



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Politécnica Superior de Alcoy

Diseño de un reactor solar para el tratamiento de aguas de piscifactorías por medio de un proceso foto-Fenton con luz solar

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería Química

AUTOR/A: Tormo Moreno, Artzeiz

Tutor/a: Arques Sanz, Antonio

CURSO ACADÉMICO: 2021/2022

Resumen:

Este trabajo de fin de grado busca comprobar si un proceso basado en la reacción de Fenton expuesto a la radiación solar es capaz de tratar los efluentes de piscifactorías y comparar su efectividad con otros procesos de oxidación avanzada, estos compuestos, las fluoroquinolonas están categorizados como contaminantes emergentes, si este tipo de tratamiento es efectivo se podría trasladar a moléculas similares y sistemas con contaminación similar como plantas de depuración de aguas residuales, para comprobar la efectividad del sistema se realizaran diferentes ensayos para descubrir el comportamiento del sistema, variaremos el pH, introduciremos sustancias húmicas para discernir su efecto en la reacción y calcularemos la viabilidad económica del sistema para su posible escalado industrial.

Palabras clave: tratamiento de aguas; piscifactorías; luz solar; antibióticos; reacción de Fenton.

Abstract :

This project wants to design a process which is capable to degrade contaminants in water treatment plants, the process utilizes a Fenton like process exposed to solar light, the contaminants used in the trials are known as fluoroquinolones which are a group of antibiotics commonly used in fish farms. The system will be tested in different types of water and the amount of chemical products and solar radiation necessary for the treatment to work will be measured, the operating cost will be calculated after designing a process in a bigger scale.

Keywords: Water treatment; fish farms, sunlight; antibiotics; Fenton-like process.

0. Índice:	2
0.1. Índice de Figuras	4
0.2. Índice de Tablas	5
0.3. Índice de abreviaturas	7
1.0 Introducción	8
1.1. Conceptos teóricos.	13
1.2. Reacción SPF fundamentos químicos de la reacción	19
1.3. Substancias Húmicas	22
1.4. Fluoroquinolonas	24
2.0 Objetivos	27
2.1 Objetivo principal	27
2.2 Objetivos específicos	27
2.3. Objetivos de desarrollo sostenible, (ODS).....	27
2.3.1. ODS 6. Garantizar la disponibilidad de agua y su gestión sostenible y saneamiento para todos	
2.3.2. ODS 7. Garantizar el acceso a una energía asequible, segura, sostenible y moderna para todos	
2.3.3. ODS 14 Conservar y utilizar en forma sostenible los océanos, los mares y los recursos marinos para el desarrollo sostenible	
3.0 Parte experimental	29
3.1. Características de la planta piloto	31
3.2. Diagrama general de los experimentos	33

4.0 Resultados	37
5.0. Escalado	46
5.1. Escalado de la planta	46
5.2. Gasto de amortización y de equipo	49
5.3. Gasto energético	53
5.4. Coste de uso de productos químicos	54
5.5. Gasto de personal	57
5.6. Resumen agrupado de costes	58
5.7 Comparativa de costes según experimentos	60
6.0 Conclusiones	62
7.0 Bibliografía	63

Índice de Figuras:

Definición	N.º	Pág.
Media de coste del metro cubico por vivienda en países de la UE.	1	9
Muertes catalogadas con relación directa o indirecta a microorganismos con resistencia a los antibióticos.	2	10
Estructura molecular de antibióticos conocidos como las fluoroquinolonas.	3	11
Mecanismo típico de reacción de un proceso AOP basado en radical $\cdot\text{OH}$.	4	15
Estructura molecular del ácido húmico.	5	22
Disposición espacial de un quelante a un átomo metálico.	6	23
Esquema de contaminación ambiental de las FQN.	7	26
Planta piloto utilizada en todos los experimentos.	8	31
Esquema de funcionamiento de un reactor de recolección parabólica,	9	33
Experimento SPF, matriz MQ	10	39
Experimento SPF+ HS, matriz MQ	11	40
Experimento SPF matriz EDAR	12	42
Experimento SPF+HS, matriz EDAR.	13	43
Porcentajes de eliminación según experimento.	14	44

Cantidades volumétricas en mL de H ₂ SO ₄ 1N para los resultados expuestos.	15	45
Bomba hidráulica biturbina BTC 1HP fuente: electrobombas.es	16	50
Plano de la planta escalada.	17	52
Comparativa de costes de ambas plantas escaladas por año, MQ+HS y EDAR.	18	60

Índice de Tablas:

Definición	N.º	Pág.
Experimentos realizados	1	35
Relaciones de concentraciones y t_{30w} representados en la figura 10.	2	38
Relaciones de concentraciones y t_{30w} representados en la figura 11.	3	40
Relaciones de concentraciones y t_{30w} representados en la figura 12.	4	41
Relaciones de concentraciones y t_{30w} representados en la figura 13.	5	43
Escalado energético por L a tratar para el experimento MQ+HS	6	48
Escalado energético por L a tratar para el experimento EDAR	7	48
Resumen de costes desglosados por cada producto químico. (MQ+HS)	8	55-56
Resumen de costes desglosados por cada producto químico (EDAR).	9	57
Tabla retributiva anual según conjunto de actividades anexo II. Fuente: BOE-A-2019-7414.	10	58

Coste de personal.	11	58
Resumen de costes para el escalado de la planta MQ+HS	12	59
Resumen de costes para el escalado de la planta EDAR.	13	60

Índice de abreviaturas:

Definición	Abreviatura.
Que es una molécula de estructura similar o pertenece al grupo de las Fluoroquinolonas	FQN
Reacción fenton con luz solar del inglés: Solar Photo Fenton.	SPF
Enrofloxacin.	ENR
Ciprofloxacina	CIP
Ofloxacin	OFL
Flumequina	FLU
Ácido oxonílico	OA
Estación depuradora de aguas residuales: EDAR.	EDAR
Sustancias húmicas de sus siglas en inglés: Humic Substances.	HS
Proceso de oxidación avanzada del inglés Advanced Oxidative Process.	AOP
Contaminantes emergentes.	CE
Demanda química de oxígeno, del Inglés: Chemical Oxygen Demand.	COD
Carbono orgánico total, del Inglés Total Organic Carbon.	TOC
Experimento realizado en matriz de agua ultrapura obtenida con un sistema Millipore Milli-Q lab water system.	MQ

1.0. Introducción:

No existe industria ni población urbana que no necesite de la utilización de recursos hídricos para su correcto funcionamiento, en España consumimos en torno a siete mil millones de euros en gasto hídrico, (federación europea de servicio de aguas nacionales, 2017). España y por lo tanto los españoles consumimos más que nuestros países vecinos. Este consumo está centrado en industrias relacionadas en gran medida con la producción y distribución de bienes agroalimentarios, granjas y piscifactorías principalmente. Por desgracia el uso de estos recursos no es siempre ejemplar. Véase el caso del mar menor :” *La crisis ambiental del Mar Menor se ha gestado durante 40 años y está comportando el deterioro de ecosistemas esenciales y el problema de fondo sigue siendo la fuerte contaminación por los vertidos agrícolas, ganaderos y urbanos.*”(Instituto Español de Oceanografía, 2022.)

A pesar de este uso extensivo, la situación española frente a sus recursos hídricos no es favorable, dependemos en gran medida de ellos pero no somos un país que pueda utilizarlos a la ligera. Esta situación implica que una vez utilizados, estos recursos deben ser recolectados, tratados y reutilizados, normalmente estos efluentes contaminados son recolectados y llevados a estaciones depuradoras de aguas residuales. EDAR en adelante, en estas industrias especializadas en eliminación y/o recolección de desechos. Se tratan estos efluentes y se hacen utilizables de nuevo. Aunque la aparición de nuevos contaminantes o las carencias de los tratamientos habituales pueden hacer que en un futuro los tratamientos que utilizamos a día de hoy tengan que ser remplazados completamente por sistemas más seguros y eficaces.

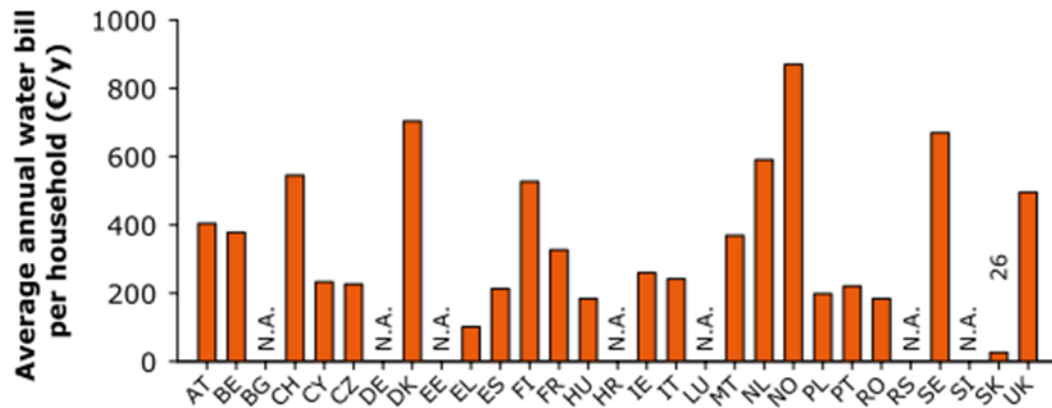


Figura 1. Media de coste del metro cubico por vivienda en países de la UE. (Federación europea de servicios de agua nacionales, 2017).

Para tener una visión amplia del uso y coste del agua ya no solo para las industrias si no para el ciudadano medio podemos observar la Figura 1, y teniendo en cuenta que para muchas personas en todo el mundo no tienen el derecho para disponer de agua potable. Tenemos que hacer un uso y gestión sostenible del agua y diseñar sistemas que sean capaces de depurar y potabilizar este recurso no solamente a día de hoy sino que con vistas al futuro nos ayude a mantener este recurso en condiciones.

Uno de los contaminantes emergentes que cada vez están mas presentes son los antibióticos. Uno de los avances médicos mas grandes de la humanidad se esta convirtiendo a su vez en uno de los principales problemas médicos de manera silenciosa. Dado que los problemas médicos relacionados con microorganismos resistentes a antibióticos no hacen mas que aumentar año a año, debido al uso inadecuado de estos productos sanitarios. Principalmente están siendo utilizados indiscriminadamente para proteger ganado o explotaciones de piscifactorías trasladando el problema desde las industrias hacia la población general.

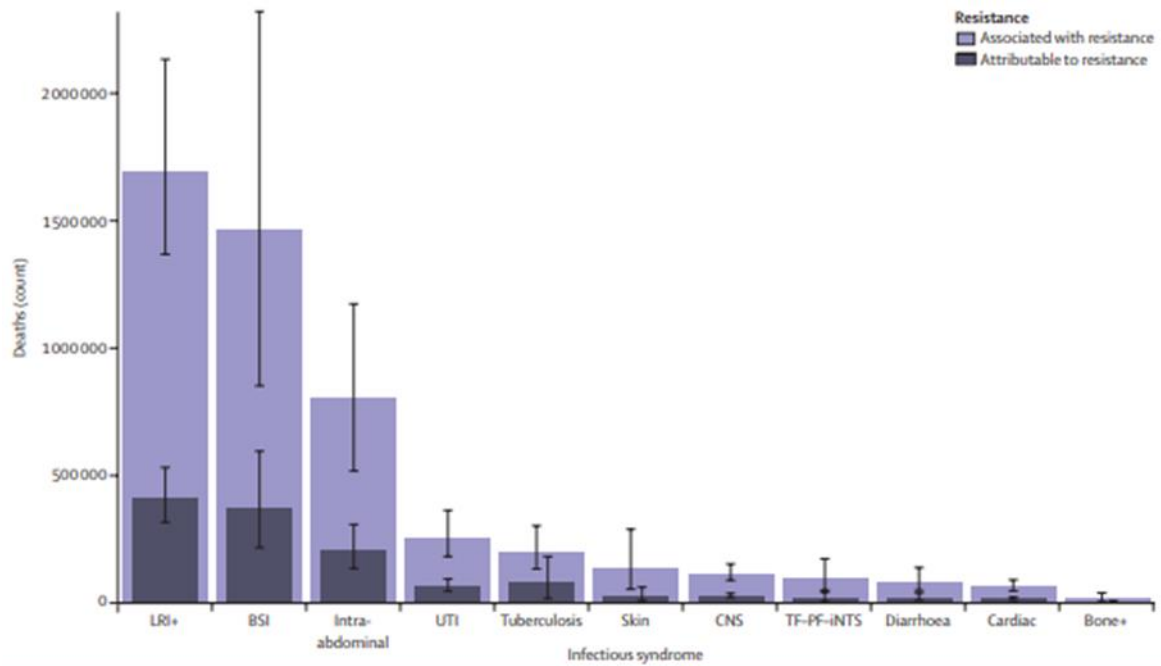


Figura 2. Muertes catalogadas con relación directa o indirecta a microorganismos con resistencia a los antibióticos. Fuente: *Global burden of bacterial antimicrobial resistance in 2019: a systematic analysis*

“Aunque su descubrimiento implicó uno de los mayores avances en ciencia y medicina, el reciente crecimiento en su uso, en ocasiones descontrolado, es una preocupación para la comunidad médica no solo para la salud humana y su microbiota, sino que: hemos llegado a una situación en la que el medioambiente también está sufriendo de manera directa gracias a nuestras emisiones al entorno.” (Van Doorslaer, 2014).

Se ha escogido específicamente esta familia de antibióticos, las fluoroquinolonas, dado que su naturaleza molecular dificulta su eliminación mediante sistemas típicos. Las Fluoroquinolonas son antibióticos que presentan un anillo benzoico en el centro de su estructura molecular que presenta un grupo fluoruro en este anillo central.

Estas características implican que su tratamiento por medios biológicos típicos es altamente ineficaz, refiriéndome a que un organismo reduce moléculas de

carbono: C, a moléculas de CO₂ mediante un proceso biológico de combustión, de manera simplificada:

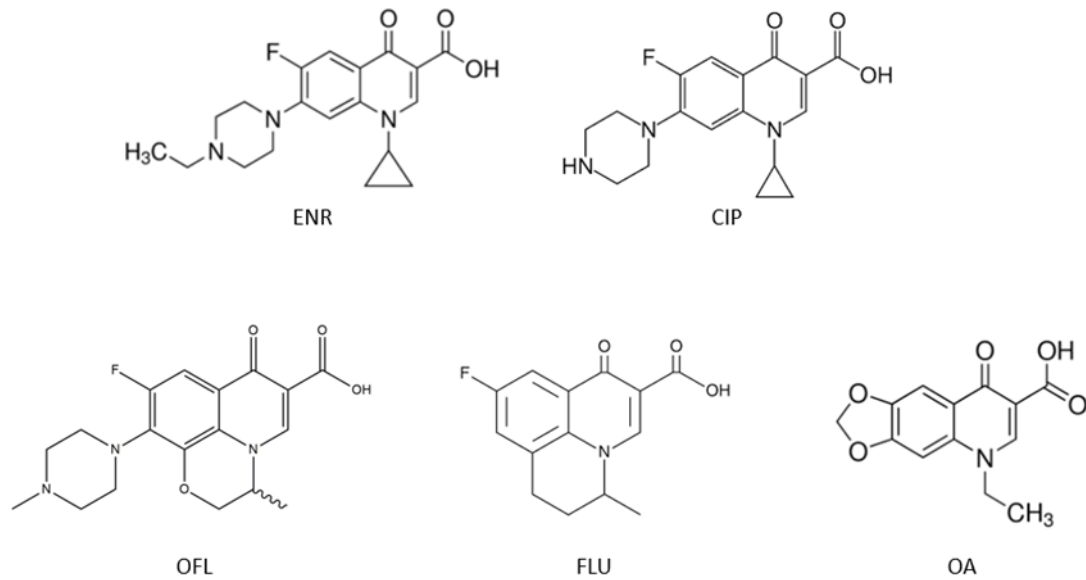
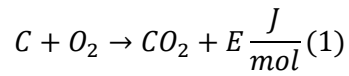


Figura 3 Estructura molecular de antibióticos conocidos como las fluoroquinolonas (Fuente: PubChem).

Las moléculas que vamos a estudiar y que serán nuestros contaminantes son: Flumequina (FLU), Ciprofoxina (CIP), Ácido oxinílico (OA), Ofloxacina (OFL) y Enrofloxacina (ENR). Una disolución de concentración

Este proceso biológico si lo simplificamos en gran medida radica en que el reactor biológico tenga un acceso a átomos de C en estado libre, las fluoroquinolonas como se observa en la figura 3. En el caso de las Fluoroquinolonas, (FQN en adelante). La mayoría de átomos de C se encuentran enlazados de manera estable como anillos bencénicos, siendo esta una de las principales razones por la que eliminación de procesos es compleja y costosa

En caso de llegar a oxidarse no lo harán de manera completa, quedarán compuestos que provendrán de la oxidación parcial de FQN. Estos compuestos

intermedios son mucho más contaminantes y peligrosos que las fluoroquinolonas en sí, por lo tanto, el tratamiento no es eficaz.

Por lo tanto: el tratamiento típico de aguas residuales en EDAR no solo no es eficiente si no que puede llegar a ser un peligro de salud pública, este suceso no es un caso aislado, los problemas de contaminantes con características similares a las FQN son cada vez son más comunes, de tal manera que este tipo de especies se están catalogando como contaminantes emergentes, por lo tanto la creación de un sistema capaz de eliminar sustancias resistentes a los tratamientos típicos es una meta en la que muchas industrias y equipos de investigación están invirtiendo grandes esfuerzos.

Un tratamiento de oxidación avanzada de manera general es cualquier sistema diseñado para eliminar compuestos ya sean orgánicos o inorgánicos aplicando técnicas de oxidación no tradicionales como tratamiento biológico y oxidación-reducción.

Ejemplos típicos de sistemas de oxidación avanzada, (Advanced Oxidation Process de sus siglas en inglés, AOP.) son: tratamiento por Ozono, tratamiento con radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$), tratamiento con peróxido de hidrogeno en presencia de luz solar o ultravioleta ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$) y tratamientos mixtos electroquímicos en presencia de radicales citados anteriormente.

En nuestro caso nos centraremos en la Reacción de Fenton en presencia de radiación solar y nuestro agente oxidante será el peróxido de hidrogeno H_2O_2 dado que creemos que este sistema presentará grandes resultados y además tendrá un impacto económico menor.

1.1. Conceptos teóricos.

Proceso de Oxidación avanzada.

Estos sistemas de tratamiento son utilizados desde 1980 siendo en sus inicios sistemas para obtener agua potable, inicialmente se utilizaban únicamente radicales hidroxilo y sulfatos, $\cdot\text{OH}$ y SO_4^- respectivamente, estos procesos buscan generar suficientes iones o moléculas oxidantes de tal manera que eliminen la materia orgánica o los contaminantes orgánicos o inorgánicos del efluente acuoso, aunque normalmente se aplicaban como tratamiento previo al reactor biológico, de ahí la simbiosis de estos tratamientos con sistemas EDAR.

Mas adelante estos métodos aplicaron moléculas multifuncionales como el cloro y el ozono dado que además de descontaminar desinfectaban el efluente, por lo tanto, aunque los AOP tienen propiedades de inactivación de patógenos se aplican normalmente como técnicas de descontaminación, esto es debido a que los radicales suelen tener un tiempo de vida medio de escala muy reducida, en torno de milisegundos.

Por lo tanto, podemos decir que para que el funcionamiento de un AOP sea correcto el agente oxidante elegido deberá tener una capacidad suficiente para transformar los contaminantes en productos inertes o como mínimo menos contaminantes, como he comentado los AOP utilizan agentes oxidantes y una fuente de energía externa o combinaciones de ambas opciones: ($\cdot\text{OH}$, O_3 , H_2O_2 , Radiación solar y UV).

Estructura general de un proceso de oxidación avanzada:

Un sistema de oxidación avanzada busca la adición o producción in-situ de radicales de alta reactividad obteniendo una reacción de oxidación que pueda fragmentar de manera rápida y efectiva grandes cantidades de contaminantes, convirtiéndolos en moléculas cada vez más fragmentadas. Debido a la alta reactividad de las moléculas utilizadas los sistemas no son selectivos aunque no es una cualidad útil en este tipo de procesos, para que el sistema sea efectivo la producción de radicales hidroxilo debe ser lo suficientemente óptima de radical $\cdot\text{OH}$ para reducir las concentraciones de contaminantes al mínimo, generalmente en torno a 5 ppm debido a esto la demanda química de oxígeno, (de siglas COD en inglés) y el carbono orgánico total, (de siglas TOC en inglés) suelen reducirse en gran medida siendo un parámetro utilizado para cuantificar el rendimiento en AOP.

Compuestos aptos para su eliminación mediante la implementación de AOP:

Por las características técnicas de estos procesos su utilización es para la eliminación de moléculas tóxicas para organismos biológicos o compuestos no degradables como: sustancias aromáticas, pesticidas, compuestos petroquímicos, compuestos volátiles en matrices acuáticas...

Así que podemos definir la aplicabilidad de los AOP según el tipo de industria como:

- Industria petroquímica o plástica.
- Industria alimentaria o procesadora de alimentos.
- Industria farmacéutica.

- Industria cosmética.
- Industria metalúrgica.
- Industria textil.

Las principales ventajas de los AOP por norma general son:

- Sistemas sencillos de operar.
- Aplicable a un rango muy amplio de contaminantes.
- Velocidad de reacción muy alta en comparación a la de reactores biológicos.
- Facilidad de mantenimiento.
- Coste relativamente bajo.
- Ajustable a cambios de la matriz.

Como nuestro proceso de oxidación avanzada, un sistema basado en la reacción de Fenton expuesto a la luz solar radica principalmente en la utilización del radical $\text{OH}\cdot$ para oxidar anillos orgánicos en la siguiente figura se puede observar el mecanismo de reacción:

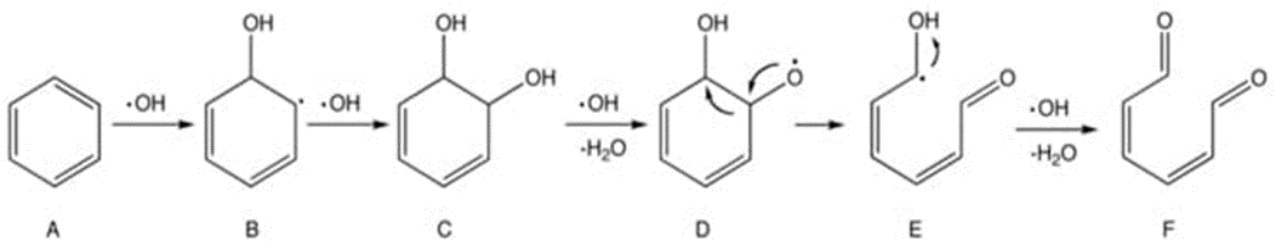


Figura 4. Mecanismo típico de reacción de un proceso AOP basado en radical $\cdot\text{OH}$, Fuente: American Water Chemicals.

El radical $\text{OH}\cdot$ es muy reactivo y es utilizado en gran variedad de AOP.

AOP basados en el radical hidroxilo:

El radical $\cdot\text{OH}$ es el oxidante más reactivo en lo que se refiere a tratamiento de aguas, tiene un potencial de oxidación de 2,8 V (pH 0) y 1,95 V (pH 14) respecto al electrodo calomelanos, “el radical $\text{OH}\cdot$ es muy poco selectivo y reacciona con cualquier especie presente en la matriz con constantes de reacción de orden de $10^8 - 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.” (Deng, Y., Zhao, R. 2015.)

Los mecanismos de reacción del radical hidroxilo son los siguientes:

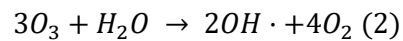
- Adición radicalaria.
- Abstracción de hidrogeno.
- Transferencia de electrones.
- Combinación por radicales.

Las reacciones con el hidroxilo suelen producir cadenas inorgánicas con átomos de carbono centrales ($\text{R} - \text{O} - \text{R}\cdot\text{-OH}$) que en presencia de O_2 estas cadenas tienden a transformarse en radicales peróxidos ($\text{ROO}\cdot$) y que en presencia de especies como H_2O_2 y $\text{O}_2 \bullet-$ se degradan o incluso se mineralizan en su totalidad.

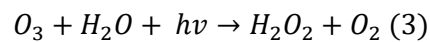
La principal desventaja del grupo hidroxilo es que debe de producirse in situ, por lo tanto, se necesita de una especie oxidante (H_2O_2 y O_3) y de irradiación (UV, Solar, ultrasonidos.), algunas especies también se utilizan como catalizadores Fe^{2+} TiO_2 .

AOP basados en la producción de ozono.

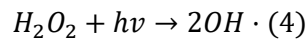
Aunque el ozono es un agente oxidante con un potencial de 2.07V es una reacción muy selectiva que prefiere compuestos ionizados o disociados por lo tanto se prefiere utilizar métodos en los cuales el ozono genere radicales hidroxilos, aunque los mecanismos de reacción son complejos la generación de iones $\cdot\text{OH}$ sigue estas reacciones:



En caso de Aplicar radiación ultravioleta se produce H_2O_2 gracias a la fotólisis del O_3 :

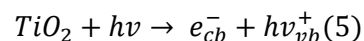


Como se ha comentado anteriormente el peróxido de hidrogeno en presencia de radiación lumínica produce radicales hidroxilos según:

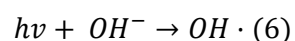


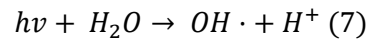
AOP basados en utilización de lámparas UV:

El radical hidroxilo puede aparecer en presencia de fotones y en condiciones adecuadas, uno de los catalizadores más comunes es el dióxido de titanio (TiO_2) un semiconductor que tiene agujeros en su capa de valencia que le permite promocionar electrones si estos reciben energía de manera externa siguiendo este mecanismo:

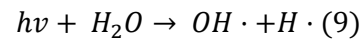
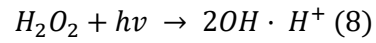


Los átomos de TiO_2 catalizan en su superficie la reacción de formación de $\text{OH}\cdot$:





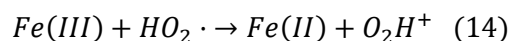
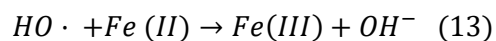
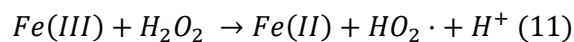
Este proceso puede aumentar drásticamente su rendimiento en presencia de peróxido dado que la fotólisis de una molécula produce 2 radicales y a longitudes de onda menores a 242 nm se produce la fotólisis del agua:



1.2. Reacción SPF, fundamentos químicos de la reacción.

De todas las opciones que ofrecen los procesos de oxidación avanzada hemos escogido la reacción de Fenton en presencia de luz solar, este proceso es el que creemos tiene mejores opciones para ser aplicado en condiciones reales, funciona de manera similar gracias a los conceptos explicados anteriormente, se denomina SPF de sus siglas en ingles Solar Photo Fenton a un sistema químico descubierto por H.J.H Fenton, cuando se mezcla hierro (II) con peróxido de hidrogeno se crea uno de los agentes más potentes a la hora de eliminar moléculas orgánicas. Curiosamente es un proceso que ocurre de manera típica en sistemas biológicos, a día de hoy muchos esfuerzos científicos están centrados en el aprovechamiento de esta reacción en especial en sistemas médicos o bioquímicos, además es uno de los pilares para la ingeniería de protección ambiental dado que en caso de establecerse un sistema eficaz y económico seria aplicado en cualquier sistema de depuración de aguas residuales.

Aunque aún hay ciertos aspectos de la reacción en debate, por ejemplo, aun no hay consenso en el tipo de intermedios de reacción que aparecen derivados de los iones del hierro, por lo que respecta a la reacción clásica de fenton sigue estas reacciones que producen radicales OH· como otros AOP:



Los radicales hidroxilos se producen a través de transferencia de electrones, aunque los propios iones ferrosos de la reacción de Fenton pueden captar estos radicales, por eso como norma general la relación molar de hierro/peróxido se

suele determinar mediante técnicas experimentales, hay que destacar que, aunque el Fe^{2+} pueda regenerarse esta reacción es de menor orden de magnitud y por lo tanto el sistema no es autosuficiente, o bien se añaden más moles de peróxido o se evita que el Fe^{2+} reaccione completamente.

El Fe^{3+} precipita en condiciones normales en sistemas de tratamiento y depuración de aguas lo cual crea una necesidad de eliminación posterior al tratamiento que aumenta la complejidad y coste operativo de un sistema AOP-SPF.

Los tres mecanismos de reacción de los sistemas basados en Fenton son:

El Fenton clásico se adiciona directamente Fe^{3+} iniciándose la serie de reacciones desde el punto más reactivo del sistema, la velocidad de reacción se mantiene estable hasta que la ratio molar de Fe^{2+} incrementa de manera exponencial.

Otra manera de iniciar procesos basados en Fenton es aplicar energía de manera radiada ya sea con lampara UV o exposición solar, es la manera en la cual nosotros vamos a realizar los experimentos, dado que presenta ciertas ventajas respecto a otros métodos.

La energía suministrada al sistema induce la reducción del Fe^{3+} hacia Fe^{2+} que crea directamente radicales hidroxilos al entrar en contacto con el H_2O_2 que añadimos a la disolución.

Por último, comentar que se puede catalizar la reacción mediante métodos electroquímicos, aplicando un voltaje a la reacción y bien reduciendo el hierro o realizando electrolisis del H_2O_2 , aunque suele haber pérdidas de carga.

Los radiales hidroxilos son principalmente creados por la reacción (10) por desgracia esto produce cantidades estequiométricas de Fe^{3+} que precipitaran, esta precipitación es directamente proporcional a la alcalinidad por lo cual si el

pH aumenta o se acerca a la neutralidad la cantidad de residuo aumentara en la misma manera, aunque la cinética de la reacción (11) es varios ordenes de magnitud menor puede llegar a ser limitante en el proceso, para que el rendimiento sea máximo las condiciones idóneas serian:

Buscar la producción de oxígeno mínima dado que compite con la producción de hidroxilo, también buscaríamos que en ningún caso los iones de hierro precipiten, dado que si el hierro no se regenera la reacción parara completamente y por ultimo *“si las cantidades de peróxido de hidrogeno son muy elevadas la cinética del proceso dependerá únicamente de la ratio molar del hierro y los contaminantes debido a : la lentitud de la reacción (10), y que la reacción (11) tendrá la cinética disparada por el exceso de reactivos.”* (Deng, Y., Zhao,R. 2015).

1.3. Sustancias Húmicas.

Las sustancias húmicas HS de sus siglas en inglés Humic Substances, son el resultado de las diversas reacciones biológicas y químicas que ocurren sobre los restos orgánicos microbianos del suelo.

Aunque hay diferencias dependiendo del origen, tipo de microorganismo, etc. Las sustancias húmicas tienen comportamientos similares, tienen una gran capacidad de absorción de moléculas y suelen comportarse como quelantes, son estructuras atómicas de alto peso molecular, formadas por diversos grupos funcionales: carboxilo, fenol, alcoholes, quinonas, amino y amido.

Tienen una gran capacidad de intercambio iónico formación de complejos y capacidad para realizar procesos de oxidación reducción.

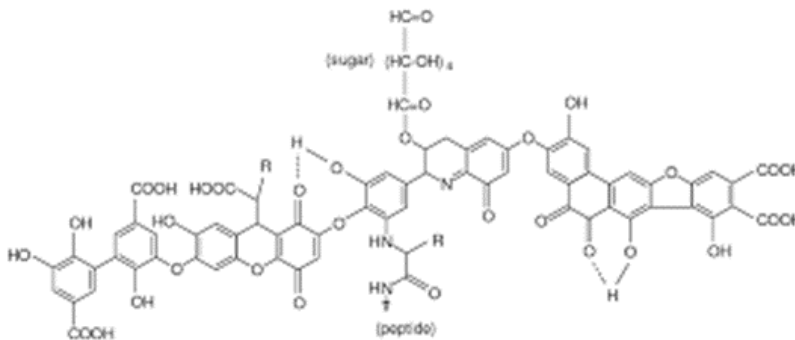


Figura 5. Estructura del Ácido húmico fuente (PubChem).

“las capas superficiales del suelo, específicamente las sustancias húmicas, son compuestos comunes de alto peso molecular que existen en diversidad de entornos, y son parte clave de su desarrollo, dado que la transformación de restos de organismos vivos en el suelo determina los compuestos orgánicos que se distribuyen en el entorno” (Yang, Tang, Antonietti, 2021).

Lo verdaderamente importante es el impacto que tienen estos tipos de sustancias en nuestro sistema, uno de los principales problemas de la reacción de Fenton es la precipitación tanto del Fe^{2+} como del Fe^{3+} para solucionarlo se

tiende a acidificar el proceso, esto incrementa el coste y la dificultad operativa dado que hay que neutralizar este paso para volver a un pH 7, por lo que para evitar la precipitación y mantener el pH se está investigando el uso de quelantes.

Aunque los sistemas Fenton es tan muy influenciados tanto por el pH como por el ratio molar $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ se ha demostrado que la presencia de ciertos aniones o sustancias húmicas puede ser un factor igual de determinante (Lipczynska-Kochany 1995).

Aunque también hay estudios cuyos resultados disminuyen la capacidad de las HS e incluso son conflictivas con el rendimiento de la reacción, por lo tanto, lo que queremos es comprobar mediante ensayos si al introducir este tipo de reactivos en un sistema de tratamiento $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ es beneficioso para el rendimiento de la reacción.

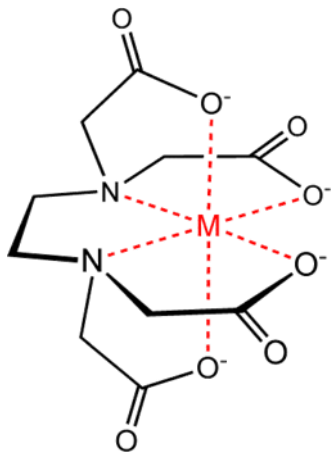


Figura 6. Estructura atómica de un quelante, fuente (Pubchem).

1.4. Fluoroquinolonas.

Una de las familias de antibióticos más utilizados a día de hoy se produce mediante la derivación de las quinolonas, son ampliamente utilizados tanto en humanos como en animales, empezaron a utilizarse a partir de 1962, con la utilización del ácido nalidixico, hay diferentes generaciones de quinolonas, pero para nuestros ensayos y para acotar nos centraremos en las Fluoroquinolonas que están caracterizadas por tener un grupo fluoruro en el anillo central.

Sus capacidades bactericidas son tales que se utilizan para erradicar bacterias con resistencia a los antibióticos, son eliminados normalmente por vía renal, aunque algunas se pueden eliminar por vía hepática.

El hecho de que se eliminen por vía renal implica que son capaces de llegar a plantas de tratamiento de aguas residuales de poblaciones humanas, en las cuales en el mejor de los casos las plantas serán incapaces de tratarlas, así como el consiguiente peligro para los microorganismos de las plantas de tratamiento.

Los productos químicos utilizados para simular la contaminación son todos suministrados por Sigma-Aldrich y se conocen por estos nombres: Ofloxacina, ciprofloxacina, Enrofloxacina, ácido oxolinico y Flumequina.

Los antibióticos son compuestos solubles en agua que actúan como bactericidas, reduciendo la reparación y duplicación de organismos unicelulares, en condiciones normales estos compuestos químicos se presentan como sólidos de carácter amarillento o cristalizados, aunque es muy común su aparición en disolución, cabe decir que el problema que generan los antibióticos no es reciente ni depende únicamente de estos antibióticos en concreto, se han escogido considerando que serán un buen modelo en a la hora de trasladar los resultados a situaciones reales.

Problemas medioambientales relacionados con las fluoroquinolonas:

Además de los problemas médicos que pueden acarrear su utilización, el impacto ambiental que tienen es muy alto, dado de que son un gran problema para las plantas de tratamiento de residuos urbanos que son incapaces de lidiar con este tipo de sustancias, y si son capaces de tratarlas generalmente no las oxidan completamente y producen contaminantes intermedios aún más nocivos.

El principal problema de estos compuestos es debido a su utilización en plantas de explotación alimentaria o piscifactorías, su utilización correcta no impide que se filtren en el suelo y en las corrientes de agua siendo este un problema cíclico, si se filtran y acaban en el suministro de agua, las técnicas de limpieza del suministro no interactuaran con ellas, de esta manera acabaran acumulándose hasta llegar al punto que sean un problema silencioso.

En la siguiente figura se puede encontrar un esquema que simplifica todo el sistema de contaminación del medioambiente por las FQN.

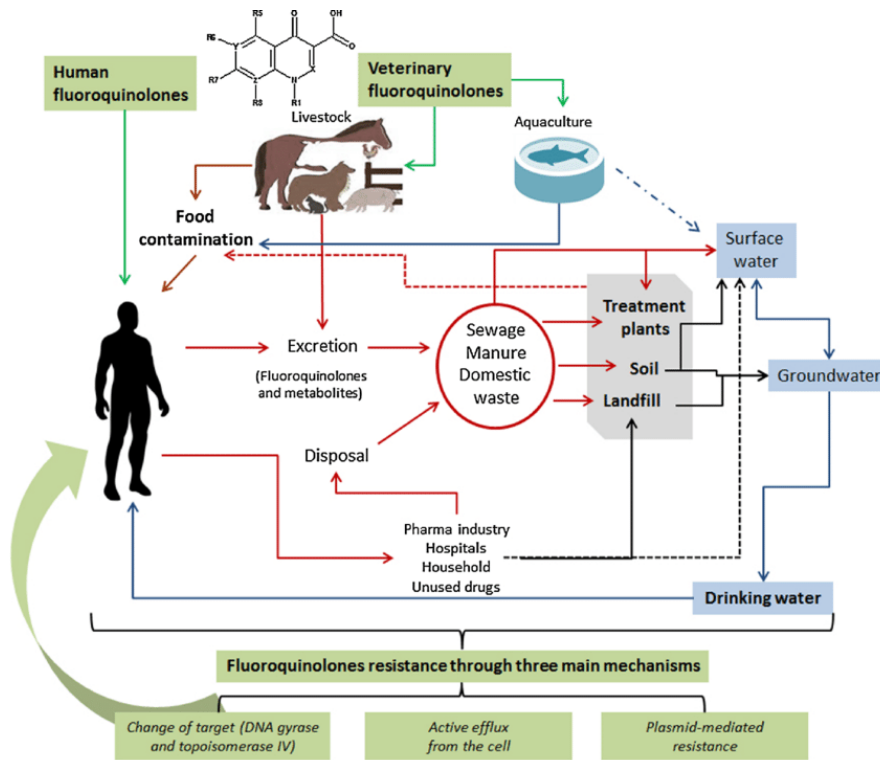


Figura 7. Esquema de contaminación ambiental de las FQN (Fuente Fluoroquinolone Antibiotics in the Environment vol :191.)

2.0. Objetivos:

2.1. Objetivo principal:

- Demostrar la viabilidad de un tratamiento de oxidación avanzada utilizando la reacción de Fenton y la radiación de solar sobre una familia concreta de antibióticos, las fluoroquinolonas. Para ello, se comprobará la concentración final de fluoroquinolonas en la disolución tratada mediante cromatografía líquida después del tratamiento.

2.2 Objetivos específicos:

- Determinar el efecto de los parámetros operacionales del reactor y la disolución la capacidad de eliminación de contaminantes, los parámetros más importantes serán pH y tipo de matriz en la que se trabajara.
- Escalar el proceso de planta piloto en el cual hemos trabajado a una planta con capacidad real, una industria farmacéutica de manera típica trabajara con un volumen de salida de: 100m³/h
- Desarrollar una memoria con el cálculo de costes operacionales y los factores económicos del tratamiento haciendo posible así comprobar la viabilidad económica de este.

2.3. Objetivos de desarrollo sostenible (ODS).

2.3.1. ODS 6. Garantizar la disponibilidad de agua y su gestión sostenible y saneamiento para todos.

“El agua no constituye un mero recurso.” (Arrojo,2016). Como bien se ha comentado anteriormente el buen uso del agua es indispensable para el funcionamiento y desarrollo del ser humano, este TFG discute varios de los problemas a los que la sociedad tendrá que enfrentarse en el futuro, preocuparse y prepararse para el futuro, así como diseñar sistemas económicos y con buenos resultados es indispensable.

2.3.2 ODS7. Garantizar el acceso a una energía asequible, segura, sostenible y moderna para todos.

La transición energética es un tema central para las sociedades humanas, este TFG está centrado en demostrar una energía limpia y verde como es la energía solar es capaz de funcionar como motor para un sistema industrial como es la depuración y descontaminación de aguas.

2.3.3. ODS 14. Conservar y utilizar en forma sostenible los océanos, los mares y los recursos marinos para el desarrollo sostenible.

Como se ha indicado, el objetivo del TFG, es que un problema medioambiental relacionado directamente con una industria que se dedica a explotar un recurso marino y que lo contamina directamente. Si somos capaces de diseñar sistemas que reduzcan este impacto ambiental y obligamos a las industrias a implantarlo, así como hacerlas responsables de su efecto nocivo lograremos que estas explotaciones sean sostenibles.

3.0 Parte experimental.

Lista de reactivos utilizados.

- H_2O_2 (30%v) Panreac.

El peróxido de Hidrogeno será nuestro agente oxidante en la reacción, se añadirán una vez el sistema esté en funcionamiento dado que al ser introducido en el sistema comenzara la reacción.

- $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Panreac.

El catalizador de la reacción de Fenton son iones de Hierro (III^+), por lo tanto, es indispensable añadirlo a la disolución, al formar parte de una molécula compleja de sulfúrico, la adición de este reactivo acidifica el pH.

- 1,10-fenantrolina Panreac.

Forma complejos con el Hierro y nos servirá como indicador, para más tarde cuantificar la cantidad de Fe (II)^+ ha permanecido en la matriz, dado que este compuesto habrá que ser eliminado en un proceso real e implicará un aumento de costes.

- Ácido Sulfúrico al 90%

Agente regulador de pH dado que la reacción debe trabajar con un pH cercano a 5.

- CH_3OH Panreac

El metanol detiene la reacción nos servirá para conocer las concentraciones de los contaminantes en un instante de tiempo concreto, dado que detiene la reacción de oxidación.

- CH_3COOH Panreac
- $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ Scharlau.

Estos dos reactivos formaran una solución buffer que mantendrá el pH de las muestras.

Preparación de disolución problema:

La disolución problemas parte de concentraciones iniciales de: 100mg/L, se toman 50 mL de cada una de ellas, realizando una dilución se lleva a un Vf de 5 L y concentración final: 3 μ M todos los contaminantes son suministrados por Sigma-Aldrich. Esta disolución de volumen 5 L, y concentración 3 μ M de cada uno de los 5 antibióticos contaminantes será tratada en cada experimento y se observará el porcentaje de degradación.

Se controla el pH de cada disolución problema y se obtiene siempre un pH de alrededor de 5 y siempre superior a este, se debe siempre añadir 0.125 (\pm 0.005) g de FeSO₄ · 7 H₂O para permitir que la reacción ocurra, será nuestro catalizador.

Por último, se prepararán los tubos de ensayo que nos permitirán medir la concentración de las especies, y el hierro total, los tubos de ensayo dispondrán de una disolución buffer que detendrá la reacción para medir la cantidad real de reactivos en la muestra y los tubos de ensayo para medición de hierro dispondrán de fenantrolina que hace precipitar el hierro en disolución y permite su medición mediante espectrofotometría dado que tiene un color característico que absorbe a 510 nm.

La técnica de medición de hierro reduce el Fe³⁺ a Fe²⁺ gracias a que al fenantrolina forma un complejo con el ion ferroso Fe²⁺ de color naranja característico, esta pigmentación es directamente proporcional a la concentración por la ley de Beer-Lambert conocida la absorbancia y la longitud de onda se obtiene la concentración de la muestra.

Toma de muestras de cada experimento

La toma de muestras de cinéticas se hará a $t= 0, 1, 2.5, 5, 15, 30, 60, 90,$ y $120,$ siempre en minutos.

Las muestras de hierro total se harán filtrándose y sin filtrar al inicio y final de cada ensayo. $t= 0.$ y $t=120$ min.

Las muestras de cinéticas se harán en todos los tiempos en un tubo de ensayo con buffer metanol-acetato que mantiene pH y detiene la reacción.

La toma de muestra será siempre de un volumen de 10mL una vez tomada la muestra en cada vez se añadirá una cantidad de peróxido de hidrogeno de volumen 1ml y concentración 250mg/L

3.1. Características de la planta piloto

La planta piloto utilizada en todos los experimentos es un solar-detox acadus-2001.



Figura 8. Planta piloto utilizada en todos los experimentos.

Está formada por cuatro secciones tubulares de vidrio de borosilicato unidos, la estructura que los soporta contiene dos superficies parabólicas de aluminio cuya principal función es concentrar la radiación solar hacia el interior de los cilindros de vidrio, en este tipo de reactores se maximiza la captación tanto de radiación directa como indirecta, algo de gran utilidad ya que puede operar incluso en días nublados.

La orientación de la planta siempre fue hacia el sur, dado que así se maximiza la recepción de radiación solar y con una inclinación de 30 grados, la planta también cuenta con un radiómetro Acadus 85 que mide la cantidad de radiación ultravioleta recibida de manera acumulativa en vatios (W).

Su sistema de funcionamiento es simple, una bomba hidráulica con un motor eléctrico impulsa la disolución a través de sistema en un bucle cerrado de manera indefinida hasta que detengamos el experimento, en nuestro caso los experimento siempre fueron de $t = 120$ min.

En lo referente a las características técnicas de la planta son:

- Volumen irradiado (L): 1.83
- Volumen total (L): 5
- Superficie irradiada(m²): 0.257
- Potencia (W): 20
- Calcularemos y utilizaremos la intensidad promedio en los resultados dado que la luz solar no es constante y depende de diversos factores gracias a la siguiente relación:

$$t_{30W} = \frac{I_a \cdot V_{irradiated}}{I_0 \cdot S_{irradiated} \cdot V_{tot}} = \frac{I_a \cdot 1.83_L}{30 \frac{W}{m^2} \cdot 0.257_{m^2} \cdot 0.5_L}$$

Esta intensidad promedio es distintiva de nuestra planta piloto y se utilizara para las representaciones graficas de nuestros resultados, también es una medida calculable para hacer el escalado y el correspondiente coste económico.

- Protocolo de limpieza:

Antes y después de cada ensayo se aplicará el protocolo de limpieza a la planta, el protocolo consiste en realizar dos lavados consecutivos con agua corriente con un corto espacio de tiempo con la planta en funcionamiento, por si cualquier tipo de especie que pueda entorpecer el ensayo se ha quedado en alguna zona muerta del recorrido hidráulico de la planta.

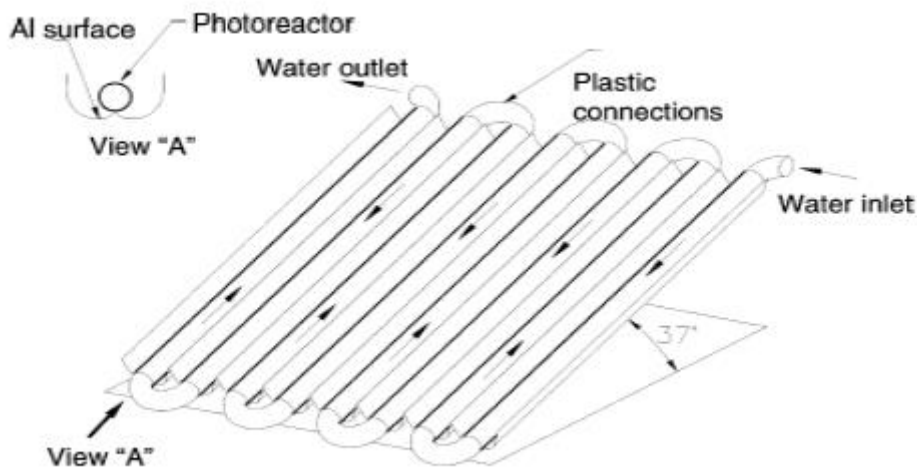


Figura 9. Esquema de funcionamiento de un reactor de recolección parabólica, Fuente: Malato,2002.

3.2. Diagrama general de los experimentos:

1. Preparación disolución problema
2. Ajuste de $\text{pH} \geq 5$
3. Adición de iones hierro
4. Preparación tubos de ensayo de cinéticas y hierro total.
5. Carga de planta piloto

6. Ensayo y toma de muestras.
 7. Finalización del ensayo.
- Obtener disolución de trabajo a partir de los contaminantes y llevar a $V_f = 5 \text{ L}$ y $C_0 = 3\mu\text{M}$.
 - Adición de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en nuestro caso: $0.125 (\pm 0.005) \text{ g}$
 - Limpieza de carga piloto y comprobación de pH de la disolución, $\text{pH} = 5 \pm 0.01$.
 - Carga de Planta piloto e inicio del experimento.
 - Toma de muestras iniciales, dos muestras de Fe_0 y C_0 Filtradas y sin filtrar respectivamente.
 - Primera adición de Peróxido, 1mL de $C = 250\text{mg/L}$ este paso se repetirá cada 15 min .
 - Toma de muestra a los intervalos de tiempo marcados
 - Tras la última muestra se tomarán 2 medidas para la determinación de iones Hierro finales de igual manera que los tomados al inicio.
 - Vaciado y limpieza de la planta con enjuague de agua destilada, realización de 2 lavados.

3.3. Lista de experimentos realizados.

Para comprobar el funcionamiento del sistema realizaremos diferentes ensayos variando condiciones para así discernir cual es el efecto de las condiciones sobre el rendimiento de la reacción SPF, variaremos pH, tipo de matriz, adición de HS, así como concentración de sales disueltas, la lista de experimentos realizados está a continuación junto a qué tipo de matriz y concentraciones fueron realizados:

Tabla 1. Experimentos realizados.

Experimento
Solar Photo-Fenton, (MQ)
Fenton (MQ) (sin luz solar)
Peróxido expuesto a luz solar (MQ)
SPF (MQ+HS 20 mg/L)
SPF (EDAR)
SPF (EDAR+HS 20 mg/L)
SPF (EDAR pH 7)
SPF (EDAR pH 7 HS)

- Nuestros ensayos estarán divididos en tres grupos para comprobar el comportamiento de la reacción según 3 cambios principales:

- Cambios en la matriz de ensayo:

Se desea comprobar como varia el comportamiento de las especies contaminantes según la matriz de reacción para ello se varia la calidad del disolvente del ensayo, la pureza de disolvente será agua de calidad MQ y la de menor calidad será agua de EDAR simulada, definiendo la calidad del agua como matriz que a priori aumenta el rendimiento de la reacción.

- Cambios en la radiación incidente:

Para comprobar el rendimiento de la reacción según la radiación que incide en el sistema ya sea por propia variación de la radiación solar o por sustracción artificial de la radiación.

- Adición de sustancias quelantes, HS.

Para comprobar el efecto de añadir sustancias húmicas a la matriz de reacción, a una serie de experimentos les serán introducidas productos derivados de la industria olivera, en una concentración de 20mg/L. Dado que las interacciones de estas moléculas en AOP dependen de mecanismos complejos.

4.0. Resultados.

Para cuantificar la efectividad del tratamiento buscamos una medición de la cantidad de contaminantes después de realizar el tratamiento, como la concentración inicial es conocida podemos determinar la efectividad del tratamiento si hacemos la relación entre la concentración medida y la inicial, y cambiando los parámetros operativos comprobar que parámetros afectan al rendimiento y en qué medida.

La técnica que hemos escogido para la cuantificación es la medición de concentración de contaminantes mediante HPLC con un sistema Hitachi chromaster, con un detector UV/Vis (modelo 5420) con una columna C18 machery-magel nucleodur- π 2 de las siguientes características: (250 mm x 2 mm, 5 μ m).

La fase móvil que arrastra la muestra está constituida por una disolución de Ácido fórmico, acetonitrilo y metanol con relaciones de 80:7.5:12.5 en % v/v respectivamente el análisis fue realizado en modo isocrático los primeros 42 min, cambiando a un gradiente de 20:50:30 hasta los 70 min, la longitud de onda para las especies CIP OFL y ENR fue de 285 nm y para las especies FLUY y OA de 250nm.

Para la representación de los resultados obtenidos tras realizar los experimentos representaremos las concentraciones de los contaminantes frente a t30w, también comprobaremos el porcentaje de degradación total de los antibióticos para cuantificar el rendimiento de cada reacción, como medida cinética se observará de manera aproximada a que tiempo el cual se consigue eliminar el 90% de la muestra es decir la concentración se aproxima al 0.1.

Los experimentos con mejores resultados son los que representamos a continuación.

Los datos que hemos representado se recogen en la siguiente tabla:

Tabla 2 Relaciones de concentraciones y t_{30w} representados en la figura 10.

OFL	CIP	ENR	OA	FLU	t_{30W}
1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,28
0,13	0,16	0,18	0,25	0,35	1,99
0,04	0,07	0,06	0,14	0,17	3,13
0,01	0,03	0,02	0,07	0,10	7,98
0,01	0,02	0,01	0,04	0,03	15,95
0,00	0,00	0,01	0,04	0,01	34,46
0,02	0,04	0,03	0,04	0,05	47,85
0,05	0,09	0,04	0,04	0,03	65,51

Para cualquier representación gráfica acompañaremos una tabla que muestra las relaciones de concentraciones de cada contaminante, así como la t_{30w} obtenida a cada tiempo de muestra.

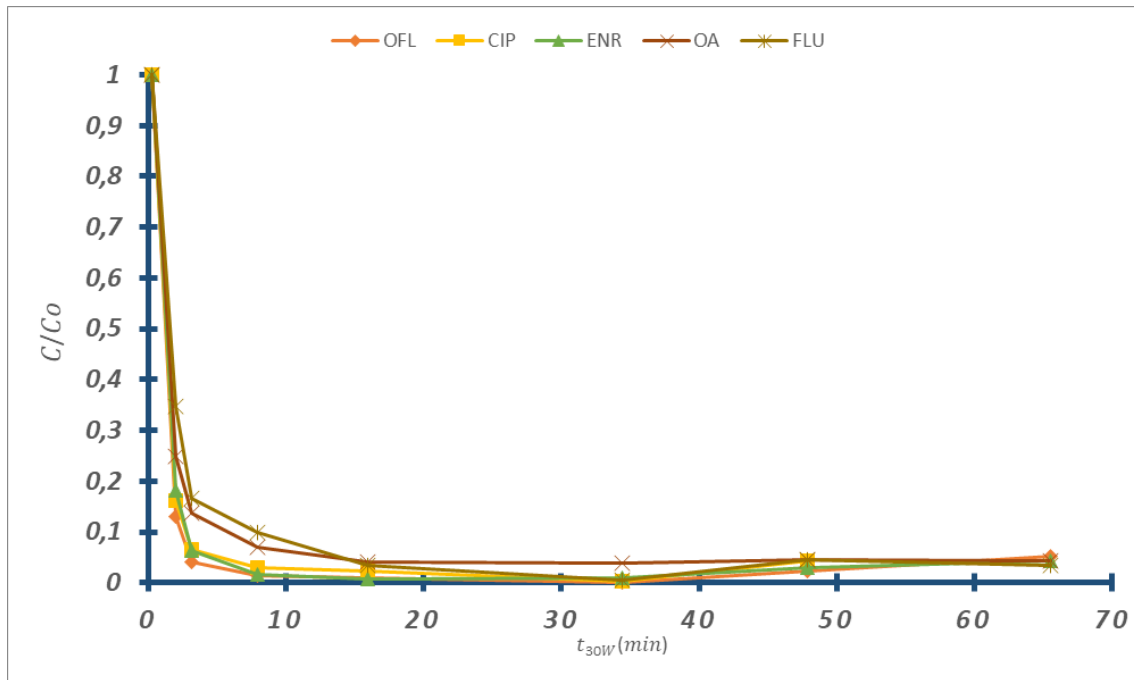


Figura 10. Experimento SPF matriz MQ.

La figura 10, muestra un resultado muy satisfactorio, el porcentaje de eliminación de los contaminantes es del 95%, aunque este experimento está realizado con las condiciones idóneas para la eliminación y nos servirá para comparar como afectan los diferentes cambios a la reacción, se utilizará más adelante como experimento a escalar, la capacidad del tratamiento es obvia dado que la tendencia de la reacción muestra que a tiempos cortos la degradación es muy alta. La degradación inicial es muy alta siendo factible aplicar el tratamiento a tiempos cortos.

Tabla de datos obtenidos para el segundo experimento representado, SPF+HS.

Tabla 3 Relaciones de concentraciones y t_{30w} representados en la figura 11.

OFL	CIP	ENR	OA	FLU	t_{30w}
1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	2,56
0,13	0,15	0,12	0,17	0,21	7,98
0,03	0,04	0,02	0,08	0,11	14,24
0,01	0,03	0,01	0,03	0,06	27,34
0,01	0,01	0,00	0,03	0,05	56,96

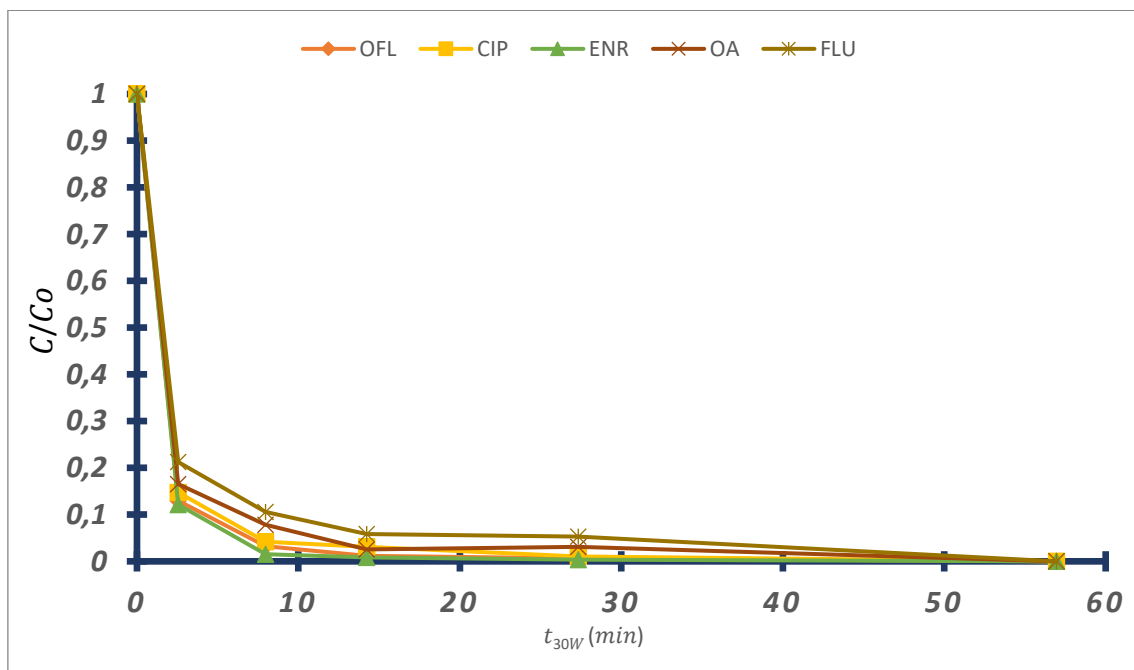


Figura 11. Experimento SPF+ HS. Matriz MQ

En la figura 11 se aprecia una tendencia decreciente de mayor gradiente, además el porcentaje de eliminación también es mayor, de un 98% por lo que podemos

deducir que la adición de HS tiene un efecto positivo en la reactividad de la reacción, aunque la reacción no se desarrolla tan rápidamente como en la figura 10, seguramente es debido a que aunque las HS tengan un efecto quelante que mantiene los iones de Fe^{2+} reaccionando o impidiendo que precipiten, al inicio del tratamiento impidan que reaccionen algunos átomos de Fe^{2+} , por lo tanto podemos decir que las HS aumentan el porcentaje de degradación al mismo tiempo de reacción, aunque la degradación a tiempos de t_{30w} cercanos a 20 es de cinética menor.

En la siguiente tabla se recogen los resultados del tercer experimento que vamos a representar, se trata del experimento en matriz EDAR.

Tabla 4. Relaciones de concentraciones y t_{30w} representados en la figura 12.

OFL	CIP	ENR	OA	FLU	t_{30w}
1	1	1	1	1	0
0,30	0,34	0,31	0,30	0,30	2,85
0,24	0,25	0,25	0,27	0,26	6,55
0,18	0,21	0,20	0,23	0,22	8,54
0,12	0,15	0,14	0,16	0,16	12,53
0,05	0,09	0,06	0,09	0,10	25,06
0,00	0,00	0,00	0,05	0,03	54,12

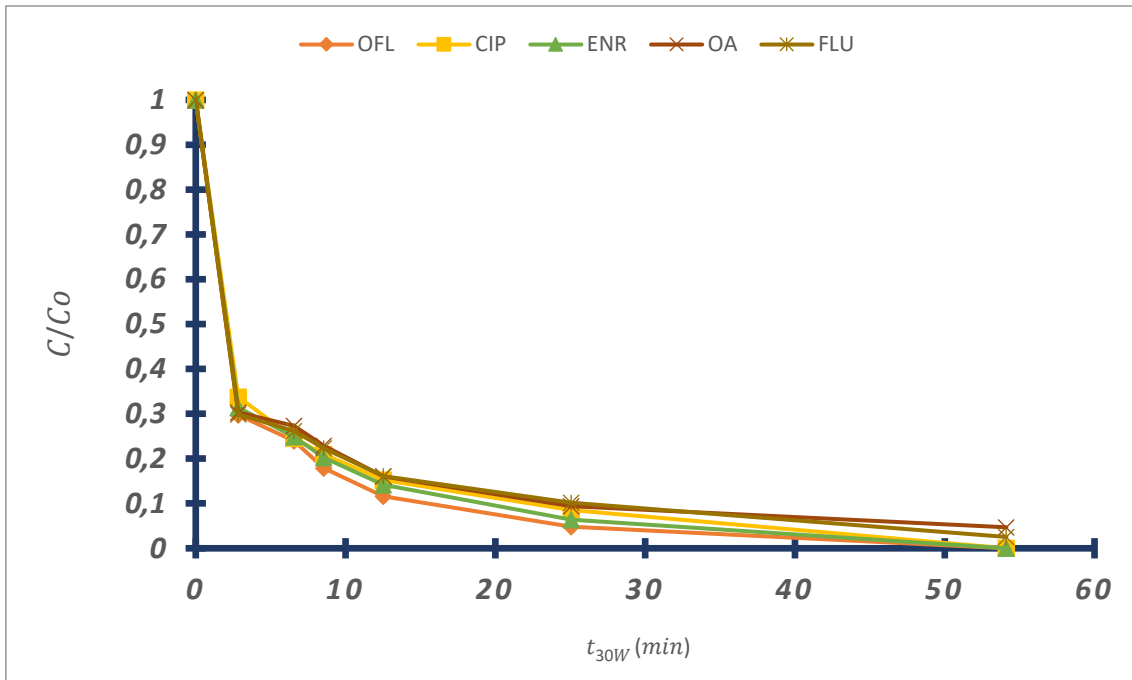


Figura 12.. Experimento SPF matriz EDAR simulada.

La figura 12, muestra el experimento en condiciones simuladas en situación real, es la recreación de los resultados de la figura 10, pero cambiando la matriz, a priori la cinética debería ser menor dado que la matriz de agua ultrapura favorece la reactividad, y lo que observamos es que, aunque el tratamiento tiene un rendimiento idéntico en cuanto a la eliminación, 98%.

La velocidad de la reacción es más lenta dado que el gradiente de disminución de la concentración es menor, habrá que comprobar por tanto si el rendimiento en esta matriz también aumenta introduciendo HS, en esta ocasión el tiempo t_{30w} donde la eliminación tiene una pendiente horizontal es en torno a 40, es decir a misma cantidad de radiación los experimentos en matriz EDAR necesitan del doble de tiempo para obtener unos porcentajes de eliminación similares.

Al igual que en las otras representaciones de datos aquí exponemos los datos representados:

Tabla 5. Relaciones de concentraciones y t_{30w} representados en la figura 13.

OFL	CIP	ENR	OA	FLU	t_{30w}
1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00
0,36	0,45	0,44	0,48	0,47	1,42
0,29	0,35	0,37	0,39	0,41	3,13
0,28	0,31	0,29	0,35	0,35	6,27
0,20	0,21	0,24	0,32	0,32	13,39
0,12	0,14	0,13	0,25	0,26	26,20
0,00	0,00	0,01	0,12	0,08	57,82

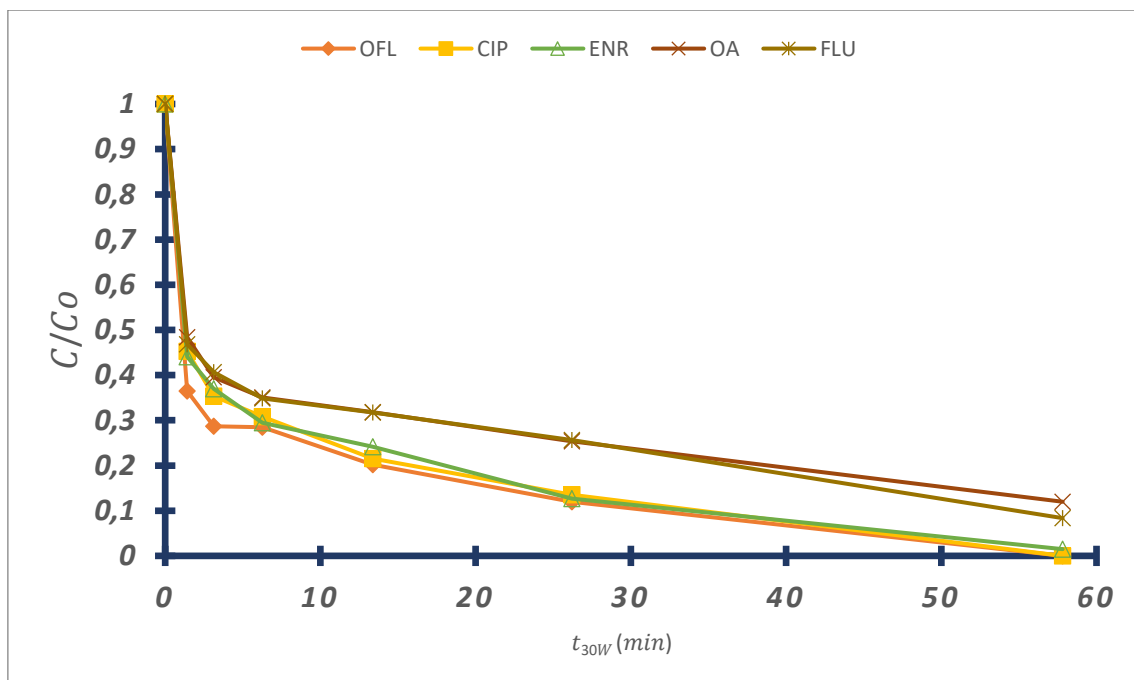


Figura 13. Experimento SPF+HS. Matriz EDAR.

Realizando la misma comparación en las figuras 12-13 que con las figuras 10-11, para comprobar el efecto de las HS en el sistema de tratamiento, comprobamos

que: en un entorno simulado de condiciones reales las consecuencias de añadir HS no se replican como en la figura 11.

El efecto de adición si bien no reduce el porcentaje de eliminación que se mantiene muy alto, (96%).

La pendiente presenta una inclinación muy baja, en tiempos en torno a t_{30w} lo cual el resultado más efectivo en lo que respecta a la matriz en EDAR es el de no añadir sustancias húmicas.

A continuación, mostrare los porcentajes de eliminación de contaminante según experimentos siendo el porcentaje de eliminación la concentración inicial ponderada menos la concentración final:

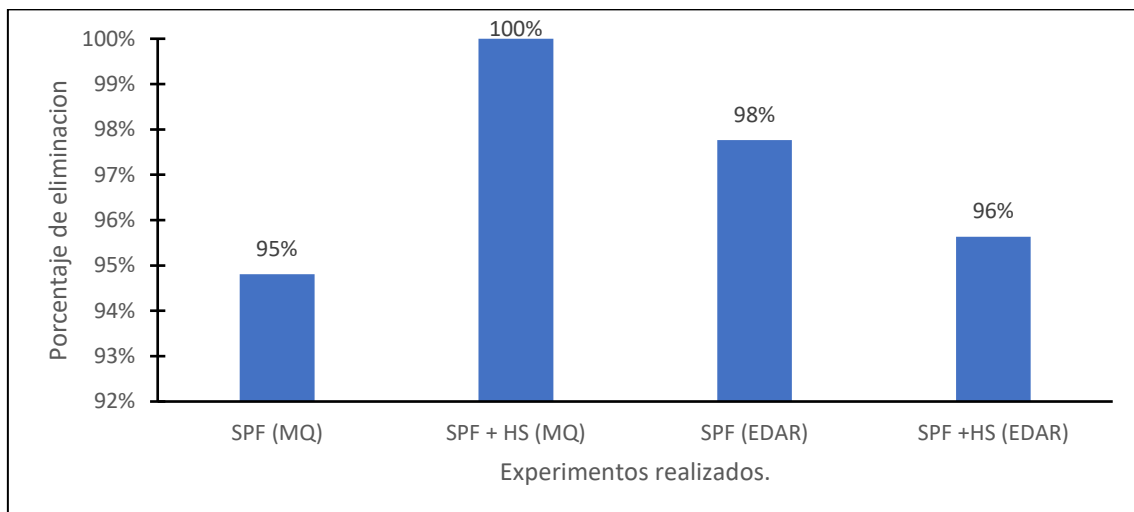


Figura 14. Porcentajes de eliminación según experimento.

Si observamos los porcentajes de eliminación los dos casos con mejores resultados en las condiciones de nuestros experimentos SPF son en el caso de una matriz de agua ultrapura, añadir sustancias húmicas y en el caso de una matriz EDAR no añadirlas, aunque el rendimiento del proceso también depende del pH, como hemos aplicado una cantidad de protones en los experimentos y estos tendrán un impacto económico en el escalado también debemos tener esta consideración.

En todos los experimentos controlábamos el pH de la disolución para que estuviera en torno a 5, y estos han sido las cantidades volumétricas en mL de H_2SO_4 1N para los resultados expuestos:

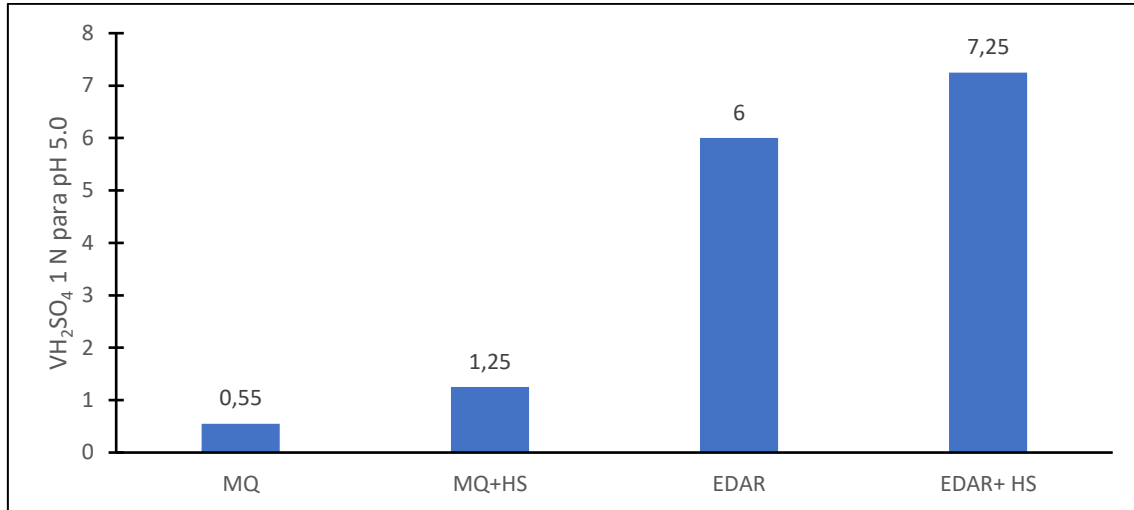


Figura 15, Cantidades volumétricas en mL de H_2SO_4 1N para los resultados expuestos.

Se observa que la matriz EDAR tiene más necesidad de protones para virar su pH, y que en ambos casos las sustancias húmicas tienen tendencia a absorber protones de la matriz.

5.0. Escalado.

5.1 Escalado de la planta

Como sabemos uno de los principales objetivos era aplicar este proceso en condiciones reales, el escalado se basa en trasladar resultados experimentales a una escala mayor, normalmente una escala industrial.

Aunque un proceso de escalado presenta en si una multitud de cambios estructurales y de factores diversos: resultados no extrapolables, dimensionado operativo, parámetros físico químicos de la reacción...

Consultando bibliografía los caudales de instalaciones de piscifactorías varían en gran medida según la explotación y el tipo de producto que se desea comercializar, variando desde *“para un total de 2419 metros cúbicos de agua que pasan por el estanque al día.” (FAO,2014)*, 2419 m³/día dividiendo en 24 horas de un día nos da un resultado de : 100,8 m³/h, la bibliografía muestra que hay instalaciones de mayor envergadura :*“En la actualidad el emisario está evacuando un caudal que oscila entre 450 y 950 m³/h con un caudal medio de 838 m³/h, con una capacidad máxima en torno a 1.200-1.300 m³/h, prácticamente la mitad del caudal máximo de diseño que es de 2.420 m³/h.”(Soler Torres, 2019).*

En lo referente a las suposiciones que vamos a realizar en el escalado; vamos a suponer un caudal diario para el proceso de 100 m³/día, dado que según la bibliografía consultada es un caudal real y se aproxima más a los caudales utilizados en nuestros experimentos, podríamos escalar a 2.420 m³/h aunque considero que tendré un error de mayor envergadura.

Utilizaremos las mediciones de la agencia estatal de meteorología española para realizar los cálculos pertinentes a la radiación solar, como nuestro proceso depende de la luz solar realizaremos los cálculos para que el tratamiento de la planta reciba la misma energía por m² y trasladaremos la energía necesaria de

nuestra reacción por unidad de volumen. Así podremos obtener un escalado adecuado.

Como hemos comentado anteriormente los resultados más efectivos son los mostrados en las figuras 11 y 12, referentes a los experimentos SPF + HS (MQ) y SPF (EDAR).

Como hemos comentado anteriormente nuestro tipo de reactor es capaz de captar tanto la directa como la difusa por lo tanto podemos tomar los valores medios totales para nuestros cálculos.

- La planta trabajará de 8:00 horas a 16:00 horas esta será la jornada laboral de la planta
- El caudal total será de $100 \text{ m}^3/\text{día}$, $4.16 \text{ m}^3/\text{hora}$.
- Escalaremos dos casos según los datos experimentales, SPF+HS en matriz MQ y SPF en matriz EDAR, dado que son los que presentan mejor rendimiento.

Como podemos escalar la planta de manera más simple es utilizando la cantidad de energía por metro cuadrado o es decir KJ/m^2 , para más tarde obtener la energía de tratamiento por m^3 .

Consideramos que cada m^2 de módulo de planta tiene un coste de 1000€

Para el experimento MQ+HS este ha sido el escalado que se ha realizado:

Tabla 6. Escalado energético por L a tratar para el experimento MQ+HS

W·h por 5L	W·h por L	KJ totales para 100.000 L	m ²
9,00	1,80	3.110.400,00	1.636,36
W·h máximos:	22,00	1.900,80	1.636.363,64 €
		KJ totales	1000€/m2

Haciendo lo mismo para el experimento realizado en agua EDAR simulada:

Tabla 7.. Escalado energético por L a tratar para el experimento EDAR.

W·h por 5L	W·h por L	KJ totales para 100.000 L	m ²
11,50	2,30	3.974.400,00	2.090,91
W·h máximos:	22,00	1.900,80	2.090.909,09 €
		KJ totales	1000€/m2

Queremos obtener la energía del proceso por litro tratado, para así planificar y construir una planta industrial que replique los resultados, la energía de las tablas 6 y 7 se obtiene de la energía necesaria para realizar el tratamiento según nuestra planta piloto, además el escalado será calculado a partir de nuestra planta piloto que tiene una superficie de 1 m², y un valor aproximado de 1000€.

Como vamos a realizar el tratamiento por días multiplicaremos los KW por el número de segundos que tiene un día 86.400 seg, así obtendremos la energía máxima que recibimos por metro cuadrado y la energía que necesitamos para el

proceso, la relación de estas energías será la cantidad de módulos que necesitamos para realizar el tratamiento, dado que disponemos de energías por metro cuadrado.

Como la energía máxima que recibe la planta es de: 22,00W·h/día convirtiéndolos a KJ/día=1.900,80

Siendo:

$$\text{Area planta} = \frac{\text{KJ escalados por metro de planta}}{\text{KJ máximos}}$$

5.2. Calculo económico y valoración:

5.2.1 Gasto de amortización y de equipo:

El coste económico que implica invertir ese capital en este proyecto y por tanto es una relación del coste económico partido del tiempo según la ecuación:

$$G_A = \frac{C_e + C_m}{A_a}$$

Donde:

GA= Gasto de amortización. (€/año)

Ce=El gasto que supone comprar el equipo. (€)

Cm= Coste de mantenimiento 10% del coste del equipo, (€)

Aa= Amortización en años de la inversión, supondremos 10. (años)

Coste y amortización de la planta:

Para el experimento MQ: 180.000,00 €/año.

Para el experimento EDAR: 230.000,00 €/año.

Estos costes amortizados se han supuesto aplicando un sobrecoste del 10% dado que la planta tendrá gastos de mantenimiento, y este coste total de la planta incrementado en 10% lo hemos dividido en el total de años útiles de trabajo de la planta que hemos supuesto que serán 10 años.

Esta fórmula se aplicará también para diferentes equipos de la planta ya sea bombas hidráulicas o tanques de almacenamiento.

Coste y amortización de las bombas hidráulicas:

Para el gasto de las bombas detallado en el apartado 5.1.2 utilizaremos 2 bombas a 280.11€ =560 .22 más el coste de mantenimiento :616.24 € a 10 años: 61.62€/año.



Figura 16. Bomba hidráulica biturbina BTC 1HP fuente: electrobombas.es

Para el gasto del sistema de almacenaje:

Aunque hay diversas opciones para almacenar agua el que he escogido yo es de un sistema de almacenaje formado por 10 tanques industriales de acero inoxidable, ya que nuestro tratamiento solo funciona una parte del día el resto del día el efluente deberá ser almacenado en algún lugar, he escogido además disponer de más de un tanque de almacenamiento ya que si ocurriese algún impreviste el sistema es capaz de distribuir al carga al final comparare el precio final de 1 o 10 tanques para comprobar que el gasto no difiere de manera enorme.

Para escoger el tanque primero debemos calcular las integrales del flujo volumétrico, como suponemos V_{cte} podemos obviar las integrales.

A un caudal de 100m³/día el sistema recibe 4.16 m³/h por lo tanto la planta tiene que tratar en funcionamiento 12.5 m³/h.

$$\Delta Sistema = \Delta Entrada - \Delta Salida = 4.16 - 12.5 = -8.34 \text{ m}^3/\text{hora}$$

Como tenemos un delta negativo el sistema elimina agua en funcionamiento, siendo el total eliminado de -333.6 m^3 en una semana laboral normal sin imprevistos, como el sistema tiene que ser capaz de retener el delta, como nuestro Δ_{semanal} es de -333.6 , con un tanque de más de 300 m^3 tendríamos suficiente trabajando en condiciones normales y sin imprevistos, como la planta deberá tener parones de mantenimiento voy a dimensionar para tener un volumen de retención de al menos $350\text{-}400 \text{ m}^3$

Por lo tanto, consultando tablas de suministradores el coste de un tanque de almacenaje de 400 m^3 es de 38500€ .

Si queremos un almacenaje mejor en diversos tanques, yo escogiendo 2 de 250 m^3 : 45000€

Aplicando amortización a 10 años y mantenimiento: 4950€/año

El plano general de la planta:

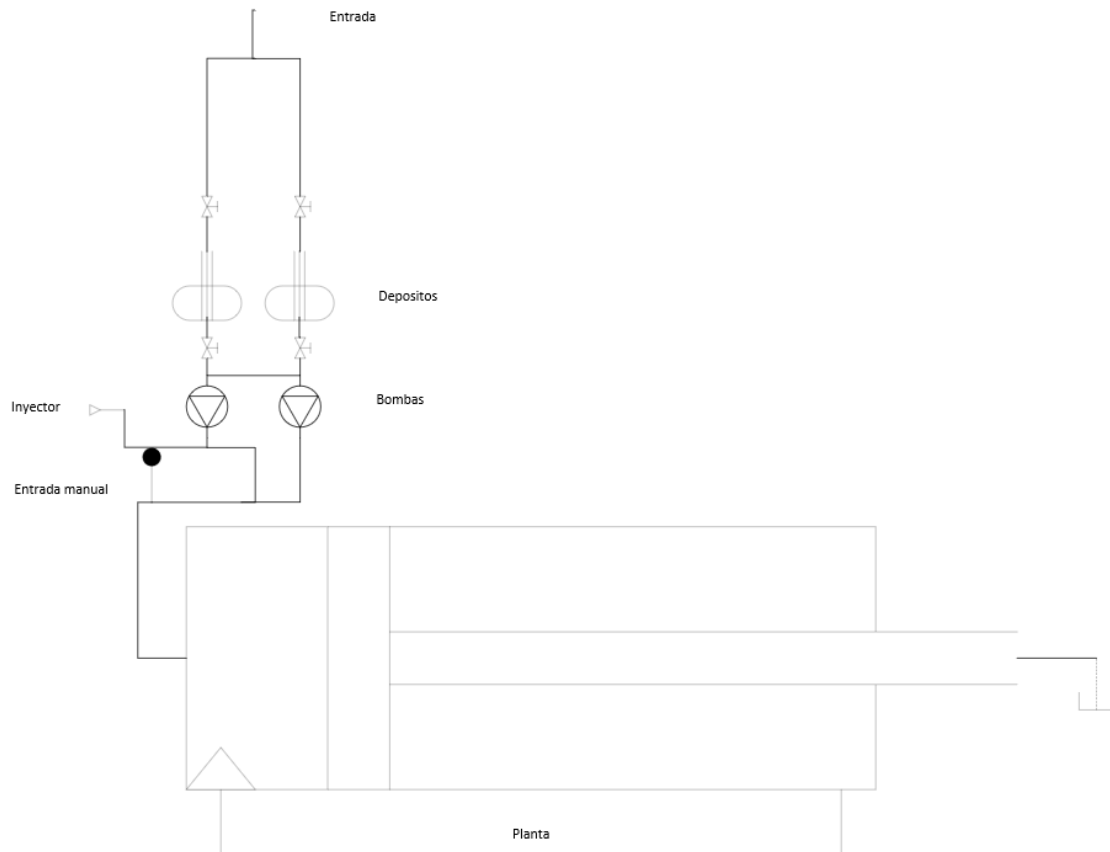


Figura 17. Plano de la planta escalada.

5.3. Gasto energético:

Al ser un sistema hidráulico debe estar accionado por un motor o bomba hidráulica que tiene que trabajar a un caudal de $4.1666 \text{ m}^3/\text{hora}$.

Además del coste de funcionamiento habrá que adquirir dos bombas que trabajen a mitad del caudal para evitar el paro de la planta en caso que una de las bombas fallase momentáneamente:

El caudal mínimo que necesitamos es de $69.33 \text{ L}/\text{min}$ he escogido dos bombas de capacidad de $80 \text{ L}/\text{min}$ ya que es la más próxima, cada una tienen un valor de 280.11 € , y de potencia 1 HP y consumo de $0.8292 \text{ kW}/\text{h}$ trabajando ambas a la mitad de potencia y 8 horas al día nos da un consumo diario de $6.6336 \text{ kW}/\text{día}$ $1665 \text{ kW}/\text{año}$ y $0.663 \text{ kW}/\text{m}^3$

Los cálculos anteriores salen al aplicar: $G_e = W \cdot t \cdot P_{kW}$ (17)

Donde:

Ge: gasto energético total de la planta (€)

W: potencia de la planta (kW/h) provenientes del Volt-Amperio de la bomba.

t: horas de trabajo de la planta en horas

P_{kW} precio del kW/h del suministrador: en el caso de Endesa: 0.2075 €/kW

Aplicando la formula $G_e = 1.37\text{€/día}$, 345.49€/año y 0.1375€/m^3

5.4. Coste de uso de productos químicos:

Para el correcto funcionamiento de la planta se utilizan 4 productos principalmente:

Peróxido de Hidrógeno al 30 v/v, en cada lote se aplican 8mL por tratamiento a 5L por lo tanto será una cantidad de

$$\text{Coste de } H_2O_2 = \text{Volumen de } H_2O_2 * \text{Precio de por L } H_2O_2 \text{ (19)}$$

Siendo el volumen de H_2O_2 : $8 \cdot 10^{-6} * 100 / 5 \cdot 10^{-3} = 0.16\text{m}^3$

Si el litro de peróxido vale 0,93€ lo multiplicamos por el número de litros (0.160)
=148,80€/día

Ácido sulfúrico 1N 98%.

Aplicaremos de manera adaptada la ecuación 19 aplicando el volumen y coste por L correspondiente al ácido sulfúrico:

A un precio de 1 L de Sulfúrico (0.93€) si los volúmenes que utilizamos son respectivamente 1.25 y 6 mL por cada 5L a tratar, si lo trasladamos a los 100 m³ que son 25L para trasladar el experimento MQ+HS a pH 5. Y para el experimento en matriz EDAR 120L al día.

Hidróxido de sodio 1 N suponiendo una cantidad igual al de Sulfúrico:

Suponiendo la misma cantidad de volumen de ácido a base y siendo el precio del hidróxido sódico 1 N de 3.22€/L y un gasto de material químico por experimento de 25L y 120 L.

Hierro (II) heptahidratado

En lo que se refiere al último producto químico utilizado, tiene un precio de 25€/kg al utilizarse 0,124g son utilizados por cada 5L por lo tanto para 100 m³ necesitaremos una cantidad de 2,48 Kg.

Agrupando todos los costes del escalado para el experimento MQ:

Tabla 8. Resumen de costes desglosados por cada producto químico (MQ+HS).

MQ+HS	coste Kg o L	Volumen o masa	coste diario	coste anual	coste por m ³
Peróxido de Hidrógeno al 30 v/v	0,93	160,00	148,80	54.312,00	1,49
Ácido sulfúrico 1N 98%	1,98	25,00	49,50	18.067,50	0,50

Fe (II) heptahidratado	25,00	2,48	62,00	22.630,00	0,62
Hidróxido de sodio 1 N	3,22	25,00	80,50	29.382,50	0,81
Total	31,13	212,48	340,80	124.392,00	3,41

Si hacemos lo mismo para el experimento EDAR:

Tabla 9. Resumen de costes desglosados por cada producto químico (EDAR).

EDAR	coste Kg o L	Volumen o masa	coste diario	coste anual	coste por m ³
Peróxido de Hidrógeno al 30 v/v	0,93	160,00	148,80	54.312,00	1,49
Ácido sulfúrico 1N 98%	1,98	120,00	237,60	86.724,00	2,38
Fe (II) heptahidratado	25,00	2,48	62,00	22.630,00	0,62
Hidróxido de sodio 1 N	3,22	120,00	386,40	141.036,00	3,86
Total		402,48	834,80	304.702,00	8,35

5.5. Gasto de personal

La planta no funciona de manera automatizada por lo que vamos a suponer que dispondremos de 2 personas haciendo un turno de 8 horas, será un Ingeniero químico y un técnico de laboratorio.

Como su jornada no será solo el funcionamiento de la planta vamos a suponer que el gasto será el 5 y 10% de su salario corresponden a G2 y G4 según el BOE del convenio colectivo del personal laboral.

Tabla 10. Tabla retributiva anual según conjunto de actividades anexo II. Fuente BOE-A-2019-7414.

Grupo profesional	Salario base	Pagas extraordinarias *	Total
G1	24.685,08	4.114,18	28.799,26
G2	20.493,84	3.415,64	23.909,48
G3	16.199,64	2.699,94	18.899,58
G4	14.013,96	2.335,66	16.349,62

Según lo estipulado el coste de personal será de:

Tabla 11. Coste de personal.

Empleado	€/mes	€/m3	Coste anual amortizado
Ingeniero	1.992,41	0,6641	26.299,81
Técnico	1.362,42	0,4541	17.983,94
Total	3.354,84	1,12	44.283,75

Por lo tanto, el coste anual de personal es de 44.283,75€

5.6. Resumen agrupado de costes.

Para comparar debidamente los costes y comprobar discrepancias vamos a agrupar los costes por tipos y comparar ambos experimentos:

Agrupando todos los costes anuales amortizados:

Tabla 12. Resumen de costes para el escalado de la planta MQ+HS

Tipo de gasto	anual amortizado	día	m ³
Planta	180.000,00	493,15	4,93
Producto químico	124.392,00	340,80	3,41
Bombas	61,62	0,17	0,00
Tanques	4.950,00	13,56	0,14
Personal	44.283,75	121,33	1,21
Energía	345,49	0,95	0,01
total	354.032,86	969,95	9,70

Agrupando todos los costes en esta ocasión para el escalado EDAR obtenemos la siguiente tabla:

Tabla 13. Resumen de costes para la planta escalada EDAR.

Tipo de gasto	anual amortizado	día	m3
Planta	230.000,00	630,14	6,30
Producto químico	304.702,00	834,80	8,35
Bombas	61,62	0,17	0,00
Tanques	4.950,00	13,56	0,14
Personal	44.283,75	121,33	1,21
Energía	345,49	0,95	0,01
Total	584.342,86	1.600,94	16,01

5.7. Comparativa de costes según experimentos:

Para observar mejor la diferencia de costes compararemos cada apartado respecto las dos plantas:

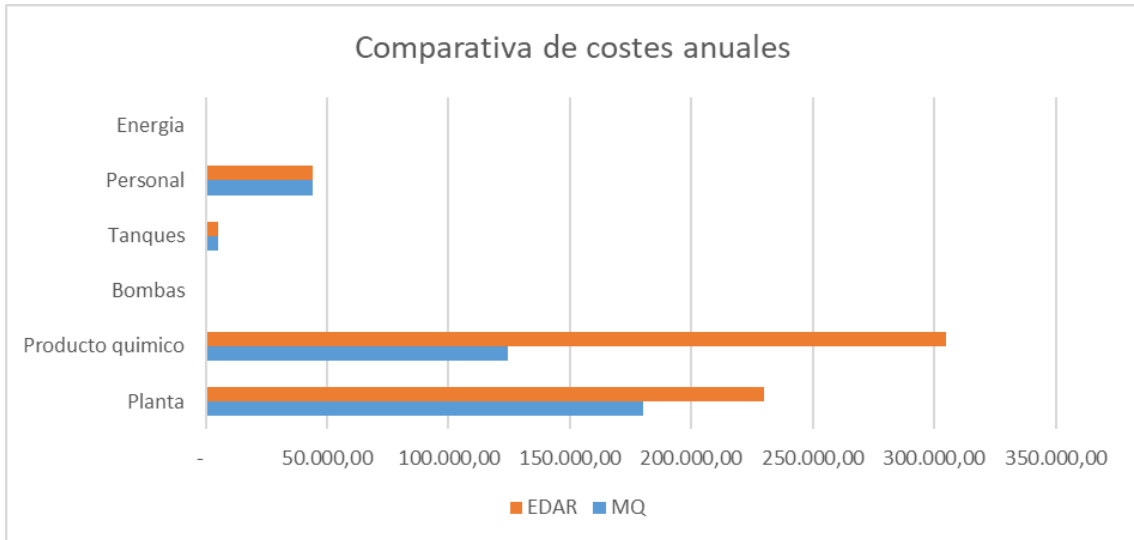


Figura 18. Comparativa de costes de ambas plantas escaladas por año, MQ+HS y EDAR.

Se puede observar que la mayoría del coste del tratamiento es debido a los productos químicos y a la planta, cabe destacar que en condiciones más cercanas a la realidad el consumo de material químico es mucho mayor, este sistema no consume tanta energía como por ejemplo la utilización de corriente eléctrica o lampara UV por lo cual si se utilizasen este tipo de tratamientos los costes de productos disminuirían, pero el de energía se incrementaría.

6.0. Conclusiones.

Tras revisar los resultados obtenidos se pueden extraer estas conclusiones:

- Los procesos de oxidación avanzada centrados en la reacción de Fenton son capaces de eliminar contaminantes emergentes conocidos como Fluoroquinolonas.
- La adición de sustancias húmicas aumenta la degradación en matriz MQ, aunque esto no se traslada en condiciones EDAR, que son más cercanas a la realidad.
- Los costes son mayores en el escalado EDAR que en el escalado MQ+HS.
- La mayoría de los costes en el sistema son derivados de la planta, seguido de los costes de productos químicos.
- La utilización de sustancias húmicas implica un aumento del coste dado que implican mayor consumo de productos químicos para virar el pH.
- Las industrias responsables de este problema medioambiental pueden hacerse cargo de sus emisiones si implantan un sistema como el que hemos estudiado.

7.0 Bibliografía:

- PubChem <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
- Abbassi, B. E., Saleem, M. A., Zytner, R. G., Gharabaghi, B., & Rudra, R. (2016). Antibiotics in wastewater: Their degradation and effect on wastewater treatment efficiency. *Journal of Food, Agriculture and Environment*, 14(3–4), 95–99.
- Gonzalez, R. A. (2018). Dr . Roberto A . González Castellanos Profesor Titular Adjunto Investigador Auxiliar. June.
- Murray, C. J., Ikuta, K. S., Sharara, F., Swetschinski, L., Robles Aguilar, G., Gray, A., Han, C., Bisignano, C., Rao, P., Wool, E., Johnson, S. C., Browne, A. J., Chipeta, M. G., Fell, F., Hackett, S., Haines-Woodhouse, G., Kashef Hamadani, B. H., Kumaran, E. A. P., McManigal, B., ... Naghavi, M. (2022). Global burden of bacterial antimicrobial resistance in 2019: a systematic analysis. *The Lancet*, 399(10325), 629–655. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(21\)02724-0](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(21)02724-0)
- Salimi, M., Esrafil, A., Gholami, M., Jonidi Jafari, A., Rezaei Kalantary, R., Farzadkia, M., Kermani, M., & Sobhi, H. R. (2017). Contaminants of emerging concern: a review of new approach in AOP technologies. *Environmental Monitoring and Assessment*, 189(8). <https://doi.org/10.1007/s10661-017-6097-x>
- Sancho, J., Riesco, J., & Jiménez, C. (2012). Atlas de Radiación Solar en España utilizando datos del SAF de Clima de EUMETSAT. Ministerio de Agricultura, ..., 162. <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Atlas+de+Radiación+Solar+en+España+utilizando+datos+del+SAF+de+Clima+de+EUMETSAT#0>
- Shah, Z. H., Rehman, H. M., Akhtar, T., Alsamadany, H., Hamooh, B. T., Mujtaba, T., Daur, I., Al Zahrani, Y., Alzahrani, H. A. S., Ali, S., Yang, S. H., & Chung, G. (2018). Humic substances: Determining potential molecular

regulatory processes in plants. *Frontiers in Plant Science*, 9(March), 1–12.

<https://doi.org/10.3389/fpls.2018.00263>

- The European Federation of National Water Services. (2017). Europe's water in figures. 22.
https://www.danva.dk/media/3645/eureau_water_in_figures.pdf
- Trevisan, S., Botton, A., Vaccaro, S., Vezzaro, A., Quaggiotti, S., & Nardi, S. (2011). Humic substances affect Arabidopsis physiology by altering the expression of genes involved in primary metabolism, growth and development. *Environmental and Experimental Botany*, 74(1), 45–55.
<https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2011.04.017>
- Van Doorslaer, X., Dewulf, J., Van Langenhove, H., & Demeestere, K. (2014). Fluoroquinolone antibiotics: An emerging class of environmental micropollutants. *Science of the Total Environment*, 500–501, 250–269.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.075>
- Yang, F., Tang, C., & Antonietti, M. (2021). Natural and artificial humic substances to manage minerals, ions, water, and soil microorganisms. *Chemical Society Reviews*, 50(10), 6221–6239. <https://doi.org/10.1039/d0cs01363c>
- Dr. Robert E. Pettit. Organic matter, humus, humate, humic acid, fulvic acid and humin: Their importance in soil fertility and plant health. Emeritus Associate Professor, Texas A&M University (2012)
- EwaLipczynska-Kochany, Gregor.Sprah, Susan-Harms. Influence of some groundwater and surface waters constituents on the degradation of 4-chlorophenol by the Fenton reaction 1994, [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(94\)00371-Z](https://doi.org/10.1016/0045-6535(94)00371-Z)
- <https://agroambient.gva.es/va/web/pesca/proyectos-en-exposicio-publica>

- Soler, E.(2019),Documentación de vertido Piscicultura Marina mediterránea S.L.
- FAO. (2014),Manual practico de Cultivo de especies marinas en acuicultura.