la absorbancia del hierro, 1 mL de muestra para la medida del HPLC y entre 2-4 mL de muestra para medir la absorbancia del peróxido. Para este último, se necesita preparar 1,3 mL de metavanadato de amonio, añadir entre 2-4 mL de la muestra dependiendo de la coloración de la disolución y completar hasta 10 mL con agua destilada.

Todas estas muestras se deben de recoger a los 2 minutos, 5 minutos, 10 minutos, 15 minutos, 20 minutos, 30 minutos, 45 minutos. El pH debe estar controlado en todo momento y anotando los cambios significativos.

Una vez transcurrido el tiempo, se mide el pH final y se ajusta el pH hasta 6-7 si fuera necesario.

3.3.2.4 Fenton a pH 2.8 con catecol en agua salina

En primer lugar, se va a preparar la disolución de agua con contaminantes. Para ello se va a elaborar un litro de agua destilada donde se van a añadir las masas de los contaminantes comentadas anteriormente. Para recrear un ambiente salino, se adicionarán 30 gramos de cloruro sódico.

Una vez preparada la disolución, introducir dicha disolución en la máquina de ultrasonidos para romper las posibles piedras que se pudieran formar y dejarlo en agitación por lo menos una hora.

Una vez transcurrido ese tiempo, se cogen 250 mL de la disolución preparada y se ajusta el pH a 2.8. El pH se ajusta con el pH-metro midiendo en continuo y añadiendo H_2SO_4 o NaOH (0,1M) según se requiera. Anotar el volumen de ácido o base añadido para los cálculos posteriores. También, se añaden 6,25 mg de catecol a la muestra.

Una vez ajustado el pH a 2.8, se añade 6,22 mg de Fe (II) y se deja en agitación durante 10 minutos controlando el pH ya que, el Fe (II) tiende a disminuir el pH. Ajustar con más ácido o base si fuese necesario.

Una vez transcurridos los 10 minutos, las condiciones para comenzar el experimento están listas. Antes de comenzar, se necesitan extraer dos muestras iniciales para dos análisis diferentes, el HPLC y la medida de Hierro con el espectrómetro.

Para el HPLC. Se extrae 1 mL de la muestra, como muestra 0 y se introducen en un frasco junto a 0,5 mL de metanol. Este mismo procedimiento será necesario durante el experimento con los tiempos indicados para el posterior análisis en el HPLC. Se aconseja tener preparadas las cubetas con 0,5 mL de metanol antes de comenzar el experimento

Para la medida de la absorbancia del hierro es necesario preparar el tampón acético-ortofenandromina y ácido ascórbico. Para ello se cogen 1 mL del tampón acético, 1 punta de espátula de ácido ascórbico, 1 mL de ortofenandromina y 4 mL de la muestra. Se deja en reposo durante 1 minuto y se introduce en el espectrofotómetro para medir su absorbancia. Esto será necesario en los mismos tiempos que se extraen las muestras para el HPLC.

Una vez preparadas las muestras iniciales, se añaden 110 μ L de peróxido de hidrogeno, se pone a oscuras en agitación y se pone el temporizador a contar. Se van cogiendo 4 mL de muestra para la medida de la absorbancia del hierro, 1 mL de muestra para la medida del HPLC y entre 2-4 mL de muestra para medir la absorbancia del peróxido. Para este último, se necesita preparar 1,3 mL de metavanadato de amonio, añadir entre 2-4 mL de la muestra dependiendo de la coloración de la disolución y completar hasta 10 mL con agua destilada.

Todas estas muestras se deben de recoger a los 2 minutos, 5 minutos, 10 minutos, 15 minutos, 20 minutos, 30 minutos, 45 minutos. El pH debe estar controlado en todo momento y anotando los cambios significativos.

Una vez transcurrido el tiempo, se mide el pH final y se ajusta el pH hasta 6-7 si fuera necesario.

3.4 Equipamiento

Para poder observar los cambios producidos durante el transcurso de los experimentos y el final de los mismos, se necesita una serie de equipamiento especial que sea capaz de interpretar y dar valores numéricos a los cambios realizados durante el proceso experimental. Seguidamente, se va a nombrar los equipos utilizados y se definirán sus características y funcionamiento:

3.4.1 Cromatógrafo de líquidos de alta presión (HPLC)

Para poder estudiar la evolución de los contaminantes durante el tratamiento convencional de Fenton, así como la aparición de otros compuestos, se va a utilizar la cromatografía líquida. Este equipo trabaja en fase reversa, y su funcionamiento se debe a interacciones específicas entre moléculas de cada muestra con dos fases. La fase estacionaria que se encuentra dentro de la columna y la fase móvil que fluye a través de la misma.

La fase estacionaria está compuesta de un aceite incluido en la columna mientras que la fase móvil es la mezcla de dos líquidos, uno orgánico, con una alta polaridad, y otro de tipo inorgánico, con una polaridad más baja si se compara con el primer compuesto. Dependiendo de la polaridad de la disolución a tratar, la proporción de los líquidos variarán. Por ejemplo, si se va a trabajar con disoluciones con una baja polaridad, lo más acertado sería trabajar con una mayor proporción de líquido de polaridad más baja ya que, así las moléculas se disolverán y se podrá fluir en el equipo. Sin embargo, si se trabaja con disoluciones polares, lo mejor sería utilizar una mayor proporción de fase polar para facilitar la solubilidad.

En el caso del presente trabajo se va a utilizar una proporción de fase móvil respectiva al 70% de acetonitrilo, el cual representa la fase poco polar y orgánica, y al 30% de ácido fórmico 0.01M, el cual se considera la fase polar e inorgánica debido a que es una disolución acuosa con muy poca cantidad de ácido. Esta elección se debe a que los contaminantes que se van a utilizar para trabajar están formados por compuestos aromáticos y presentan bajos valores de polaridad. Así que, tal y como se ha explicado antes, la elección más correcta sería utilizar un mayor porcentaje de acetonitrilo (líquido con polaridad más baja) para favorecer la solubilidad y por ende, la interacción con los contaminantes.

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

En este caso, el modelo usado para llevar a cabo este seguimiento ha sido el 'Flexar UHPLC Fx10' de la marca Perkin-Elmer.



Figura 12. Flexar UHPLC Fx10

3.4.2 Espectrofotómetro

La absorbancia se trata de la medida que refleja cómo se atenúa la radiación cuando atraviesa un elemento y puede expresarse mediante un logaritmo que surge a partir del vínculo entre la intensidad que sale y la intensidad que ingresa a la sustancia. En este caso, la absorbancia va a ser utilizada para medir la evolución de hierro y peróxido de hidrogeno del experimento y así, poder determinar las dosis necesarias para mantener la reacción activa en el reactor. La longitud de onda utilizada para las mediciones de peróxido de hidrógeno es de 450 nm y las utilizadas para el hierro de 510 nm, ya que es donde el peróxido de hidrógeno y el hierro presentan sus mayores puntos de absorbancia. El material de la probeta será de vidrio óptico, ya que ese material no presenta interferencias en la longitud de onda seleccionada. Para limpiar el material óptico entre medidas, se utilizará metanol dada su gran volatilidad.

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



Figura 13. Espectrofotómetro UH 5300 Hitachi

3.4.3 pH-metro

El pH-metro funciona midiendo el voltaje entre dos electrodos; siendo el electrodo un conductor eléctrico para partes no metálicas. Luego procede a mostrar el valor del voltaje transformado en niveles de pH.

Este procedimiento lo realiza gracias a su composición que consta de dos varillas con electrodos, uno hecho de calomel y otro de vidrio. El vidrio usado para hacer el sensor, es decir el electrodo, es uno polarizable para ser sensible a la concentración de iones de hidrógeno. De esta forma un electrodo funciona de referencia mientras el otro cambia la carga de los iones que están en el sensor a positivo.

Esto genera una diferencia de potencial entre ambos electrodos que es lo que posibilita la medición del pH. Hay que tener presente que el pH es el potencial de hidrógeno de una sustancia; por ello la concentración de iones de hidrógenos en un sensor y la diferencia de potencial que se crea a raíz de esta permite hacer determinaciones bastante exactas de los niveles de pH.

En este estudio, la medida del pH es fundamental para, en primer lugar, adaptar nuestra disolución a las medidas de acidez determinadas para los experimentales. En segundo lugar, para estudiar cómo va evolucionando el pH durante el proceso experimental y, por último, para poder volver llevar a la disolución a niveles de pH adecuados a la legislación para los siguientes procesos.

El modelo de pH-metro a utilizar es el pH-Meter BASIC 20+ de la marca Crison.



Figura 14. pH-Meter BASIC 20+

4. Resultados Obtenidos

En este apartado, se van a mostrar los resultados obtenidos de los experimentos realizados. En estos se mostrará la eliminación de los contaminantes en tanto por cien, así como el estudio del pH, la concentración de hierro y peróxido de hidrogeno durante los experimentos.

La estructura de este apartado se dividirá en 4 apartados: Primero se mostrarán las curvas de eliminación de los contaminantes. Posteriormente se compararán entre ellas y se seleccionarán las curvas con mejor porcentaje de eliminación para que, en los puntos 3,4 y 5, se estudie la evolución del pH y las concentraciones de peróxido de hidrógeno y hierro durante todo el experimento.

4.1 Curvas de desaparición de los contaminantes

4.1.1 Experimentos realizados con agua de red

Se van a comentar las curvas de degradación equivalentes a los experimentos realizados en agua de red. Una vez realizados todos los experimentos y han sido analizados por el HPLC. Se han obtenido distintas curvas de degradación modificando los pHs y añadiendo o no, una sustancia de tipo complejante como el catecol en agua de red.

4.1.1.1 Tratamiento Fenton de una mezcla de contaminantes a pH 5

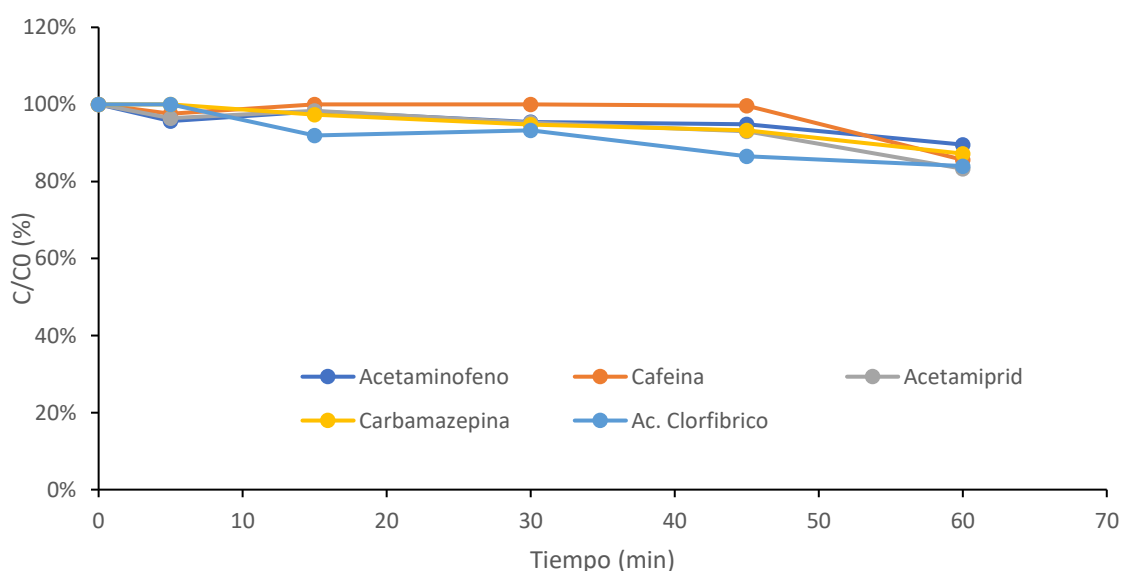


Figura 15. Concentración relativa (C/C_0) de los contaminantes estudiados en un proceso Fenton a pH 5 en agua de red. Concentración de contaminantes: Todos 5 mg/L, Acetamiprid 25 mg/L. Masa de hierro añadida: 6.022 mg. Volumen de peróxido añadida: 110 μ L

En este primer caso, se puede observar como la eficacia de este proceso no es del todo eficaz, ya que no se llega a eliminar ni un 20% de los contaminantes. Esto puede ser debido a un pH muy elevado para un proceso Fenton. También se puede observar como la cafeína presenta una gran resistencia a ser eliminada ya que, hasta transcurridos 50 minutos del experimento, su eliminación es prácticamente nula. En este experimento, el acetamiprid, presenta el mayor porcentaje de degradación con un 17% de eliminación.

4.1.1.2 Tratamiento Fenton de una mezcla de contaminantes a pH 2.8

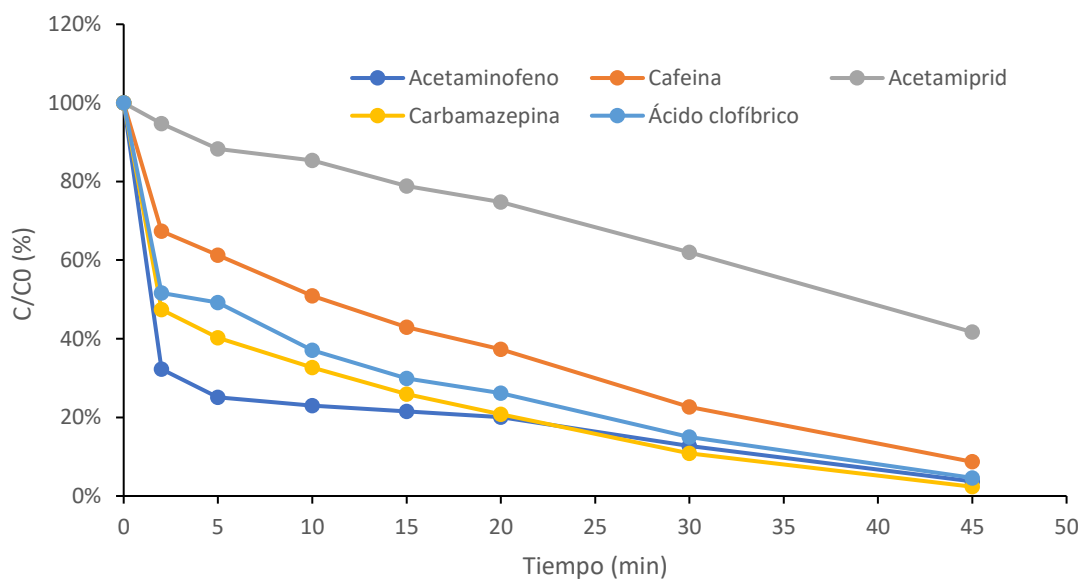


Figura 16. Concentración relativa (C/C_0) de los contaminantes estudiados en un proceso Fenton a pH 2.8 en agua de red. Concentración de contaminantes: Todos 5 mg/L, Acetamiprid 25 mg/L. Masa de hierro añadida: 6.022 mg. Volumen de peróxido añadida: 110 μ L

En este experimento ya se puede comprobar la importancia del pH en un Fenton ya que, como se observa, se produce un mayor porcentaje de eliminación de los contaminantes solo por trabajar a pH mucho más ácido que el experimento anterior. El compuesto que mayor resistencia muestra para su eliminación es el acetamiprid, eliminándose solamente el 58%. Mientras que el compuesto con mayor % eliminado es la carbamazepina, eliminándose un 98%.

4.1.1.3 Tratamiento Fenton de una mezcla de contaminantes a pH 5 con adición de Catecol

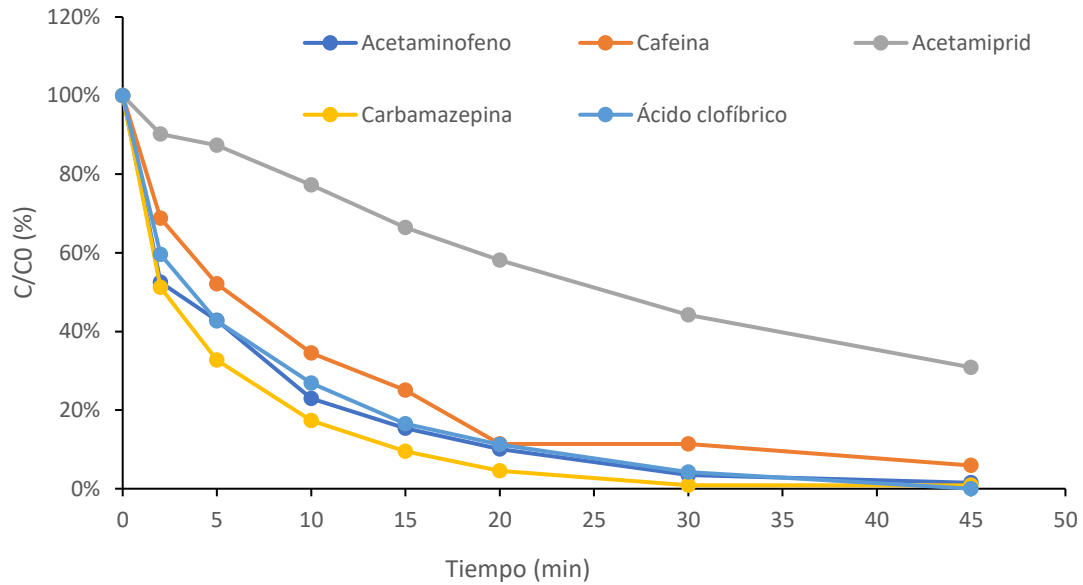


Figura 17. Concentración relativa (C/C_0) de los contaminantes estudiados en un proceso Fenton con catecol a pH 5 en agua de red. Concentración de contaminantes: Todos 5 mg/L, Acetamidrid 25 mg/L. Masa de hierro añadida: 6.022 mg. Volumen de peróxido añadida: 110 μ L, Catecol añadido: 6.25 mg

En este experimento se introduce una sustancia complejante como es el catecol, la cual, como se observa, influye de manera considerable en la degradación de los contaminantes. Al estar el pH bastante elevado, no se produce una gran degradación del acetamidrid, quedándose un 31%, pero otras sustancias como el ácido Clorífbrico y la carbamazepina se eliminan por completo transcurridos 45 minutos.

4.1.1.4 Tratamiento Fenton de una mezcla de contaminantes a pH 2.8 con adición de Catecol

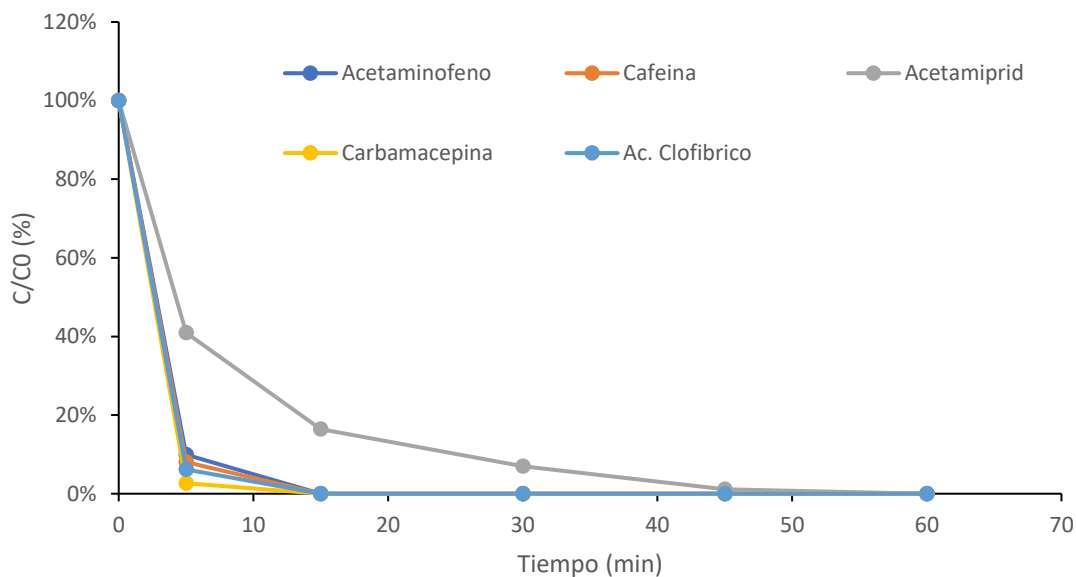


Figura 18. Concentración relativa (C/CO) de los contaminantes estudiados en un proceso Fenton con catecol a pH 2.8 en agua de red. Concentración de contaminantes: Todos 5 mg/L, Acetamiprid 25 mg/L. Masa de hierro añadida: 6.022 mg. Volumen de peróxido añadida: 110 uL Catecol añadido: 6.25 mg

En este último experimento con agua de red, se observa como la acidez sumada a una sustancia complejante como el catecol, produce una degradación muy rápida de los contaminantes. Eliminándose por completo todos transcurrida una hora, con una cinética más lenta el acetamiprid, como se está viendo en todos los experimentos anteriores.

4.1.2 Experimentos realizados en agua salina

Se van a comentar las curvas de degradación equivalentes a los experimentos realizados en agua salina. Una vez realizados todos los experimentos y han sido analizados por el HPLC. Se han obtenido distintas curvas de degradación modificando los pHs y añadiendo o no, una sustancia de tipo complejante como el catecol en agua salina.

4.1.2.1 Tratamiento Fenton de una mezcla de contaminantes a pH 5 en agua salina

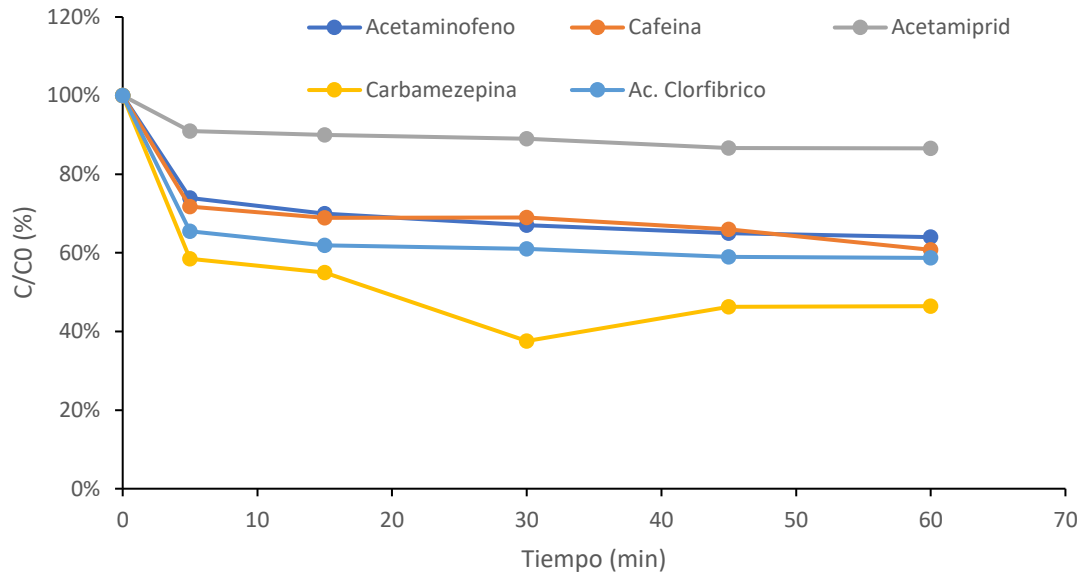


Figura 19. Concentración relativa (C/C_0) de los contaminantes estudiados en un proceso Fenton a pH 5 en agua salina. Concentración de contaminantes: Todos 5 mg/L, Acetamiprid 25 mg/L. Masa de hierro añadida: 6.022 mg. Volumen de peróxido añadida: 110 μ L

La adición de sal y un pH alto, presenta que el procedimiento experimental muestre una curva de degradación bastante lenta comparando con los ejemplos anteriores. El acetamiprid se elimina un 13% y contaminantes como el ácido Clorfibrico y la carbamazepina no sobrepasan el 50% de eliminación.

4.1.2.2 Tratamiento Fenton de una mezcla de contaminantes a pH 2.8 en agua salina

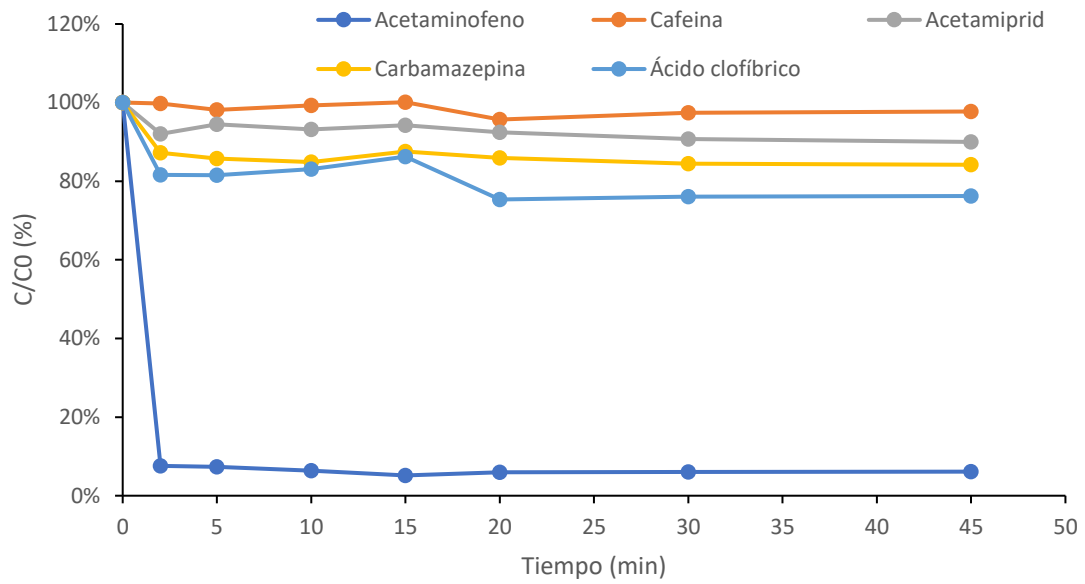


Figura 20. Concentración relativa (C/C_0) de los contaminantes estudiados en un proceso Fenton a pH 2.8 en agua salina. Concentración de contaminantes: Todos 5 mg/L, Acetamiprid 25 mg/L. Masa de hierro añadida: 6.022 mg. Volumen de peróxido añadida: 110 μ L

En este experimento, se comprueba que la sal produce un distorsionamiento en la degradación de algunos contaminantes ya que su curva de degradación, a excepción del acetaminofeno, no es una curva muy pronunciada a pesar de la acidez del proceso.

4.1.2.3 Tratamiento Fenton de una mezcla de contaminantes a pH 5 con adición de Catecol en agua salina

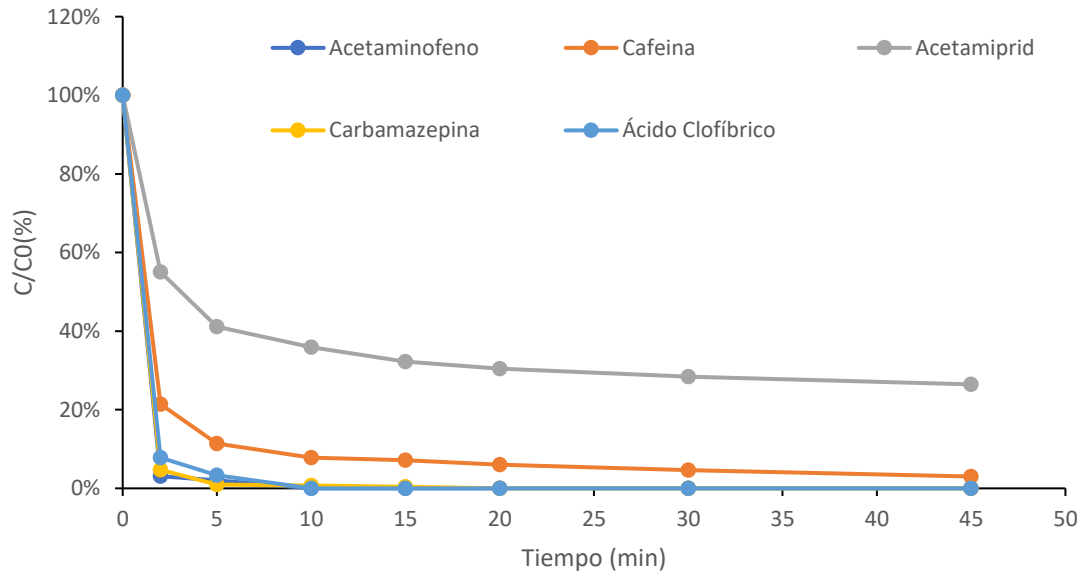


Figura 21. Concentración relativa (C/C_0) de los contaminantes estudiados en un proceso Fenton con catecol a pH 5 en agua salina. Concentración de contaminantes: Todos 5 mg/L, Acetamiprid 25 mg/L. Masa de hierro añadida: 6.022 mg. Volumen de peróxido añadida: 110 uL. Catecol añadido: 6.25 mg

La utilización de un pH más elevado en un agua salina provoca los cloruros de la sal mantengan el hierro activo y evita la formación de especies inactivas de hierro. Esto explicaría como casi todos los contaminantes se eliminan transcurridos 45 minutos a excepción del acetamiprid que se elimina en un 74%.

4.1.2.4 Tratamiento Fenton de una mezcla de contaminantes a pH 2.8 con adición de Catecol en agua salina

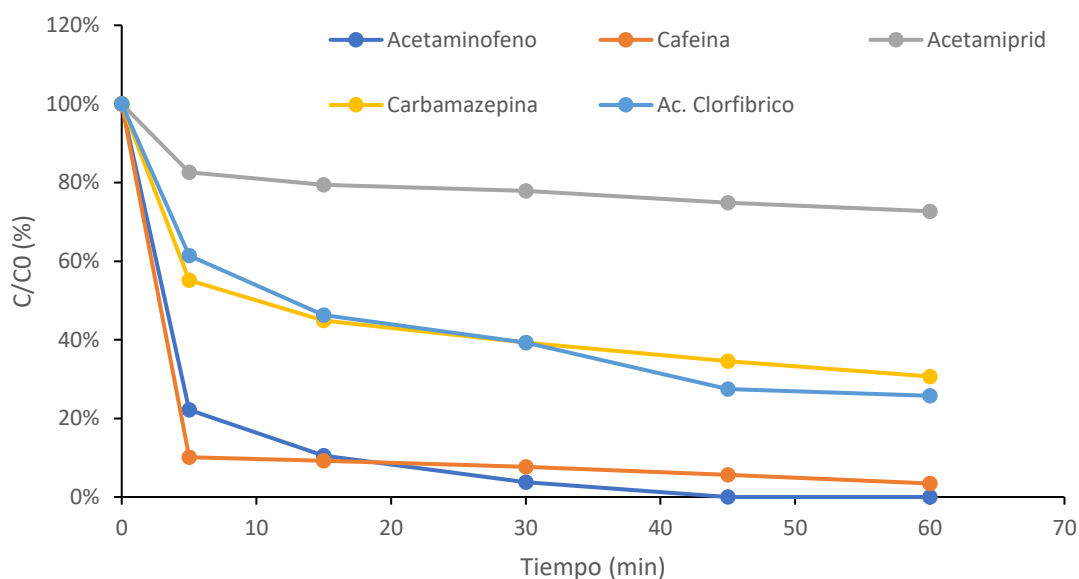


Figura 22. Concentración relativa (C/C_0) de los contaminantes estudiados en un proceso Fenton con catecol a pH 2.8 en agua salina. Concentración de contaminantes: Todos 5 mg/L, Acetamiprid 25 mg/L. Masa de hierro añadida: 6.022 mg. Volumen de peróxido añadida: 110 uL. Catecol añadido: 6.25 mg

Este último experimento, nos muestra que la adición de sal en el proceso, interrumpe la plena función del catecol ya que las curvas de degradación son más pequeñas comparadas al agua de red. Los compuestos que más se eliminan son el acetaminofeno y la cafeína, mientras que el que menor degradación sufre es el acetamiprid.

4.2 Comparativa de resultados y selección de experimentos

Una vez mostradas las curvas de degradación de todos los experimentos realizados, se procede a la selección de los experimentales que van a ser puestos para su escalado a un proceso industrial y evaluación económica para determinar la rentabilidad de los mismos.

Se han seleccionado 4 experimentos y son los siguientes:

- Fenton a pH 2.8 en agua de red
- Fenton a pH 5 en agua de red con catecol
- Fenton a pH 2.8 en agua salina
- Fenton a pH 5 en agua salina con catecol

Se vuelven a repetir estos experimentos, pero tomando más datos de tiempo y utilizando un volumen de 500 mL:

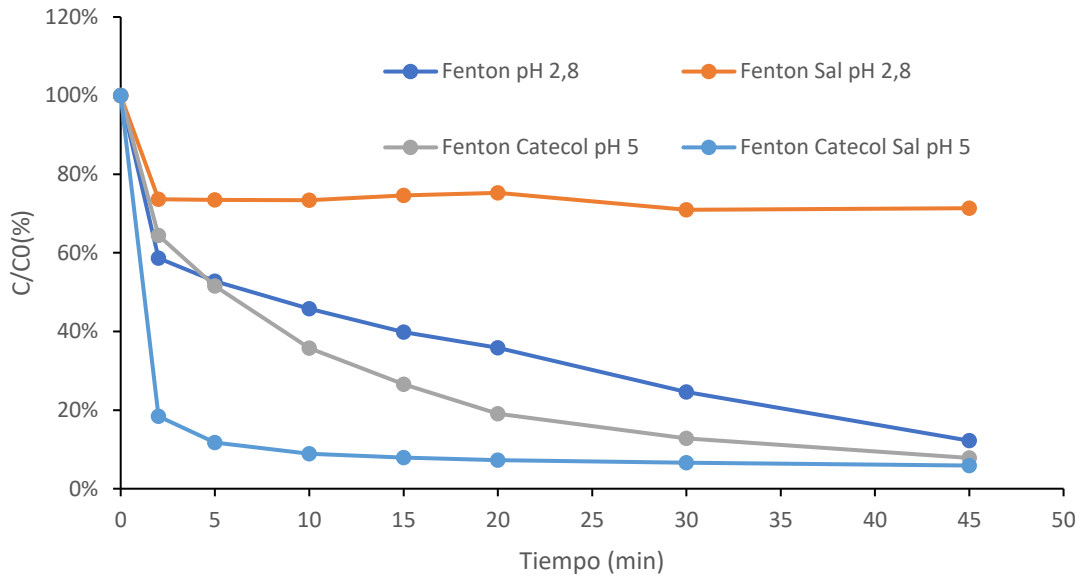


Figura 23. Concentración relativa global de los experimentos seleccionados para su estudio económico y escalado. Concentración de contaminantes: Todos 5 mg/L, Acetamiprid 25 mg/L. Masa de hierro añadida: 12.044 mg. Volumen de peróxido añadida: 220 uL

Con estos experimentos, se va a proceder a analizar la evolución del pH durante el experimento y su ajuste, tanto previo como posterior. También se analizará la concentración de hierro y peróxido de hidrógeno durante el experimento.

4.3 Estudio del pH de los experimentos seleccionados

Una vez seleccionados los experimentos que se les va a llevar a cabo los siguientes apartados. Se va a comentar el seguimiento del pH durante el proceso experimental, tanto el ajuste como la evolución durante el proceso y la adición de base para su neutralización al final.

4.3.1 Experimento Fenton a pH 2.8

Para este experimento, el pH era de 7.52. Por lo que se necesitó la adición de 13 mL de H₂SO₄ (0.1M) para ajustar el pH a 2.8. Durante el experimento la evolución de pH se resume en la siguiente tabla:

Durante el experimento la evolución de pH se resume en la siguiente tabla:

Control pH	
tiempo(min)	pH
0	2.8
10	3.5
20	3
30	2.8
45	3.2

Tabla 12. Control del pH para el experimento Fenton a pH 2.8

Como se puede observar, la variación del pH a lo largo del experimental se trató de, una primera fase donde subió sus niveles hasta casi 3.6, para luego descender casi a condiciones normales y volver a subir hasta estabilizarse en 3.2.

Finalmente se neutralizó el pH y para ello se necesitaron 12 mL de NaOH (0.1M) para llevar el pH a dichas condiciones.

4.3.2 Experimento Fenton con catecol a pH 5

Para este experimento, el pH era de 5.2. Por lo que se necesitó la adición de 9.25 mL de $\text{H}_2\text{SO}_4(0.1\text{M})$ para ajustar el pH a 5. Durante el experimento la evolución de pH se resume en la siguiente tabla:

Durante el experimento la evolución de pH se resume en la siguiente tabla:

Control pH	
tiempo(min)	pH
0	5
20	4
30	4.5
45	4

Tabla 13. Control del pH para el experimento Fenton con Catecol a pH 5

Finalmente se neutralizo el pH y para ello se necesitaron 4 mL de NaOH (0.1M) para llevar el pH a dichas condiciones.

4.3.3 Experimento Fenton en agua salina sal pH 2.8

Para este experimento, el pH era de 5.9. Por lo que se necesitó la adición de 3.5 mL de $\text{H}_2\text{SO}_4(0.1\text{M})$ para ajustar el pH a 2.8. Durante el experimento la evolución de pH se resume en la siguiente tabla:

Control pH	
tiempo(min)	pH
0	2.8
10	2.9
45	3.2

Tabla 14. Control del pH para el experimento Fenton a pH 2.8 en agua salina

Como se puede observar, el pH durante el experimento aumento, pero no de una manera tan significativa.

Finalmente se neutralizo el pH y para ello se necesitaron 6 mL de NaOH (0.1M) para llevar el pH a dichas condiciones.

4.3.4 Experimento Fenton en agua salina y catecol a pH 5

Para este experimento, el pH era de 5.2. Por lo que se necesitó la adición de 1.5 mL de H₂SO₄ (0.1M) para ajustar el pH a 5. Durante el experimento la evolución de pH se resume en la siguiente tabla:

Control pH	
tiempo(min)	pH
0	5.0
2	3.6
5	3.5
10	3.4
20	3.4
45	3.3

Tabla 15. Control del pH para el experimento Fenton con catecol a pH 5 en agua salina

Se produce una disminución brusca del pH durante el inicio del experimento donde llega a bajar más de 2 puntos en los primeros dos minutos para después estabilizarse sobre los 3.4.

Finalmente se neutralizo el pH y para ello se necesitaron 4.5 mL de NaOH (0.1M) para llevar el pH a dichas condiciones.

4.4 Estudio de la concentración de hierro

Con los experimentos seleccionados en esta sección, se va a determinar la concentración de Hierro disponible durante el experimento. Esta determinación es posible gracias al tampón acético-ortofenandromina y ácido ascórbico y su posterior análisis con el espectrofotómetro.

Para los cálculos de la transformación de los valores de absorbancia a datos de concentración en mg/L. Se ha utilizado una plantilla Excel donde mediante una recta de calibrado se han obtenido los datos de concentración de hierro.

4.4.1 Experimento Fenton a pH 2.8

Medida de la absorbancia de hierro		
tiempo(min)	Abs Fe	[Fe] (mg/L)
0	0.577	5.0
2	0.64	4.9
5	0.658	5.0
10	0.617	4.7
15	0.64	4.9
20	0.64	4.9
30	0.64	4.9
45	0.675	5.1

Tabla 16. Concentración de Hierro para el experimento Fenton a pH 2.8

Se puede observar que el hierro se mantiene prácticamente constante durante todo el proceso experimental.

4.4.2 Experimento Fenton con catecol a pH 5

Medida de la absorbancia de hierro		
tiempo(min)	Abs Fe	[Fe] (mg/L)
0	0.528	5.0
2	0.599	4.5
5	0.646	4.9
10	0.59	4.5
15	0.581	4.4
20	0.617	4.7
30	0.634	4.8
45	0.618	4.7

Tabla 17. Concentración de Hierro para el experimento Fenton con catecol a pH 5

Se puede observar que el hierro se mantiene prácticamente constante durante todo el proceso experimental.

4.4.3 Experimento Fenton en agua salina sal pH 2.8

Medida de la absorbancia de hierro		
tiempo(min)	Abs Fe	[Fe] (mg/L)
0	0.676	5.0
2	0.685	5.2
5	0.668	5.1
10	0.707	5.4
15	0.672	5.1
20	0.662	5.0
30	0.671	5.1
45	0.71	5.4

Tabla 18. Concentración de Hierro para el experimento Fenton a pH 2.8 en agua salina

Se puede observar que el hierro se mantiene prácticamente constante durante todo el proceso experimental.

4.4.4 Experimento Fenton en agua salina y catecol a pH 5

Medida de la absorbancia de hierro		
tiempo(min)	Abs Fe	[Fe] (mg/L)
0	0.624	5.0
2	0.661	5.0
5	0.646	4.9
10	0.654	5.0
15	0.688	5.2
20	0.626	4.8
30	0.654	5.0
45	0.639	4.9

Tabla 19. Concentración de Hierro para el experimento Fenton con catecol a pH 5 en agua salina

Se puede observar que el hierro se mantiene prácticamente constante durante todo el proceso experimental.

4.5 Estudio de la concentración de peróxido de hidrogeno

Con los experimentos seleccionados en esta sección, se va a determinar la concentración de peróxido de hidrogeno disponible durante el experimento. Esta determinación es posible gracias a la utilización del metavanadato de amonio.

Para los cálculos de la transformación de los valores de absorbancia a datos de concentración en mol/L. Se ha utilizado una plantilla Excel donde mediante una recta de calibrado se han obtenido los datos de concentración de peróxido.

4.5.1 Experimento Fenton a pH 2.8

H2O2 con metavanadato			
Vmuestra	tiempo(min)	Abs H2O2	[H2O2] (mol/L)
2	2	0.241	0.0040
2	5	0.205	0.0036
2	10	0.193	0.0034
2	15	0.175	0.0031
2	20	0.14	0.0025
2	30	0.11	0.0019
4	45	0.2	0.0018

Tabla 20. Concentración de peróxido de hidrógeno para el experimento Fenton a pH 2.8

En esta tabla se observa que la adición de peróxido de hidrógeno es suficiente para mantener la reacción activa de un proceso Fenton ya que, transcurridos los 45 minutos, la concentración de peróxido de hidrógeno disponible es de 0.0018 mol/L.

4.5.2 Experimento Fenton con catecol a pH 5

H2O2 con metavanadato			
Vmuestra	tiempo(min)	Abs H2O2	[H2O2] (mol/L)
2	2	0.187	0.0040
2	5	0.172	0.0030
4	10	0.275	0.0024
4	15	0.256	0.0023
4	20	0.243	0.0021
4	30	0.221	0.0020
4	45	0.197	0.0017

Tabla 21. Concentración de Peróxido de hidrógeno para el experimento Fenton con catecol a pH 5

En esta tabla se observa que la adicción de peróxido de hidrógeno es suficiente para mantener la reacción activa de un proceso Fenton ya que, transcurridos los 45 minutos, la concentración de peróxido de hidrógeno disponible es de 0.0017 mol/L. Resultado muy parejo al anterior ya que estamos hablando de la misma matriz acuosa.

4.5.3 Experimento Fenton en agua salina sal pH 2.8

H2O2 con metavanadato			
Vmuestra	tiempo(min)	Abs H2O2	[H2O2] (mol/L)
2	2	0.238	0.0040
2	5	0.23	0.0041
2	10	0.235	0.0042
2	15	0.232	0.0041
2	20	0.236	0.0042
2	30	0.233	0.0041
2	45	0.235	0.0042

Tabla 22. Concentración de Peróxido de hidrógeno para el experimento Fenton a pH 2.8 en agua salina

En esta tabla se puede comprobar lo explicado anteriormente, y es que la combinación de un pH ácido y la adicción de cloruros al medio (al ser un medio salino) provoca que el hierro se inactive y frene la descomposición del peróxido de hidrógeno y hace que la oxidación de los contaminantes sea ineficiente.

4.5.4 Experimento Fenton en agua salina y catecol a pH 5

H2O2 con metavanadato			
Vmuestra	tiempo(min)	Abs H2O2	[H2O2] (mol/L)
2	2	0.178	0.0040
2	5	0.169	0.0030
4	10	0.307	0.0027
4	15	0.3	0.0027
4	20	0.295	0.0026
4	30	0.29	0.0026
4	45	0.287	0.0025

Tabla 23. Concentración de Peróxido de hidrógeno para el experimento Fenton con catecol a pH 5 en agua salina

El medio salino y, por ende, la inclusión de cloruros al medio, reduce la interacción entre el hierro y el peróxido de hidrógeno y esto se hace visible en esta tabla. La diferencia con la tabla anterior es que, el aumento del pH favorece la reacción entre el hierro y el peróxido de hidrógeno y se utiliza en mayor proporción que el ejemplo de la misma matriz a un pH más ácido.

5. Dimensionado

Una vez estudiados los comportamientos a escala laboratorio, se han elegido los experimentos con una mejor eficacia en el tratamiento y con ello, se va a llevar a cabo el dimensionamiento de estos a escala industrial para posteriormente, y mediante un estudio económico, poder decidir sobre cuál de los seleccionados es el reactor más efectivo y económico de este estudio.

Para el dimensionado se va a utilizar como base una planta de la industria farmacéutica que procesa un caudal de agua contaminada de 100 m³/día. Para los cálculos de dimensionado se va a proponer un reactor continuo de tanque agitado con una eficacia del 80% en la eliminación de los contaminantes.

También, se va a realizar un diagrama de flujo del proceso y la especificación de los componentes industriales necesarios para nuestra planta industrial.

5.1 Cálculos

Lo primero de todo es determinar el volumen de los reactores. Para ello, y teniendo el caudal base de nuestra planta. Se va a utilizar las curvas de desaparición de los ejemplos seleccionados para indicar el tiempo de residencia de los reactores.

El tiempo de residencia del reactor será aquel en el que los contaminantes se hayan eliminado en un 80%. Se estima 80% para obtener una mayor precisión en la selección de datos y posteriores cálculos.

Los tiempos de residencia de los reactores son los siguientes:

Modelo	Tiempo residencia (min)
Fenton red pH2.8	36
Fenton sal pH 2.8	NO
Fenton red con catecol a pH 5	21,6
Fenton sal con catecol a pH 5	2.88

Tabla 24. Tiempos de residencia de los experimentos seleccionados

En esta tabla se descarta el escalado del experimento Fenton en agua salina a pH 2.8 ya que, los contaminantes no llegan a eliminarse en un 80% por lo que, este experimento se descarta al ser inviable.

Con los demás experimentos se va a proceder a calcular el volumen del reactor, tanto la altura como el diámetro, los volúmenes de ácido y bases necesarias para su ajuste y la cantidad de peróxido de hidrógeno y hierro necesaria para el funcionamiento de tratamiento a escala industrial:

5.1.1 Cálculos de un reactor para un tratamiento Fenton en agua de red a pH 2.8

Para los cálculos del Volumen del reactor se ha utilizado la siguiente ecuación:

$$V = \tau \cdot Q$$

El valor del caudal se toma como base una planta que trata 100 m³/día. Recalculando, esto nos da un valor de 0.0694 m³/min.

El valor de τ se obtiene de forma experimental en las curvas de degradación cuando el porcentaje de contaminantes llegue al 80%. En el caso de este experimento. El tiempo necesario es de 36 minutos por lo que operamos obtenemos:

$$V = 36 \text{ min} \cdot 0.0694 \frac{\text{m}^3}{\text{min}} = 2.5 \text{ m}^3 = 2500 \text{ L}$$

Una vez obtenido el volumen del reactor, es necesario determinar la altura y el diámetro de este para garantizar la geometría del reactor y así, se cumpla la cinética mediante el agitador.

Para ello se necesita determinar la relación entre la altura/diámetro del vaso de precipitados utilizado, cuyas medidas son:

- Altura = 120 mm
- Diámetro= 92 mm

Por lo que la relación será la siguiente:

$$\frac{H}{D} = \frac{120 \text{ mm}}{92 \text{ mm}} = 1.30$$

Una vez obtenida la relación y sabiendo que el reactor a utilizar es un reactor cilíndrico, relacionamos la relación H/D con la ecuación del volumen del reactor y despejamos los valores quedando así los resultados:

$$V = \pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2 \cdot H = \pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2 \cdot 1.304 \cdot D \rightarrow D = 1.300 \text{ m}$$

$$\frac{H}{D} = 1.304 \rightarrow H = 1.304 \cdot 1.346 = 1.750 \text{ m}$$

Por último, procedemos a escalar los valores de ácido y base necesarios para el reactor, así como el volumen de peróxido, la masa de hierro y la masa de catecol necesarias. Todo ello se resume en la siguiente tabla:

Material	Valor	Unidades
Ácido sulfúrico 0.1M	949000	L/año
Hidróxido de sodio 0.1M	876000	L/año
Peróxido de hidrógeno	16060	L/año
Sulfato de hierro (II) heptahidratado	439,61	Kg/año
Catecol	912,5	Kg/año

Tabla 25. Escalado de los reactivos necesarios para el reactor

5.1.2 Cálculos de un reactor para un tratamiento Fenton de red a pH 5 con catecol

Para los cálculos del Volumen del reactor se ha utilizado la siguiente ecuación:

$$V = \tau \cdot Q$$

El valor del caudal se toma como base una planta que trata 100 m³/día. Recalculando, esto nos da un valor de 0.0694 m³/min.

El valor de τ se obtiene de forma experimental en las curvas de degradación cuando el porcentaje de contaminantes llegue al 80%. En el caso de este experimento. El tiempo necesario es de 21.6 minutos por lo que operamos obtenemos:

$$V = 21.6 \text{ min} \cdot 0.0694 \frac{\text{m}^3}{\text{min}} = 1.5 \text{ m}^3 = 1500 \text{ L}$$

Una vez obtenido el volumen del reactor, es necesario determinar la altura y el diámetro de este para garantizar la geometría del reactor y así, se cumpla la cinética mediante el agitador.

Para ello se necesita determinar la relación entre la altura/diámetro del vaso de precipitados utilizado cuyas medidas son:

- Altura = 120 mm
- Diámetro= 92 mm

Por lo que la relación será la siguiente:

$$\frac{H}{D} = \frac{120 \text{ mm}}{92 \text{ mm}} = 1.30$$

Una vez obtenida la relación y sabiendo que el reactor a utilizar es un reactor cilíndrico, relacionamos la relación H/D con la ecuación del volumen del reactor y despejamos los valores quedando así los resultados:

$$V = \pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2 \cdot H = \pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2 \cdot 1.304 \cdot D \rightarrow D = 1.150 \text{ m}$$

$$\frac{H}{D} = 1.304 \rightarrow H = 1.304 \cdot 1.346 = 1.50 \text{ m}$$

Por último, procedemos a escalar los valores de ácido y base necesarios para el reactor, así como el volumen de peróxido, la masa de hierro y la masa de catecol necesarias. Todo ello se resume en la siguiente tabla:

Material	Valor	Unidades
Ácido sulfúrico 0.1M	675250	L/año
Hidróxido de sodio 0.1M	292000	L/año
Peróxido de hidrógeno	16060	L/año
Sulfato de hierro (II) heptahidratado	439,61	Kg/año
Catecol	912,5	Kg/año

Tabla 26. Escalado de los reactivos necesarios para el reactor

5.1.3 Cálculos de un reactor para un tratamiento Fenton en agua salina a pH 5 con catecol

Para los cálculos del Volumen del reactor se ha utilizado la siguiente ecuación:

$$V = \tau \cdot Q$$

El valor del caudal se toma como base una planta que trata 100 m³/día. Recalculando, esto nos da un valor de 0.0694 m³/min.

El valor de τ se obtiene de forma experimental en las curvas de degradación cuando el porcentaje de contaminantes llegue al 80%. En el caso de este experimento. El tiempo necesario es de 2.88 minutos por lo que operamos obtenemos:

$$V = 2.88 \text{ min} \cdot 0.0694 \frac{\text{m}^3}{\text{min}} = 0.2 \text{ m}^3 = 200 \text{ L}$$

Una vez obtenido el volumen del reactor, es necesario determinar la altura y el diámetro de este para garantizar la geometría del reactor y así, se cumpla la cinética mediante el agitador.

Para ello se necesita determinar la relación entre la altura/diámetro del vaso de precipitados utilizado cuyas medidas son:

- Altura = 120 mm
- Diámetro= 92 mm

Por lo que la relación será la siguiente:

$$\frac{H}{D} = \frac{120 \text{ mm}}{92 \text{ mm}} = 1.30$$

Una vez obtenida la relación y sabiendo que el reactor a utilizar es un reactor cilíndrico, relacionamos la relación H/D con la ecuación del volumen del reactor y despejamos los valores quedando así los resultados:

$$V = \pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2 \cdot H = \pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2 \cdot 1.304 \cdot D \rightarrow D = 0.6m$$

$$\frac{H}{D} = 1.304 \rightarrow H = 1.304 \cdot 0.506 = 0.66 \text{ m}$$

Por último, procedemos a escalar los valores de ácido y base necesarios para el reactor, así como el volumen de peróxido, la masa de hierro. Todo ello se resume en la siguiente tabla:

Material	Valor	Unidades
Ácido sulfúrico 0.1M	109500	L/año
Hidróxido de sodio 0.1M	328500	L/año
Peróxido de hidrógeno (33%)	16060	L/año
Sulfato de hierro (II) heptahidratado	439,61	Kg/año

Tabla 27. Escalado de los reactivos necesarios para el reactor

5.2 Diagrama de flujo y diseño

A continuación, se mostrará el diagrama de flujo correspondiente al funcionamiento de la planta a nivel industrial. En él se especificarán las corrientes de flujo del proceso junto con el equipo que será usado. También se darán detalles de los materiales y compuestos necesario para la instalación de la planta:

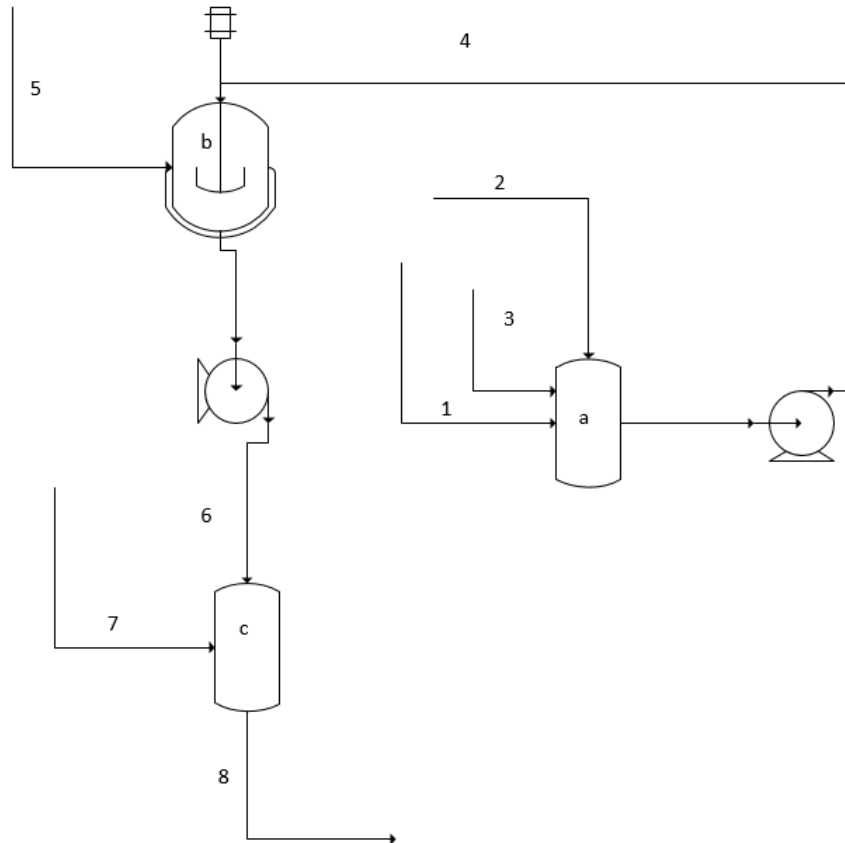


Figura 24. Diagrama de flujo del proceso

Corrientes:

1. Entrada del agua a tratar
2. Dispensador del hierro y catecol si fuera necesario
3. Sustancias reguladoras de pH
4. Bombeo del depósito al reactor
5. Entrada del peróxido de hidrogeno
6. Bombeo de salida del reactor al segundo depósito
7. Entrada de sustancias reguladoras de pH
8. Salida del agua de la planta

Componentes:

- A. Depósito de fibra de vidrio que recibirá el agua a tratar y su pretratamiento
- B. Reactor continuo de tanque agitado de fibra de vidrio
- C. Depósito de fibra de vidrio que se encargara de recibir el agua de la salida del reactor para su acondicionamiento para su salida.

Equipamiento adicional al diagrama:

- Reguladores de pH
- Tuberías de PVC
- Agitador metálico
- Bombas de impulsión

6. Estudio Económico

Una vez dimensionados los tres reactores, se puede realizar de una manera aproximada el coste que supondrá cada una de las plantas de tratamiento de aguas. Se va a estimar un coste por año y deben de tenerse en cuentas todos los elementos que componen la planta como los reactivos, el personal o el coste energético.

6.1 Gastos de inversión

Se define por gastos de inversión como la cantidad de dinero necesaria para poner en marcha la planta de tratamiento de aguas, en este caso, cada uno de los reactores con los distintos tipos de procesos. En este apartado se presentará todos los bienes y dinero necesario para la puesta en marcha teniendo presente el precio actual de mercado de cada uno de los elementos.

Por lo tanto, en este apartado se tendrán en cuenta los equipos y dispositivos necesarios para construir la planta. Para los tres casos, hay una serie de equipos comunes, como son los reguladores de pH y las bombas impulsoras de fluido y las tuberías de canalización. El equipo distinto para cada uno de los casos consistirá en los reactores con los distintos tamaños para cada tipo de experimento, el agitador industrial y los depósitos de almacenamiento de pre y post tratamiento.

Se comienza presupuestando los reguladores de pH. Se han seleccionado tres reguladores Zodiac W500708, el cual es capaz de añadir ácido o base para mantener el pH elegido.

Se estima un gasto de 100 metros de tubería por caso. Las tuberías serán de PVC ya que es un material resistente a los tratamientos que se van a llevar a cabo y se trata de un material económico. Las tuberías tienen unas medidas de 15x20 mm y su código es PVT00007.

Con los reguladores ya seleccionados, se va a comentar el equipamiento distinto a cada caso:

Para el primer experimento, es decir, el proceso Fenton a pH 2.8 se ha buscado un reactor cilíndrico y opaco para asegurar la efectividad del tratamiento. Las dimensiones del depósito son 1400 mm de altura por 1600 mm de diámetro y tiene una capacidad de 2500L. El material del que está fabricado es de fibra de vidrio, un material inerte ante procesos redox.

En cuanto a los depósitos, los modelos estimados son comunes a depósitos puestos para el almacenaje de aceite o vino. En este caso se ha seleccionado dos depósitos de acero inoxidable, resistente a tratamientos Fenton y a contacto a ácidos o base de los tratamientos previos y posteriores. La capacidad de los depósitos es de 3000L. El primero, cuenta con una salida de fluido por la parte inferior y con una boca superior para la introducción manual de hierro y catecol si fuese necesario. El segundo depósito cuenta con otra salida inferior de líquido y en la parte superior se encuentra abierto para la caída del líquido proveniente del reactor, aunque también cuenta con una tapa a fabricada a medida para taparlo en casos de parones de operación o de limpieza puntuales. Las medidas de los depósitos son de 1600 mm de diámetro y 2300 mm de altura.

El agitador seleccionado es el ADOBLE FLUJO. Se trata de un agitador de tipo axial de acero inoxidable con capacidad de homogeneización, mezcla e intercambio térmico. Soporta un alto caudal de bombeo y trabaja con viscosidades bajas como es el caso del agua. Por último, destacar que trabaja a una velocidad tangencial de 8 m/s y sus dimensiones se adaptan al diámetro del reactor seleccionado

Para el segundo experimento, es decir el proceso Fenton con catecol a pH 5 se ha buscado un reactor cilíndrico y opaco para asegurar la efectividad del tratamiento. Las dimensiones del depósito son 1400 mm de altura por 1300 mm de diámetro y tiene una capacidad de 1500L. El material del que está fabricado es de fibra de vidrio, un material inerte ante procesos redox.

En cuanto a los depósitos, los modelos estimados son comunes a depósitos puestos para el almacenaje de aceite o vino. En este caso se ha seleccionado dos depósitos de acero inoxidable, resistente a tratamientos de Fenton y a contacto a ácidos o base de los tratamientos previos y posteriores. La capacidad de los depósitos es de 2000L. El primero, cuenta con una salida de fluido por la parte inferior y con una boca superior para la introducción manual de hierro y catecol si fuese necesario. El segundo depósito cuenta con otra salida inferior de líquido y en la parte superior se encuentra abierto para la caída del líquido proveniente del reactor, aunque también cuenta con una tapa a fabricada a medida para taparlo en casos de parones de operación o de limpieza puntuales. Las medidas de los depósitos son de 1100 mm de diámetro y 2000 mm de altura.

El agitador seleccionado es el ÁNCORA HELECOIDAL. Se trata de un agitador de tipo axial de acero inoxidable con capacidad de homogeneización, mezcla e intercambio térmico. Soporta un alto caudal de bombeo y trabaja con viscosidades bajas como es el caso del agua. Por último, destacar que trabaja a una velocidad tangencial de 8 m/s y sus dimensiones se adapta al reactor seleccionado.

Para el último experimento, es decir el proceso Fenton con catecol a pH 5 en agua salina se ha buscado un reactor cilíndrico y opaco para asegurar la efectividad del tratamiento. Las dimensiones del depósito son 1000 mm de altura por 600 mm de diámetro y tiene una capacidad de 200L. El material del que está fabricado es de fibra de vidrio, un material inerte ante procesos redox.

En cuanto a los depósitos, los modelos estimados son comunes a depósitos puestos para el almacenaje de aceite o vino. En este caso se ha seleccionado dos depósitos de acero inoxidable, resistente a tratamientos de Fenton y a contacto a ácidos o base de los tratamientos previos y posteriores. La capacidad de los depósitos es de 400L. El primero, cuenta con una salida de fluido por la parte inferior y con una boca superior para la introducción manual de hierro y catecol si fuese necesario. El segundo depósito cuenta con otra salida inferior de líquido y en la parte superior se encuentra abierto para la caída del líquido proveniente del reactor, aunque también cuenta con una tapa a fabricada a medida para taparlo en casos de parones de operación o de limpieza puntuales. Las medidas de los depósitos son de 680 mm de diámetro y 1200 mm de altura.

El agitador seleccionado es el ALABNET AXIAL. Se trata de un agitador de tipo axial de acero inoxidable con capacidad de homogeneización, mezcla e intercambio térmico. Soporta un alto caudal de bombeo y trabaja con viscosidades bajas como es el caso del agua. Por último, destacar que trabaja a una velocidad tangencial de 8 m/s y sus dimensiones se adapta al reactor seleccionado

Una vez conocidas las longitudes del depósito y de los reactores, se procede a seleccionar la bomba. Se sabe que entre el reactor y el depósito de dejará una distancia de separación para que la caída del líquido produzca la mezcla de este en el depósito, de aproximadamente 30-40cm y la salida del depósito esta por en la parte baja del depósito. De este modo, se obtiene que la bomba deberá ser capaz de ofrecer el caudal obtenido de 1,15 L/s a una altura en torno a 1.6 metros. Observando distintos catálogos, El modelo CPM 158 de AGP bombas. Esta es capaz de ofrecer un caudal de hasta 1,75 L/s a 21 metros de altura y presenta una potencia de 0,74 KW. Así es como se obtienen las bombas con el margen de seguridad ofrecido.

En la siguiente tabla se va a recoger la inversión común a los distintos presupuestos:

Equipo	Cantidad	Precio (€)
Regulador de pH	3	1000
Bomba de Impulsión	2	252.18
Tuberías PVC	100 metros	185
TOTAL	X	1435.18

Tabla 28. Equipo común para el montaje junto a su precio

En la siguiente tabla se resumirán la inversión inicial de cada caso:

Equipo	CASO 1	CASO 2	CASO 3
Gastos Comunes	1435.18	1435.18	1435.18
Reactor	954	489.5	313.5
Depósitos	1028.5	785	428
Agitador industrial	700	600	450
Total (€)	4117.68	3309.68	2626.68

Tabla 29. Gastos de Inversión

6.2 Gastos de explotación

Los gastos de explotación son aquellos gastos que se realizan para mantener la planta en funcionamiento. En este apartado se van a presentar valores aproximados ya que, para conocerlos con exactitud, se deberían calcular con el reactor en funcionamiento.

6.2.1 Gastos Fijos

Los costes fijos hacen referencia a los costes independientes a la producción, siendo constantes durante un gran periodo de tiempo y deben ser abonados periódicamente.

6.2.1.1 Gastos de personal

Se van a mostrar los gastos en relación al personal contratado para el correcto funcionamiento de la planta. Solo se tienen en cuenta los gastos derivados al tiempo que el personal se encuentra trabajando, así que, el resto de horas serán utilizadas en otra zona o un trabajo no contabilizado.

La tarea del personal consistirá en introducir el hierro y el catecol cuando fuese necesario, y llevar a cabo las revisiones y comprobaciones que garanticen el funcionamiento y seguridad de la planta. Un ejemplo podría ser la de controlar la cantidad de peróxido de hidrógeno disponible para que el reactor trabaje de forma eficiente.

Teniendo en cuenta todo eso, y sabiendo que se trata de un proceso continuo, es decir, las 24 horas al día. Solo va a ser necesaria la presencia de un operario y un ingeniero químico. El tiempo contabilizado del personal se ha estimado en un 5% al día para el ingeniero y el 10% del operario, quedando así en 1 hora y 20 minutos para el ingeniero y 2 horas y 40 minutos para el operario.

Observando el Boletín del Estado (BOE) publicado el 23 de enero de 2020 por el ministerio de trabajo y economía social, número 20 en la sección III página 6885, se pueden encontrar los salarios establecidos. En el caso de un técnico de laboratorio, su salario base consta de 16.440€ anuales al trabajar 8 horas diarias. Para el ingeniero químico, su salario base es de 28.250€. Estos valores representan el salario bruto del empleado, no obstante, además de esto la empresa

deberá hacer frente al coste de la seguridad social. En este caso, la empresa se debe de hacer cargo de cuatro pagos adicionales al salario base, los cuales se mostrarán a continuación junto con su valor:

Pago	Valor
Contingencias comunes	23.6% del salario base
Tipo general de desempleo para contrato indefinido	5.5% del salario base
Fondo de garantía salarial	0.2% del salario base
Formación profesional	0.7% del salario base

Tabla 30. Pagos adicionales al salario base

Finalmente se establecerá el coste del personal teniendo en cuenta los pagos respectivos a la seguridad social y con los tiempos de trabajo de cada empleado. Se resume en la siguiente tabla:

Concepto	Coste personal del operario por 8 horas (€/año)	Coste personal del operario por 2 horas 40 minutos(€/año)	Coste personal del Ingeniero Químico por 8 (€/año)	Coste personal del Ingeniero Químico por 1 horas 20 minutos (€/año)
Salario Base	16440	5718.26	28.250	4913.04
Contingencias comunes	3880	1349.51	6667	1160
Tipo general de desempleo	904	314.50	1553.75	245.65
FOGASA	33	11.44	56.5	9.82
Formación profesional	115	40.027	197.75	34.39
TOTAL	21371.84	7433.74	36725	6362.9

Tabla 31. Salarios que aporta la empresa a sus empleados

Se establece un coste de personal (P) de **13796.64 (€/año)**

6.2.1.2 Gastos de amortización

Para el cálculo de los costes de amortización, es necesario determinar la vida útil de nuestra planta. Se establece un plazo de 10 años, por lo tanto, los gastos de amortización se calculan con la siguiente fórmula:

$$A = \frac{I}{U}$$

Siendo:

I= Inversión inicial (€)

U= tiempo de vida útil (años)

Los gastos de amortización se resumen en la siguiente tabla:

CASO	GASTO DE INVERSIÓN (€/año)
1	411.77
2	330.97
3	262.67

Tabla 32. Gasto de Amortización

6.2.1.3 Gastos de mantenimiento

Los gastos incurridos por la empresa debido a servicios externos y trabajos internos necesarios para el correcto funcionamiento de la planta son los gastos de mantenimiento (M). Estos gastos son imprescindibles para garantizar el perfecto estado de los equipos, la seguridad de la planta y evitar costes mayores a causa de averías por falta de mantenimiento etc.

No se va a tener en cuenta los gastos a causa de errores de fabricación de los equipos ya que, estos gastos serán costeados a cargo de la garantía de los proveedores.

Los gastos de mantenimiento se estiman como el 5% de los Gastos de Inversión anualmente. Los gastos de mantenimiento son los siguientes:

CASOS	Gastos de Mantenimiento (€/año)
1	205.88
2	165.48
3	131.33

Tabla 33. Coste de mantenimiento

6.2.2 Gastos variables

Los gastos de tipo variable, cambian a lo largo del tiempo y de manera proporcional al agua residual tratada en cada caso. Esto quiere decir que, a mayor de agua tratada, mayores gastos variables se obtendrán.

6.2.2.1 Gastos Energético

El coste energético hace referencia a los costes derivado del consumo de energía de la planta para poder llevar a cabo el tratamiento. Para cuantificar estos gastos, se necesita conocer la potencia total de la planta, el coste de esta, el tiempo de uso y el volumen que trata. Con los datos anteriores se puede calcular el gasto energético con la siguiente fórmula:

$$E = \frac{C_W \cdot W \cdot D \cdot t_D}{V}$$

Donde:

E = gasto energético (€/m³)

C_W = coste de la potencia (€/kW·h)

W = Potencia de la planta (kW)

D = días trabajados al año (días/año)

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

Para obtener el coste de la potencia (C_W) se ha consultado el precio a la Empresa Nacional de Electricidad Sociedad Anónima (ENDESA) mediante sus tarifas de luz. El precio es de 0.2605 (€/kW·h). En cuanto a la potencia de la planta solo se va a considerar los gastos energéticos de las bombas instaladas y de los agitadores industriales ya que las potencias de los reguladores de pH se consideran despreciable.

La potencia de las bombas 0.74*2= 1.48 kW. Para los agitadores, para el primer caso la potencia es de 2.2 kW, para el segundo, 1.5 kW y para el último caso 0.37 kW

El tiempo diario será de 24 horas al día y el volumen a tratar al año es de 36500 m³. Los costes energéticos se resumen en la siguiente tabla:

CASOS	Coste energético (E) (€/m ³)
1	0.23
2	0.18
3	0.11

Tabla 34. Coste de energía

6.2.2.2 Gastos de material

En los costes de material se resumen aquellos gastos derivados de la obtención de materiales y reactivos necesarios para el correcto tratamiento de la planta. Para ello, se deben tener en cuenta las condiciones previas y posteriores al tratamiento, así como las condiciones de operación del reactor. También, debe apreciarse el volumen a tratar, como las diferentes condiciones de operación que se proponen.

Los materiales necesarios para el correcto funcionamiento de la planta son:

- Ácido sulfúrico e Hidróxido de sodio
- Peróxido de hidrógeno
- Catecol (si fuese necesario)
- Sulfato de hierro (II) heptahidratado

En el caso de los productos químicos, se han observado los productos a disposición del mercado del grupo Vadequímica. En este aparecen los productos químicos a nivel industrial necesarios para la calibración del pH. En el caso del H₂SO₄ será usado para reducir el agua a tratar a pH requerido y, durante el proceso, mantenerla en este valor ya que aumenta a medida que se produce la reacción redox. En la página de compra se muestran diferentes concentraciones a disposición. La elegida en este caso va a ser al 50%, que es la más alta posible, para de este modo reducir el volumen de ácido comercial a echar en el depósito.

Por otra parte, se necesita el uso de sosa cáustica para volver a pH 7 el agua tratada después del tratamiento. De este modo se encontrará en su valor normal de. En este caso, se puede adquirir sosa líquida en cantidad de 25 L al 50% de riqueza.

El peróxido de hidrogeno, imprescindible para la reacción Fenton, se puede adquirir al 33% de pureza, es decir, como la utilizada por el proceso experimental en tamaño de 5L.

A continuación, se va a establecer un resumen de los materiales necesarios, sus cantidades y sus precios en función del caso a tratar:

Caso 1

Material	Cantidad por unidad de venta	Precio (€/unidad)	Cantidad para tratar 1 m ³ de agua	Precio (€/m ³)
Sulfato de hierro (II) heptahidratado	25 kg	17.50	2.41 g	0.002
Ácido sulfúrico (50%)	25L	27	6.5L	7.02
Hidróxido de sodio (50%)	25L	53	6.0L	12.72
Peróxido de hidrógeno	5L	40	0.088L	0.7

Tabla 35. Cantidades y precios de los productos necesarios para tratar el agua residual en el caso 1

Caso 2

Material	Cantidad por unidad de venta	Precio (€/unidad)	Cantidad para tratar 1 m ³ de agua	Precio (€/m ³)
Sulfato de hierro (II) heptahidratado	25 kg	17.50	2.41 g	0.002
Ácido sulfúrico (50%)	25L	27	2.27L	2.45
Hidróxido de sodio (50%)	25L	53	1.2L	2.54
Peróxido de hidrógeno	5L	40	0.088L	0.7
Catecol	80 g	25	5 g	1.56

Tabla 36. Cantidades y precios de los productos necesarios para tratar el agua residual en el caso 2

Caso 3

Material	Cantidad por unidad de venta	Precio (€/unidad)	Cantidad para tratar 1m ³ de agua	Precio (€/m ³)
Sulfato de hierro (II) heptahidratado	25 kg	17.50	21.4 g	0.002
Ácido sulfúrico (50%)	25L	27	0.6L	0.65
Hidróxido de sodio (50%)	25L	53	1.8L	3.81
Peróxido de hidrógeno	5L	40	0.088 L	0.7
Catecol	80 g	25	5 g	1.56

Tabla 37. Cantidades y precios de los productos necesarios para tratar el agua residual en el caso 3

Finalmente, se suman todos los gastos y se resumen los gastos de material por caso experimental en la siguiente tabla:

CASOS	Coste Material (PQ) (€/m ³)
1	20.44
2	7.25
3	6.72

Tabla 38. Coste Materiales

6.3 Gastos totales

Para la obtención de los costes totales, se deben sumar todos los costes calculados previamente:

$$GT = P + A + M + E + PQ$$

Para ello, se debe calcular en un valor de €/año por lo que los valores con el formato de (€/m³) deben calcularse por el volumen anual a tratar en la planta, es decir, 36500 m³.

Se establece una tabla resumen con los costes por caso y los costes totales.

CASO	1	2	3
Coste del personal (€/año)	13796.64	13796.64	13796.64
Coste de amortización (€/año)	411.78	330.90	262.66
Coste de mantenimiento (€/año)	205.88	165.48	131.33
Coste energético (€/año)	8395	6570	4015
Coste de material (€/año)	746060	264625	245280
GASTOS TOTALES (€/año)	974153.00	285488.02	263485.63

Tabla 39. Costes Totales en €/año

Para tener una idea más concreta del valor total por metro cubico, en la siguiente tabla se calcularán los costes totales en unidades de (€/m³)

CASOS	Costes Totales (€/m³)
1	26.68
2	7.82
3	7.21

Tabla 40. Costes Totales en (€/m³)

Ante los resultados, se determina que el proceso más económico sería el realizado por un tratamiento Fenton en agua salina a pH 5 con adicción de catecol. El proceso consistiría en un reactor continuo de tanque agitado de 200L con dos depósitos de acero inoxidable de 400L para la realización de los tratamientos. Este proceso es el que menor costes genera, ya desde su inversión al ser de menor tamaño como de los reactivos necesarios para llevar a cabo el tratamiento, obteniéndose así un valor de 7.21 (€/m³).

Para le realización de los procesos Fenton en agua de red, el tratamiento más económico es el tratamiento Fenton a pH 5 con un valor de 7.82 (€/m³).

Se trata un valor costoso comparado a otras plantas de tratamiento de agua, ya que se estiman unos costes alrededor de 2.68 (€/m³).

7. Conclusiones

A partir de los resultados experimentales a escala de laboratorio y el diseño y evaluación económica del proceso, se han llegado a las siguientes conclusiones:

- El proceso Fenton es capaz de eliminar el 80% de la mezcla de contaminantes en un tiempo entre 2-45 minutos. Para agua de red los mejores resultados se consiguieron a pH 2.8 con un tiempo de tratamiento de 36 minutos y para agua salina a pH 5 con presencia en catecol (2 minutos de tiempo de tratamiento).
- El tratamiento Fenton en agua salina a pH 2.8 requiere se ve afectado por la presencia de cloruros que desactivan el papel del hierro como catalizador, disminuyendo el consumo de peróxido.
- La introducción del catecol favorece la eliminación de los contaminantes en todas las matrices acuosas utilizadas ya que evita la inactivación del hierro.
- Se ha diseñado un reactor para cada escenario, Los reactores serán de tipo continuo en tanque agitado, siendo el de 200L para un tratamiento Fenton a pH 2.8 en agua de red, 1500L para un tratamiento Fenton a pH 5 en agua de red en presencia de catecol y 2500L para un tratamiento Fenton a pH 5 en agua salina en presencia de catecol.
- Desde el punto de vista económico, para el agua de red, el tratamiento Fenton a pH 5 con presencia de catecol es el más económico con un coste de 7.82 (€/m³). Para agua salina, el tratamiento Fenton a pH 5 en presencia de catecol tiene un coste de 7.21 (€/m³).
- Aunque el uso del catecol en tratamiento de aguas no se justifica por su elevada toxicidad, se demuestra que la utilización de complejantes puede ser interesante para el tratamiento de aguas altamente salinas como el agua de mar.

8. Bibliografía

1. https://www.researchgate.net/publication/341172610_Los_contaminantes_emergentes_de_las_aguas_residuales_de_la_industria_farmaceutica_y_su_tratamiento_por_medio_de_la_ozonizacion
2. Orozco, C., Pérez, A., Contaminación ambiental: una visión desde la química (2004) 201-202.
3. https://www.ovtt.org/wp-content/uploads/2021/10/Informe-VT4-2019_Tratamiento-aguas-residuales-farma.pdf
4. <https://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-2011-1139>
5. <file:///C:/Users/Pablo/Downloads/Dialnet-EfectosToxicosDelParacetamolEnLaSaludHumanaYElAmbi-6285712.pdf>
6. Arques, A., Amat, A.M., Gonállez, M.C., Mártire, D.O., Procesos químicos y fotoquímicos ambientalmente benignos para la degradación de efluentes acuosos industriales, Vol-I (2009) 23-24
7. <http://www2.inecc.gob.mx/sistemas/plaguicidas/pdf/acetamiprid.pdf>
8. Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (ATSDR). 1999. Reseña Toxicológica de los Clorofenoles (en inglés). Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU., Servicio de Salud Pública.
9. http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1561-30032009000200008
10. <https://www.lfatabletpresses.com/es/articles/contamination-causes-prevention-pharmaceutical-industry>
11. https://www.alcoi.org/export/sites/default/es/areas/igs/noticias/noticias/descargas/11-Mostra_30-11-2021.pdf
12. https://vakkimsa.com/productos/agitadores/helices/?gclid=Cj0KCQjwn4qWBhCvARIsAFNAMigIn5cLrJ_30Ev1InzjbRFX-JnAKHlJy_hxwFkT_xuUX6J1esenVlcaAv-TEALw_wcB
13. AGP bombas, catálogo (2015) 27
14. Ministerio de trabajo y economía social, Boletín Oficial del Estado. Núm. 20 Sec. III. Pág 6885.
15. https://www.vadequimica.com/sulfato-ferroso-7-hidrato-25kg.html?gclid=CjwKCAjww0-WBhAMEiwAV4dybcTzT82s-LYTFm_HF69OTDrclXuehkrNCSLtk2PyN4yi9HsZAWx9RhoCLMQAvD_BwE

16. <https://www.vadequimica.com/agua-oxigenada-5-litros.html>
17. <https://www.tiendainvia.com/es/dep%C3%B3sitos-de-fibra-de-vidrio-cerrados-con-fondo-plano.html>
18. https://aquaenergy.es/producto/deposito-cilindrico-3000-litros/?gclid=Cj0KQCQjwn4qWBhCvARIsAFNAMih4Zg0J9PnXBP-frntTKXgNUXqi2B0 - ErOoiaOEhhJy7Bd8veOP8aAtCBEALw_wcB.
19. <https://www.comercialrellan.com/cubas-de-cierre-herm%C3%A9tico/213-cuba-3000-litros-de-cierre-herm%C3%A9tico-con-puerta-lateral.html>
20. <https://comparadorluz.com/oficina/endesa/alcoy>
21. <https://factorialhr.es/blog/coste-empresa-trabajador/>

