



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Politécnica Superior de Alcoy

Optimización del uso de extractos de bagazo de uva como
complejantes para procesos tipo Fenton a pHs suaves

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería Química

AUTOR/A: Pérez Bernabeu, Mónica

Tutor/a: Santos-Juanes Jordá, Lucas

Cotutor/a externo: AREVALO AGUADO, JORDI

CURSO ACADÉMICO: 2023/2024

Resumen

El propósito de este trabajo final de grado radica en evaluar la viabilidad de utilizar los extractos solubles de bagazo de uva en el proceso foto-Fenton para la descontaminación de aguas en condiciones cercanas a la neutralidad de pH. Para lograr este objetivo, se ha llevado a cabo un estudio exhaustivo que consta de varias etapas.

En primer lugar, se realizó un repaso en profundidad del marco teórico que respalda este análisis. Esto incluye una revisión de los fundamentos relacionados con la contaminación del agua, abarcando aspectos como las fuentes de contaminantes, los riesgos asociados y la importancia de abordar este problema. También se profundizó en los distintos tipos de tratamientos disponibles para la descontaminación del agua, destacando sus principios de funcionamiento, ventajas y limitaciones.

Una vez establecido el contexto teórico, se procedió a la fase experimental. Durante esta etapa, se llevaron a cabo una serie de experimentos diseñados específicamente para evaluar la efectividad de los extractos solubles de bagazo de uva en el proceso foto-Fenton en condiciones de pH cercanas a la neutralidad. Se prestó especial atención a la variación de diferentes parámetros en estos experimentos, con el propósito de determinar su influencia en los resultados obtenidos.

Los datos y observaciones recopilados en la fase experimental fueron analizados en profundidad, y a partir de esta evaluación, se extrajeron conclusiones significativas. Estas conclusiones jugaron un papel crucial en la determinación de las condiciones de operación óptimas para el proceso foto-Fenton con extractos solubles de bagazo de uva en el tratamiento de aguas contaminadas.

Palabras clave: optimización, Doehlert, Fenton, bagazo, complejantes.

Resum

El propòsit d'aquest treball final de grau és avaluar la viabilitat d'utilitzar els extractes solubles de bagàs de raïm en el procés foto-Fenton per a la descontaminació d'aigües en condicions properes a la neutralitat de pH. Per assolir aquest objectiu, s'ha fet un estudi exhaustiu que consta de diverses etapes.

En primer lloc, es va fer un repàs en profunditat del marc teòric que dona suport a aquesta anàlisi. Això inclou una revisió dels fonaments relacionats amb la contaminació de l'aigua, abastant aspectes com ara les fonts de contaminants, els riscos associats i la importància d'abordar aquest problema. També es va aprofundir en els diferents tipus de tractaments disponibles per a la descontaminació de l'aigua, destacant-ne els principis de funcionament, els avantatges i les limitacions.

Un cop establert el context teòric, es va procedir a la fase experimental. Durant aquesta etapa, es van dur a terme una sèrie d'experiments dissenyats específicament per avaluar l'efectivitat dels extractes solubles de bagàs de raïm en el procés foto-Fenton en condicions de pH properes a la neutralitat. Es va prestar una atenció especial a la variació de diferents paràmetres en aquests experiments, amb el propòsit de determinar la seva influència en els resultats obtinguts.

Les dades i observacions recopilades a la fase experimental van ser analitzades en profunditat, i a partir d'aquesta avaluació, es van extreure conclusions significatives. Aquestes conclusions van jugar un paper crucial en la determinació de les condicions d'operació òptimes per al procés foto-Fenton amb extractes solubles de bagàs de raïm en el tractament d'aigües contaminades.

Paraules clau: optimització, Doehlert, Fenton, bagàs, complexants.

Abstract

The purpose of this final degree project is to evaluate the viability of using soluble extracts of grape bagasse in the photo-Fenton process for the decontamination of water in conditions close to pH neutrality. To achieve this objective, an exhaustive study has been carried out consisting of several stages.

First, an in-depth review of the theoretical framework that supports this analysis was carried out. This includes a review of the fundamentals related to water pollution, covering aspects such as the sources of contaminants, the associated risks and the importance of addressing this problem. The different types of treatments available for water decontamination were also delved into, highlighting their operating principles, advantages and limitations.

Once the theoretical context was established, we proceeded to the experimental phase. During this stage, a series of experiments specifically designed to evaluate the effectiveness of soluble grape bagasse extracts in the photo-Fenton process under pH conditions close to neutrality were carried out. Special attention was paid to the variation of different parameters in these experiments, with the purpose of determining their influence on the results obtained.

The data and observations collected in the experimental phase were analysed in depth, and from this evaluation, significant conclusions were drawn. These conclusions played a crucial role in determining the optimal operating conditions for the photo-Fenton process with soluble grape bagasse extracts in the treatment of contaminated water.

Keywords: optimization, Doehlert, Fenton, bagasse, complexing agents.

Agradecimientos

Me gustaría expresar mi más sincera gratitud a todas las personas que han contribuido de alguna manera a la realización de este TFG. Sin su apoyo y colaboración, este proyecto no habría sido posible.

En primer lugar, quiero agradecer a mis padres y a mi hermano, por su constante apoyo, paciencia y comprensión durante todo el proceso, por creer en mí y motivarme a seguir adelante.

También quiero dar las gracias a mis profesores, a mi tutor Dr. Lucas Santos-Juanes Jordá y a mi cotutor Jordi Arévalo Aguado, por su orientación, conocimientos y valiosos consejos. Su dedicación y compromiso han sido fundamentales para mi formación académica.

Asimismo, a todos mis compañeros de clase, por compartir experiencias, conocimientos y momentos inolvidables, ya que juntos hemos superado desafíos y crecido como profesionales. Y a mis amigos y amigas, por su apoyo incondicional, por escucharme cuando lo necesitaba y por ser parte de mi vida universitaria.

Por supuesto, a la Universidad Politècnica de València, por brindarme la oportunidad de estudiar y desarrollarme en un entorno académico excepcional. En este contexto, me gustaría reconocer al Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, donde he realizado la mayoría de la investigación, y a todos los individuos que conforman el grupo de investigación de Procesos de Oxidación Avanzada de la Escuela Politécnica Superior de Alcoy.

También me gustaría reconocer a los autores cuyos artículos he consultado para la elaboración de este TFG. Sus investigaciones han sido una fuente invaluable de conocimiento.

Y, por último, pero no menos importante, cabe destacar la labor del proyecto COMPLEXFER, que investiga cómo acondicionar aguas para riego a través de las sustancias complejantes presentes en los residuos de la industria vitivinícola.

En definitiva, este Trabajo de Fin de Grado es el resultado del esfuerzo conjunto de muchas personas, y estoy profundamente agradecida a todas ellas.

Índice de contenidos

1. Introducción	14
1.1. Antecedentes	14
1.2. Contaminantes del agua	15
1.3. Contaminantes emergentes (CEs)	19
1.3.1. Productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCPs)	19
1.3.2. Pesticidas	21
1.3.3. Retardantes de llama (FR)	22
1.3.4. Compuestos disruptores endocrinos (EDCs)	22
1.3.5. Edulcorantes artificiales y sus metabolitos (ASW)	23
1.4. Tratamiento de aguas residuales: etapas	23
1.4.1. Pretratamiento	24
1.4.2. Tratamiento primario	24
1.4.3. Tratamiento secundario	24
1.4.4. Tratamiento terciario	25
1.5. Procesos de Oxidación Avanzada (POAs)	26
1.5.1. Fotocatálisis heterogénea	27
1.5.2. Ozonización	27
1.5.3. Tecnologías de ultrasonidos: procesos sonoquímicos	28
1.5.4. Fenton y foto-Fenton	29
1.5.4.1. Ligandos de hierro: sustancias húmicas	32
2. Objetivos	35
3. Experimental	36
3.1. Materiales y reactivos	36
3.2. Instrumental y técnicas de análisis	48
3.3. Procedimiento experimental	51
3.3.1. Caracterización del residuo sólido: bagazo de uva	51
3.3.1.1. Porcentaje de humedad	51
3.3.1.2. Porcentaje en carbono del residuo seco	51
3.3.2. Extracción y caracterización del extracto obtenido	52
3.3.2.1. Medida DQO	54
3.3.2.2. Porcentaje de carbono en los extractos líquidos	55
3.3.2.3. Estabilidad de complejos de hierro en el extracto	55
3.3.2.4. Fluorimetría	56
3.3.2.5. Medida concentración compuestos fenólicos (Método Folin)	57

3.3.3.	Foto-Fenton.....	60
3.3.3.1.	Matriz Doehlert.....	60
	Cálculo del volumen de HLS	62
	Cálculo del volumen de H ₂ O ₂	63
3.3.3.2.	Ensayos en el laboratorio.....	66
3.3.4.	Determinación del hierro en disolución.....	70
4.	Resultados y discusión	72
4.1.	Caracterización del residuo sólido: bagazo de uva	72
4.1.1.	% Humedad	72
4.1.2.	% Carbono	72
4.2.	Extracción y caracterización del extracto obtenido	73
4.2.1.	Medida DQO.....	73
4.2.2.	Medida TOC.....	74
4.2.3.	EOC: Estado de oxidación del carbono.....	74
4.2.4.	Estabilidad de los complejos de hierro en el extracto.	76
4.2.5.	Eficiencia de la extracción	78
4.2.6.	Fluorimetría.....	79
4.2.7.	Medida concentración compuestos fenólicos (Método Folin).	81
4.3.	Foto-Fenton.....	83
	Experimento 0	84
	Experimento 1	86
	Experimento 2	88
	Experimento 13.....	90
	Malla de la superficie de respuesta estimada.....	93
	Contornos de la superficie de respuesta estimada.....	95
4.4.	Determinación del hierro en disolución.....	97
4.	Escalado a Planta Industrial	100
4.1.	Escalado del equipo y reactivos	100
4.2.	Descripción del proceso completo.....	104
5.	Estudio económico y presupuesto	105
5.1.	Costes de inversión	105
5.2.	Costes fijos	110
5.2.1.	Gastos en personal.....	110
5.2.2.	Gastos de amortización.....	111
5.2.3.	Gastos de mantenimiento.....	111
5.3.	Costes variables.....	111

5.3.1. Gastos energéticos	111
5.3.2. Gastos en productos químicos	112
5.4. Costes de operación	114
5.5. Costes totales	114
6. Conclusiones	115
7. Bibliografía	117
8. Planos	123
8.1. Plano 1: Diagrama de flujo de la planta industrial	123
8.2. Plano 2: Vistas del reactor RPR	125

Índice de figuras:

Figura 1. Objetivos de desarrollo sostenible (ODS).....	14
Figura 2. Amoxicilina (AMOX)	20
Figura 3. Carbamazepina (CBZ)	20
Figura 4. Acetaminofén (AZMF)	20
Figura 5. Estructura molecular de los éteres de difenilo polibromados (PBDE)	22
Figura 6. Estructura molecular de la sacarina (E954).....	23
Figura 7. Estructura molecular del aspartamo (E951).....	23
Figura 8. Estructura molecular de la sucralosa (E955)	23
Figura 9. Estructura molecular del acesulfamo (E950)	23
Figura 10. Mecanismo de reacción Fenton y foto-Fenton	30
Figura 11. Especiación del Fe(III) en disolución acuosa en función del pH para una concentración de $1.0 \cdot 10^{-5}$ M de Fe (III) a 25° C. [51].....	31
Figura 12. Posibles mecanismos de reacción del proceso foto-Fenton [44].....	32
Figura 13. Propiedades fisicoquímicas de las sustancias húmicas	33
Figura 14. Estructura de los ácidos húmicos	34
Figura 15. Estructura de los ácidos fúlvicos	34
Figura 16. Espátula	36
Figura 17. Vidrio reloj.....	36
Figura 18. Papel de filtro	36
Figura 19. Papel Parafilm.....	36
Figura 20. Pipeta Pasteur	37
Figura 21. Micropipeta	37
Figura 22. Agitador magnético	37
Figura 23. Imán	37
Figura 24. Embudo	37
Figura 25. Vasos de precipitados.....	38
Figura 26. Matraces aforados.....	38
Figura 27. Gradillas.....	38
Figura 28. Viales para cromatografía	38
Figura 29. Cronómetro	39
Figura 30. Baño por ultrasonidos	39
Figura 31. Simulador solar.....	39
Figura 32. Kits de DQO	40
Figura 33. Colador	40
Figura 34. Cubeta para espectroscopía.....	40
Figura 35. Viales de vidrio pequeños	40
Figura 36. Tiras indicadoras de $[H_2O_2]$	41
Figura 37. H_2O_2	41
Figura 38. Hierro (III) Nitrato 9-hidrato puro.....	41
Figura 39. Tampón acético	42
Figura 40. Metanol	42
Figura 41. Ácido ascórbico	42
Figura 42. Acetamiprid (ACP)	43
Figura 43. Ácido clofibrico (CLOF)	43
Figura 44. Acetaminofén (AZMF)	43
Figura 45. Cafeína (CAF)	43

Figura 46. Carbamazepina (CBZ)	44
Figura 47. Amoxicilina (AMOX)	44
Figura 48. 1,10-Fenantrolina 0.1%	44
Figura 49. Agua destilada	44
Figura 50. Extracto bagazo de uva.....	45
Figura 51. NaOH 0.1 M.....	45
Figura 52. NaOH 1 M.....	45
Figura 53. H ₂ SO ₄ 0.1 M.....	45
Figura 54. H ₂ SO ₄ 1 M.....	46
Figura 55. Ácido gálico	46
Figura 56. Etanol	46
Figura 57. Reactivo de Folin-Ciocateau	46
Figura 58. Carbonato de sodio anhidro.....	47
Figura 59. Hidróxido de potasio	47
Figura 60. Bagazo de uva.....	47
Figura 61. Balanza analítica.....	48
Figura 62. pH metro	48
Figura 63. Espectrofotómetro	48
Figura 64. Radiómetro.....	49
Figura 65. Agitador de pala	49
Figura 66. Fotómetro	49
Figura 67. Termorreactor	50
Figura 68. HPLC	50
Figura 69. Analizador TOC.....	50
Figura 70. Fluorímetro.....	51
Figura 71. Agitación de la mezcla mediante el agitador de palas	53
Figura 72. Filtrado del extracto	53
Figura 73. Medida de la masa de ácido gálico	57
Figura 74. Preparación de la disolución de Na ₂ CO ₃ 20% w/v.....	59
Figura 75. Preparación de las disoluciones patrón.	59
Figura 76. Cálculo de la masa de H ₂ O ₂ que interviene en la reacción del contaminante amoxicilina.....	64
Figura 77. Contaminantes presentes en el agua residual tratada.....	66
Figura 78. Ajuste de pH de la disolución problema.	67
Figura 79. Medida de radiación sin la muestra	68
Figura 80. Medida de radiación con la muestra.....	68
Figura 81. Montaje experimental: simulador solar	68
Figura 82. Tipos de tiras indicadoras de [H ₂ O ₂].....	69
Figura 83. Viales con 1 mL de muestra y 500 µL de metanol.....	69
Figura 84. Organización de los recipientes para la prueba de la o-fenantrolina.....	70
Figura 85. Preparación de cubetas para medir absorbancia a 510 nm.....	70
Figura 86. Ejemplo de reactor RPR en una planta de tratamiento solar foto-Fenton. (a) bombas dosificadoras, (b) rueda de paletas, (c) reactor de estanque con canal de rodadura. [73]	105

Índice de tablas:

Tabla 1. Clasificación de los contaminantes del agua	16
Tabla 2. Clasificación de los pesticidas según su peligrosidad	21
Tabla 3. Clasificación de los pesticidas según su vida media	21
Tabla 4. Volúmenes de disolución madre necesarios para preparar las diferentes disoluciones patrón.....	58
Tabla 5. Matriz Doehlert para 3 variables [32].....	60
Tabla 6. Valores experimentales correspondientes a los valores codificados para cada experimento	61
Tabla 7. Cálculo del volumen necesario de HLS y H ₂ O ₂ concentrados en cada experimento.....	65
Tabla 8. Medida del porcentaje de humedad del bagazo de uva	72
Tabla 9. Valores de DQO para extracciones realizadas a diferentes pH [90].....	73
Tabla 10. Resultados de la medida del TOC	74
Tabla 11. Valores de TOC para extracciones realizadas a diferentes pH [90].....	74
Tabla 12. Resultados de absorbancia a 765 nm de las disoluciones patrón de diferente concentración.....	81
Tabla 13. Concentración de compuestos fenólicos en los extractos a pH 9, pH 11 y pH 13	82
Tabla 14. Ratio mg/L de GAE y TOC para los extractos a diferentes pH.....	82
Tabla 15. Porcentaje de eliminación de contaminantes en cada uno de los experimentos realizados	83
Tabla 16. Condiciones del experimento 0	84
Tabla 17. Medidas de pH, absorbancia, radiación y H ₂ O ₂ en el experimento 0.....	84
Tabla 18. C/C ₀ medio de los contaminantes observadas mediante HPLC en el experimento 0 ..	85
Tabla 19. Condiciones del experimento 1	86
Tabla 20. Medidas de pH, absorbancia, radiación y H ₂ O ₂ en el experimento 1.....	86
Tabla 21. Condiciones del experimento 2	88
Tabla 22. Medidas de pH, absorbancia, radiación y H ₂ O ₂ en el experimento 2.....	88
Tabla 23. Condiciones del experimento 13	90
Tabla 24. Medidas de pH, absorbancia, radiación y H ₂ O ₂ en el experimento 13.....	90
Tabla 25. Valores de absorbancia de distintas disoluciones en función de su concentración de hierro	97
Tabla 26. Resultados de hierro en disolución al empezar y al acabar cada experimento.....	98
Tabla 27. Características básicas del reactor RPR empleado	101
Tabla 28. Cantidades necesarias de reactivos por lote	103
Tabla 29. Costos de equipamiento	107
Tabla 30. Productos químicos y su correspondiente coste por lote	113

Índice de gráficas:

Gráfica 1. Capacidad de complejar hierro a pH 5 para los extractos a diferentes pH. [90]	77
Gráfica 2. Capacidad de complejar hierro a pH 6 para los extractos a diferentes pH. [90]	77
Gráfica 3. Capacidad de complejar hierro a pH 7 para los extractos a diferentes pH. [90]	78
Gráfica 4. Resultado fluorimetría para el extracto de bagazo de uva a pH=13.....	79
Gráfica 5. Regiones emisoras típicas de MOD fluorescente dentro de los sistemas EDAR/PTAR: Ty-L (similar a tirosina); Try-L (similar al triptófano); MH (similar a los húmicos microbianos); HLS (similares a los húmicos); FA (ácidos fúlvicos). [91]	80
Gráfica 6. Recta de calibrado para la determinación de compuestos fenólicos.	81
Gráfica 7. Representación de C/CO frente al tiempo para el experimento 0	85
Gráfica 8. Representación de C/CO frente al tiempo para el experimento 1	87
Gráfica 9. Representación de C/CO frente al tiempo para el experimento 2	89
Gráfica 10. Representación de C/CO frente al tiempo para el experimento 13	91
Gráfica 11. Representación comparativa de C/CO frente al tiempo para los experimentos realizados.	92
Gráfica 12. Malla de la superficie de respuesta estimada	93
Gráfica 13. Contornos de la Superficie de Respuesta Estimada.....	95
Gráfica 14. Gráfico de barras del porcentaje de eliminación de contaminantes	96
Gráfica 15. Recta de calibrado del hierro presente en disolución	97

Índice de abreviaturas:

ACP: Acetamiprid

AF: Ácidos fúlvicos

AH: Ácidos húmicos

AMOX: Amoxicilina

ASW: Artificial sweeteners: edulcorantes artificiales

AZMF: Acetaminofén

BPA: Bisphenol-A (Bisfenol-A)

CAF: Cafeína

CBZ: Carbamazepina

CEs: Contaminantes Emergentes

CLOF: Ácido Clofibrico

DBO: Demanda Biológica de Oxígeno

DBPs: Disinfectant by-products

DQO: Demanda Química de Oxígeno

EDAR: Estación Depuradora de Aguas Residuales

EDCs: Endocrine-disrupting compounds (compuestos disruptores endocrinos)

EDDS: Ethylenediamine-N,N'-succinic acid (ácido etilendiamino-N,N'-succínico)

EDTA: Ácido etilendiaminotetraacético

EOC: Estado de Oxidación del Carbono

FR: Flame retardants (retardantes de la llama)

GAE: Gallic Acid Equivalent (ácido gálico equivalente).

HLS: Humic Like Substances (sustancias tipo húmicas).

HPLC: High Performance Liquid Chromatography (Cromatografía Líquida de Alta Resolución)

MOD: Materia Orgánica Disuelta

NDIR: Infrarrojo no dispersivo

NTA: Ácido nitriloacético

ODS: Objetivos de desarrollo sostenible

OMS: Organización mundial de la salud

OPE: Ésteres organofosforados

PBDE: Polybrominated diphenyl ethers (éteres de difenilo polibromados)

POAs: Procesos de Oxidación Avanzada

PPCPs: Pharmaceuticals and personal care products (productos farmacéuticos y de cuidado personal)

SH: Sustancias Húmicas

STH: Sustancias tipo húmicas

TC: Total Carbon (carbono total)

TIC: Total Inorganic Carbon (carbono inorgánico total)

TOC: Total Organic Carbon (carbono orgánico total)

TrOC: Degrading trace organic pollutants (Contaminantes orgánicos traza)

UV: Ultravioleta

*Información al lector: El lector de este documento podrá observar que hay siglas provenientes del inglés y siglas que provienen del castellano. Se ha decidido no unificarlas a un solo idioma porque estas son las que se suelen utilizar habitualmente en el lenguaje coloquial científico en España y unificarlas a un solo idioma podría llevar a confusiones o a siglas menos conocidas por la sociedad.

1. Introducción

1.1. Antecedentes

El agua es un recurso fundamental para el desarrollo social y económico del ser humano, ya que un 66% del agua total consumida es destinada a la agricultura, un 24% a la industria y al sector energético, un 8% al sector urbano y un 2% a otros (ganadería, recreativas...). [1,8]

Se estima que hay aproximadamente 1.386 millones de kilómetros cúbicos de agua distribuidos en la superficie terrestre, lo que la convierte en el recurso más abundante en la corteza terrestre. Aunque la hidrosfera cubre las tres cuartas partes de la superficie terrestre, sólo el 2,5% del agua total es agua dulce, siendo el 97,5% restante agua de mar salada, no apta para el consumo o uso agrícola. Tres cuartas partes del agua dulce se encuentra en estado sólido en forma de hielo o nieve en glaciares y casquetes polares, y el resto existe en forma líquida en ríos, lagos y cuerpos subterráneos, siendo aprovechable por la humanidad y todavía es suficiente para el consumo humano en todo el mundo, pero la heterogénea distribución de este recurso hace que no todas las zonas tengan la misma disponibilidad. [2,3]

En 2015, las Naciones Unidas adoptaron los 17 Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), que incluyen el ODS 6 centrado en el agua limpia y saneamiento. Entre las metas específicas de este objetivo para 2030 se encuentran: garantizar acceso universal y equitativo al agua potable segura, mejorar la calidad del agua mediante la reducción de aguas residuales sin tratar y fomentar la cooperación internacional en actividades relacionadas con el agua, el saneamiento y la reutilización de aguas residuales. [4]

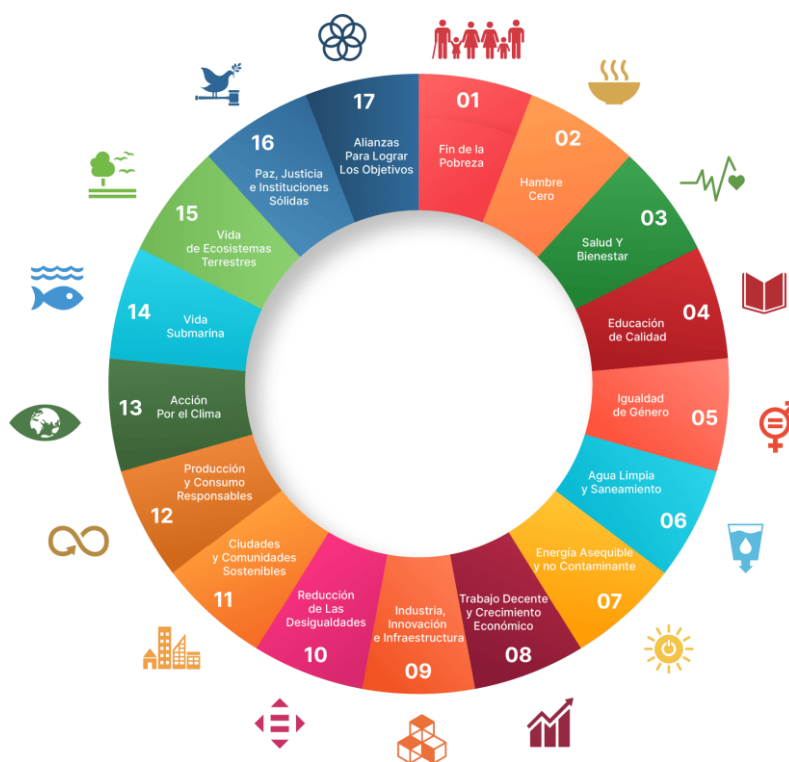


Figura 1. Objetivos de desarrollo sostenible (ODS).

Debido al aumento de la población mundial y la intensificación de actividades que requieren el uso de agua, la escasez de agua afecta a más del 40% de la población, estimándose que esta cifra aumentará con el tiempo debido al cambio climático poniendo al límite los recursos hídricos disponibles. [4]

Hasta la fecha, las tecnologías de desalinización siguen siendo extremadamente caras; por lo tanto, se requiere más investigación sobre este tema, así como tecnología relacionada con la recuperación de aguas residuales, para abordar la escasez de agua. Para ello, el ODS 6 busca invertir en infraestructura, mejorar las instalaciones de saneamiento y fomentar prácticas de reutilización de aguas residuales tratadas. [4]

Una opción viable es utilizar el agua procedente de estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) para su posterior uso en la agricultura, la industria o la ganadería, pero esta agua presenta un problema tras su tratamiento: la presencia de Contaminantes de Preocupación Emergente (CE) y microorganismos. Estos CE (que pueden ser pesticidas, antibióticos, etc.) deben ser tratados y eliminados del efluente para proteger la salud humana y el medio ambiente. Para ello existen una serie de procesos denominados Procesos de Oxidación Avanzada (POA), que son capaces de degradar los CE y desinfectar el agua, cumpliendo así con la nueva normativa europea. [5]

Esta práctica aún está desarrollándose a nivel europeo y español, pero se están logrando avances en zonas como Murcia y la Comunitat Valenciana, donde el agua reutilizada se ha vuelto estratégica para la agricultura. [6]

1.2. Contaminantes del agua

El mundo experimenta una continua expansión, con tecnologías, industrias y patrones de consumo en constante cambio, desarrollo y crecimiento. Este dinamismo contribuye al aumento de vertidos de contaminantes y residuos en las aguas del planeta.

La contaminación del agua se define como la presencia de componentes químicos, físicos o biológicos en cantidades que impiden su uso para un propósito específico [7]. El nivel de contaminación tolerable varía según el uso futuro del agua, ya que un agua puede no ser válida para el consumo humano, pero sí para fines agrícolas.

Los tipos de contaminantes presentes en el agua se pueden clasificar según lo indicado en la **Tabla 1** [8,11]:

Tabla 1. Clasificación de los contaminantes del agua

NATURALEZA	FENÓMENO	EJEMPLOS
Física	Temperatura	Vertidos de agua caliente proveniente de centrales de energía o de procesos industriales, capaz de elevar la temperatura de ríos o embalses con lo que disminuye su capacidad de solubilización de oxígeno y afecta a la vida de los organismos
	Ruido y radiaciones ionizantes	Isótopos radiactivos (isótopos alfa y beta emisores, radio 226/228, radón) disueltos en el agua, se pueden acumular a lo largo de las cadenas tróficas y desarrollar cáncer en seres humanos
	Color	Pigmentos y colorantes
	Materiales en suspensión (turbidez) y sedimentos	El transporte de partículas del suelo como cenizas, arenas, gravilla... aumenta la turbidez del agua y, una vez sedimentan, obstruyen canales, ríos y lagos
Química	Inorgánica	Ácidos, sales (fluoruros, sulfuros, cianuros...) y metales tóxicos como el mercurio, plomo, cadmio... si están en cantidades altas pueden dañar a los seres vivos, disminuir los rendimientos agrícolas y corroer la maquinaria. Además, los nitratos y fosfatos solubles en el agua, si se encuentran en exceso inducen el crecimiento desmesurado de algas y otros organismos provocando eutrofización y olores desagradables.
	Orgánica	Moléculas orgánicas contenidas en petróleo y gasolina, plásticos, plaguicidas, disolventes, detergentes, etc. que permanecen en el agua por largos períodos de tiempo por ser refractarios a la degradación microbiológica. Desechos orgánicos provenientes de heces humanas y ganaderas, pueden ser descompuestos por bacterias aeróbicas consumiendo oxígeno disuelto que, cuando se reduce en exceso, impide la vida de peces y otros seres (eutrofización).
Biológica	Patógenos	Bacterias, hongos, virus, parásitos mayores, protozoos y otros microorganismos, son una causa importante de enfermedades y muertes en países subdesarrollados
	Otros organismos	Otros organismos responsables de malos sabores y olores

Para discernir entre los diversos contaminantes presentes en las aguas es posible emplear una amplia gama de clasificaciones, como la descrita anteriormente en base a su naturaleza física, química o biológica.

Otra clasificación particularmente relevante se fundamenta en la toxicidad de estos contaminantes para el medio ambiente, sirviendo como base para determinar el tratamiento más adecuado en cada caso. Esta clasificación se centra en compuestos con propiedades ecotóxicas y bioacumulativas, los cuales están sujetos a regulaciones especiales en las leyes de vertidos. Dichas regulaciones se apoyan en listas que identifican productos altamente perjudiciales para el medio ambiente, conocidas como 'listas negra y gris'. Las sustancias incluidas en estos listados no deben ser vertidas al medio ambiente superando los valores de concentración establecidos, y su eliminación no está garantizada mediante una serie de procesos de tratamiento. [8]

En la lista negra de sustancias contaminantes cabe destacar la presencia de compuestos organohalogenados, organofosforados, organoestánicos, mercurio, cadmio y compuestos de estos dos, aceites minerales e hidrocarburos de origen petrolífero, etc. [8,9]

Por lo que hace a la lista gris, se incluyen, por ejemplo, fluoruros, amoníaco, nitritos, compuestos inorgánicos de fósforo y fósforo elemental, metales y sus compuestos como zinc, cobre, níquel, cromo y plomo, biocidas y sus derivados no incluidos en la lista negra, entre otros. [8,9]

Determinar si el agua está contaminada se vuelve complicado debido a la diversidad de estados y motivos que pueden llevar a esa condición. Para facilitar su clasificación, se realiza una división basada en el origen de esta contaminación: natural o antrópico. Las fuentes naturales suelen distribuirse de manera dispersa a lo largo de la superficie terrestre y no provocan alteraciones muy notables en el medio, exceptuando algunos lugares donde pueden concentrarse contaminantes. El mercurio que se encuentra naturalmente en la corteza terrestre y en los océanos es un ejemplo de contaminación de la biosfera, más importante que el procedente de la actividad humana. Ejemplos frecuentes de contaminación natural se deben a [8,10,11]:

- El clima: En áreas secas, el reducido drenaje puede causar estancamiento e incrementar la actividad microbiológica. En cambio, en zonas con lluvias frecuentes, se pueden dar problemas de escorrentía rápida e inundaciones, lo que provocaría la re-suspensión de sedimentos o partículas. En la fase de precipitación, el agua arrastra suciedad de diversas fuentes, como partículas atmosféricas, materia orgánica urbana, pesticidas agrícolas y sustancias industriales posiblemente tóxicas.
- Incendios: mayormente causados por humanos, pero también posibles de forma natural, son relevantes al considerar su impacto en la calidad del agua. La extracción sólido-líquido de la ceniza y madera carbonizada en agua puede llevar consigo fenoles y nitratos, reduciendo la calidad del agua. Además, estos eventos resultan en la pérdida de un filtro natural de agua, representado por la vegetación afectada por el fuego.
- Estratificación térmica: los estanques y lagos profundos se estratifican térmicamente debido al calentamiento superficial durante el equinoccio de primavera, afectando el ciclo de crecimiento microbiológico y de nutrientes.
- La topografía: la cantidad de residuos, sedimentos, nutrientes y actividad biológica presentes, puede estar influenciada por la inclinación del terreno y el tiempo de residencia del agua en este.
- Intrusión salina: En áreas costeras, la interacción entre el agua salada y dulce, tanto en aguas de la superficie como del subsuelo, afecta a la calidad del agua ya que puede influir negativamente en la explotación de pozos y ríos.

- La geología: La composición del agua y su dureza puede verse afectada por el material con el que se ha construido el suelo, por lo que impacta directamente en la calidad del agua superficial y subterránea.

En cuanto a la contaminación de origen humano, que es la de mayor importancia, tiene sus raíces en actividades antropogénicas. Los niveles de contaminantes de origen antrópico vertidos son considerablemente más elevados en comparación con las fuentes naturales. Esta mayor concentración aumenta el riesgo ambiental y para la salud. Además, las clases de contaminantes de origen humano (y subproductos generados debido a la degradación parcial dentro de un entorno natural) liberados al medio ambiente, abarcan una variedad más extensa. Existen cuatro focos principales de contaminación antropogénica, que son [8,10,11]:

- Origen industrial: Aguas residuales con calidad variable y contaminantes diversos (de forma disuelta o en suspensión, dispersa o discreta, orgánica o inorgánica) según el sector, como los de la industria química, minera, alimentaria, papelera, textil y energética.
- Vertidos urbanos: Aguas urbanas con alimentos, basuras, y jabones, presentando materias flotantes, color grisáceo y gran cantidad de materia orgánica; opción de depuración mediante tratamientos biológicos.
- Origen naval: Contaminación causada por barcos petroleros, que vierten grandes cantidades de hidrocarburos. Las principales rutas de transición de estos barcos han experimentado modificaciones en su estratificación a causa del incremento de materia orgánica y grasas.
- Actividades agrícolas y ganaderas: Consecuencias de la limpieza ganadera que requiere mucha agua que se carga de materia orgánica, microorganismos y nutrientes. La contaminación es muy dispersa (grandes áreas) y por tanto complicada de controlar y remediar; nitratos son el principal contaminante.

La diversidad de contaminantes introducidos por estas actividades cubre desde sólidos en suspensión, metales pesados, hidrocarburos, petróleo, cromo, cianuros, tensoactivos, sulfuros, colorantes, grasas, disolventes orgánicos, aceites, mercurio, fluoruros, cianuros, amoníaco, nitritos, ácido sulfhídrico, plomo, plata, selenio, zinc, organohalogenados, organosilícicos, organofosforados, antibióticos, antidepresivos, biocidas, fertilizantes orgánicos, etc. [8]

Las diversas fuentes de contaminantes se pueden subdividir en dos categorías principales: las puntuales y las no puntuales. Las más comunes son las fuentes puntuales y localizadas, que son discretas ya que representan aquellas actividades donde los desechos provienen de una red de tuberías que descargan en un punto específico, lo que facilita su control y tratamiento. Ejemplos de este tipo de contaminación incluyen las aguas residuales de refinerías o de la industria papelera, drenajes en minas y efluentes domésticos e industriales. Por otro lado, las fuentes no puntuales de origen difuso abarcan áreas extensas, causando una contaminación difícil de identificar, controlar y de medir, siendo principalmente generadas por escorrentías. Esta fuente de contaminación puede introducir excesos de fertilizantes, herbicidas e insecticidas de la agricultura, así como posibles vertidos provenientes de una amplia variedad de actividades humanas para las que los contaminantes no poseen un punto de entrada dentro de curso de agua. [8,10,11]

1.3. Contaminantes emergentes (CEs)

Se entiende como Contaminantes Emergentes a aquellos compuestos de distinta procedencia y naturaleza química que han sido identificados en los últimos años en efluentes hospitalarios, efluentes de la industria agroalimentaria y ganadera, y, frecuentemente, en efluentes de las EDAR, las cuales no logran eliminarlos totalmente ya que la naturaleza de estos CE los hace resistentes a los tratamientos básicos llevados a cabo en estas, quienes se convierten así en una de las principales fuentes de CEs vertidos al medio ambiente, ya que el agua tratada se libera en éste. Pese a encontrarse aún en bajas concentraciones (aunque crecientes, oscilando entre ng/L y µg/L), el efecto sinérgico y acumulativo es de gran preocupación en la comunidad científica por su alto potencial tóxico que puede causar un gran impacto ambiental además de causar problemas en la salud humana. [16,20]

Estos contaminantes se pueden categorizar en diversos grupos, que incluyen productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCPs), compuestos disruptores endocrinos (EDCs), retardantes de llama (FR), pesticidas, edulcorantes artificiales y sus metabolitos (ASW), así como otras muchas sustancias consumidas diariamente como la cafeína, el petróleo, la gasolina, disolventes y detergentes con estructuras moleculares complejas de difícil degradación por parte de microorganismos [16]. Para el presente trabajo se ha empleado una mezcla de seis contaminantes emergentes, alguno de los cuales ya ha sido nombrado: cafeína, acetamiprid, ácido clofbrico, carbamazepina, amoxicilina y acetaminofén.

1.3.1. Productos farmacéuticos y de cuidado personal (PPCPs)

En el grupo de los Productos Farmacéuticos y Productos de Cuidado Personal (PPCP) se incluyen diversos compuestos químicos que se utilizan tanto para curar y prevenir enfermedades, como para mejorar la calidad de vida, entre ellos: antihipertensivos, antimicrobianos, antiepilépticos, y analgésicos (destacando el ibuprofeno y el acetaminofén), los cuales poseen una conexión crítica con situaciones letales, especialmente en el caso de sobredosis debido a su consumo desmesurado [17,18,19].

Los PPCPs pueden permanecer inalterados después de pasar por Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) o transformarse en otros PPCP incluso más contaminantes que el inicial. La presencia persistente de estos compuestos en las EDAR se debe, en parte, a que el cuerpo humano no siempre los metaboliza por completo, permitiendo que se excreten como metabolitos activos o en su forma química original no modificada. Los productos farmacéuticos no sólo ingresan al medio ambiente a través de las aguas residuales domésticas (ducha, baño, afeitado, piscinas...), sino también por el uso agrícola y las aguas residuales industriales derivadas de la fabricación de productos. La falta de tratamiento adecuado de estos contaminantes puede dar lugar a su entrada en ríos y mares, por lo que ya se han detectado en aguas superficiales y subterráneas, pudiendo contaminar estas últimas o quedar retenidos en el suelo, afectando negativamente al ecosistema además de poder afectar a la vida humana a través de lo que se conoce como cadena trófica, que es la transferencia de sustancias a través de diferentes especies animales y vegetales en el proceso alimentario. La preocupación en este tipo de productos ha sido la de encontrar algunos de ellos, como el anticonvulsivo carbamazepina o ácido clofbrico en aguas potables aptas para el consumo humano en diferentes regiones como Etiopía, Turquía

o Brasil. El problema principal se encuentra en los países con un aumento notable en la industria farmacéutica, ya que sus gobiernos establecen regulaciones menos estrictas y condiciones menos rigurosas para el control y el vertido de residuos. Esto se ve reflejado en estudios que muestran la presencia de hasta 20 tipos de antibióticos en un río en Shanghái, China. [21,22]

La presencia de antibióticos, como la tetraciclina y la amoxicilina, en residuos genera especial inquietud, ya que su presencia en efluentes puede propiciar el desarrollo de bacterias resistentes a estos medicamentos. La resistencia a los antibióticos es considerada uno de los mayores riesgos para la salud global por la Organización Mundial de la Salud, con impactos significativos en el desarrollo humano [23]. Las EDAR urbanas y las aguas residuales hospitalarias se destacan como fuentes significativas de vertidos de antibióticos al medio ambiente, contribuyendo a la propagación de resistencia antimicrobiana. [24]

Adicionalmente, los productos de cuidado personal, como perfumes, fragancias, protectores solares y repelentes de insectos, a diferencia de los farmacéuticos, pueden introducirse directamente en el medio ambiente, ya sea a través de volatilización en el aire o en aguas recreativas [21]. Pueden ser un problema debido a su naturaleza lipófila, lo que los hace propensos a la bioacumulación, amenazando los ecosistemas a medida que se acumulan en los organismos a lo largo de la cadena alimentaria. [25]

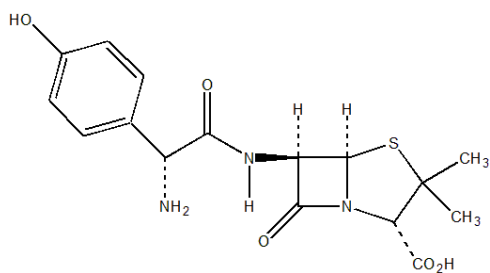


Figura 2. Amoxicilina (AMOX)

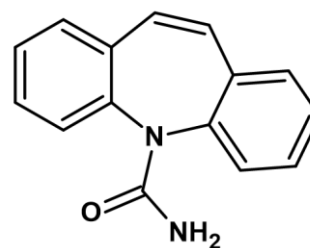


Figura 3. Carbamazepina (CBZ)

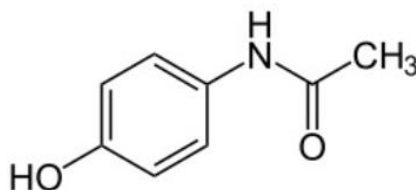


Figura 4. Acetaminofén (AZMF)

1.3.2. Pesticidas

Los pesticidas, que incluyen insecticidas, herbicidas y fungicidas, tienen su origen principalmente en aguas residuales domésticas (limpieza inadecuada, escorrentía de jardines, etc) y escorrentía agrícola, siendo diseñados para combatir plagas. Estudios recientes se centran en los impactos de los metabolitos liberados durante su descomposición, revelando que estos metabolitos pueden ser más tóxicos que los compuestos originales. La exposición a pesticidas puede ocurrir a través de alimentos, agua, aire, tierra y productos industrializados, representando un problema relevante en la sociedad moderna. Dentro de esta categoría, se incluyen derivados de anilina, compuestos organoclorados y organofosforados, todos los cuales han suscitado preocupaciones significativas en relación con su impacto en el medio ambiente y la salud humana. Algunos pesticidas, se vinculan con alteraciones hormonales y tienen la capacidad de actuar como disruptores endocrinos. [26]

La clasificación de pesticidas según su peligrosidad, de acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (OMS), se presenta en la **Tabla 2** [21]:

Tabla 2. Clasificación de los pesticidas según su peligrosidad

Clase	Toxicidad	Ejemplos
Clase IA	Extremadamente peligrosos	Paratión, Dieldrín
Clase IB	Altamente peligrosos	Eldrín, Diclorvos
Clase II	Moderadamente peligrosos	DDT, Clordano
Clase III	Ligeramente peligrosos	Malatión

Hay otra clasificación que considera la vida media de los pesticidas, y se puede consultar en la **Tabla 3** [21]:

Tabla 3. Clasificación de los pesticidas según su vida media

Persistencia	Vida media	Ejemplos
No persistentes	Hasta 12 días	Malatión, Diazinón, Carbarilo
Moderadamente persistentes	Semanas	Paratión, Lannate
Persistentes	De 1 a 18 meses	DDT, Aldrín, Dieldrín
Permanentes	De varios meses	Productos hechos a partir de Hg, Pb o As

Finalmente, los pesticidas pueden ser categorizados según su estructura química, abarcando desde compuestos inorgánicos hasta compuestos organofosforados [21].

A pesar de los esfuerzos realizados en las EDAR, existe una limitación en su capacidad para eliminar completamente los pesticidas presentes en las aguas residuales. Como resultado, la descarga de estas instalaciones contribuye a la introducción de pesticidas en el medio acuático, generando preocupaciones sobre la contaminación del agua y sus efectos en la biodiversidad y la salud de organismos acuáticos. [27]

1.3.3. Retardantes de llama (FR)

Dos de las familias de FR más comunes son los compuestos retardantes de llama halogenados, como los éteres de difenilo polibromados (PBDE), y los compuestos retardantes de llama que contienen fósforo, como los retardantes de llama de ésteres organofosforados (OPE). Los primeros, han sido ampliamente utilizados industrialmente como FR para la prevención de posibles incendios, incrementando la seguridad de la industria, y para conceder propiedades ignífugas a productos de uso común como equipos electrónicos, colchones, tapicería, alfombras y materiales de construcción [28]. La hidrofilia es una propiedad a desatacar de los PBDE, ya que es la que facilita su absorción en los lodos de las EDAR, que pueden ser una fuente importante de FR liberados en las aguas superficiales y por ello se consideran CE. A mediados de los 2000, estos fueron progresivamente retirados de su uso a causa de las inquietudes sobre su potencial toxicidad, por lo que los OPE fueron ocupando gradualmente su lugar [29]. A día de hoy, los OPE se utilizan considerablemente en espumas que se encuentran en artículos para bebés, muebles, ropa y, al igual que los PBDE, en productos electrónicos y materiales de construcción para prevenir incendios y conseguir que los plásticos sean más flexibles. Estos compuestos contribuyen a la contaminación de hábitats acuáticos, generando preocupaciones sobre posibles impactos ambientales y la salud de los ecosistemas acuáticos ya que, además de en el agua, también están presentes en la fauna (peces e invertebrados) y su toxicidad puede afectar el sistema neurológico, endocrino e incluso contribuir a la aparición de cáncer [21]. Además, un estudio elaborado por investigadores de UC Davis Health (Estados Unidos) ha determinado que la exposición a retardantes de llama de ésteres organofosforados durante el embarazo puede estar relacionada con el parto prematuro. Además, estas sustancias químicas también se asocian con un aumento en el peso al nacer, lo cual suscita preocupación sobre un mayor riesgo de obesidad. [30]

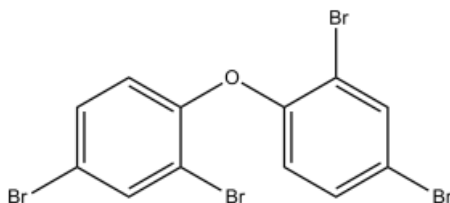


Figura 5. Estructura molecular de los éteres de difenilo polibromados (PBDE)

1.3.4. Compuestos disruptores endocrinos (EDCs)

Los disruptores endocrinos abarcan diversas sustancias, entre las cuales se encuentran los ftalatos y el bisfenol-A (BPA), que están presentes en productos cotidianos como plásticos, cosméticos y envases. Se ha demostrado que estas sustancias son absorbidas por el cuerpo humano y tienen la capacidad de interferir en los procesos corporales naturales, además de imitar o bloquear hormonas, modificando así las funciones hormonales o endocrinas del organismo, lo que plantea preocupaciones significativas para la salud humana. [21,31]

En lo que se refiere a los ftalatos, suponen un problema por ser cancerígenos, por atacar al sistema endocrino modificando las hormonas, porque pueden provocar disminución de la fertilidad o incluso infertilidad, e incluso se relaciona el contacto con ftalatos a un déficit de atención, sobre todo en niños [31].

1.3.5. Edulcorantes artificiales y sus metabolitos (ASW)

Los edulcorantes artificiales (ASW), como el aspartamo, sacarina, la sucralosa y el acesulfamo, son una familia de CE utilizados, por su dulzura y su bajo contenido en calorías, como sustitutivos del azúcar en una amplia variedad de productos de consumo diario: desde alimentos (cereales, dulces, cremas de fruta...) y bebidas (refrescantes carbonatadas, productos de agua saborizado...), hasta en medicamentos (el espidifren, ibuprofeno y el apiretal, entre otros, contienen aspartamo). [34]

El cuerpo humano no metaboliza completamente a la mayoría de ellos, permanecen inalterados, por lo que tienden a ser excretados a través de la orina, lo que conduce a la liberación al medio ambiente de edulcorantes intactos como el acesulfamo, o de edulcorantes que solo han experimentado un metabolismo parcial, como la sacarina y la sucralosa. Esto es debido a que, a pesar del gran avance en los procesos de tratamiento de aguas residuales, las EDAR presentan dificultades para degradar completamente ciertos ASW y su presencia continua en aguas superficiales y subterráneas genera cada vez más preocupación por sus posibles consecuencias para la calidad del agua y la salud de los ecosistemas acuáticos. [35]

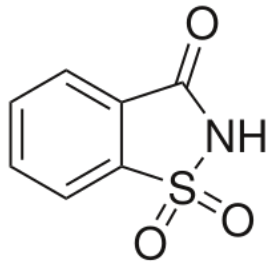


Figura 6. Estructura molecular de la sacarina (E954)

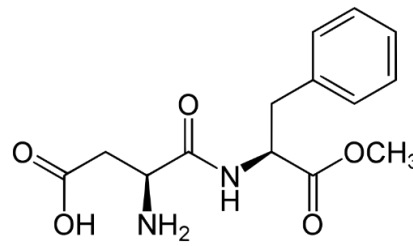


Figura 7. Estructura molecular del aspartamo (E951)

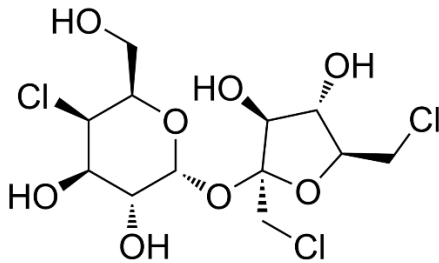


Figura 8. Estructura molecular de la sucralosa (E955)

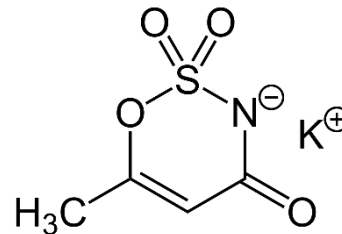


Figura 9. Estructura molecular del acesulfamo (E950)

1.4. Tratamiento de aguas residuales: etapas.

Antes de ser vertidas al medio natural, las aguas pluviales y las provenientes de usos urbanos son dirigidas a Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR). En estas instalaciones, se someten a un tratamiento que busca eliminar o reducir sustancias contaminantes y residuos, como aceites, arenas, sólidos sedimentables, nitratos y fosfatos. Este proceso de depuración se divide en tres etapas: pretratamiento, tratamiento primario y tratamiento secundario.

1.4.1. Pretratamiento

Previo a su tratamiento, las aguas residuales dirigidas a la EDAR se someten a una serie de operaciones mecánicas destinadas a separar las materias que podrían afectar el rendimiento y la operación de las fases de depuración subsiguientes. El pretratamiento se encarga de eliminar las fracciones sólidas más grandes, así como la arena y las grasas presentes en las aguas residuales.

Las operaciones correspondientes al pretratamiento son: desbaste, dilaceración, desarenado, predecantación, tamizado, desaceitado y desengrase, entre otros. [12]

1.4.2. Tratamiento primario

El propósito fundamental del tratamiento primario es separar y eliminar las partículas en suspensión mediante procesos físicos o fisicoquímicos. Estos procedimientos no solo eliminan las impurezas que causan obstrucciones físicas, sino que también reducen la contaminación biodegradable, ya que gran parte de los sólidos en suspensión son de origen orgánico. El tratamiento primario utiliza la gravedad como la fuerza principal para el proceso de purificación del agua. [8,13]

Algunas de las operaciones correspondientes al tratamiento primario son [8,13]:

- **Neutralización:** ajustar el valor de pH para cumplir con los requisitos de las diferentes unidades de procesamiento en el sistema de tratamiento de aguas residuales
- **Sedimentación:** en la que la separación se produce por efecto de la gravedad de aquellos contaminantes en estado sólido que tienen una densidad mayor que la del líquido.
- **Flotación:** donde los contaminantes sólidos son menos densos que el líquido y se recogen en la superficie. Puede favorecerse por introducción de aire.
- **Coagulación/floculación:** implica la agregación de sólidos de pequeño tamaño con el uso de sustancias coagulantes y floculantes, permitiendo así aumentar el tamaño de los sólidos y utilizar algún tratamiento físico para la separación.
- **Precipitación química:** modificación del contaminante de forma soluble a insoluble mediante aditivos para eliminarlo posteriormente por tratamientos físicos. Se utiliza principalmente para eliminar metales pesados de las aguas.

1.4.3. Tratamiento secundario

El tratamiento secundario busca eliminar los contaminantes biodegradables restantes en el agua mediante procesos biológicos, ya sea aeróbicos (con microorganismos que requieren la presencia de oxígeno) o anaeróbicos (sin oxígeno). Utiliza reactores biológicos de lodos activos para degradar aguas residuales urbanas biodegradables.

El biotratamiento controla los niveles viables de microorganismos mediante la medida del contenido orgánico del agua residual empleando los siguientes parámetros de análisis: Demanda Química de Oxígeno (DQO), Demanda Biológica de Oxígeno (DBO) o Carbono Orgánico Total (TOC). El efluente procedente del tratamiento secundario se caracteriza por un contenido bajo

de materia orgánica, pero este tratamiento no elimina significativamente los nutrientes nitrógeno y fósforo, los metales pesados, los patógenos, ni ningún tipo de contaminantes emergentes no biodegradables. [5,8]

Los procesos más utilizados en este apartado son [8]:

- **Filtros percoladores o lechos bacterianos:** donde el líquido contaminado fluye a través de un soporte que contiene microorganismos responsables de la degradación de contaminantes.
- **Lodos activos:** en los que los microorganismos están en suspensión dentro de la masa líquida contaminada, llevando a cabo la depuración.
- **Lagunaje:** también conocido como lagunas aireadas, es un proceso similar al anterior pero donde se utilizan estanques de gran superficie y poca profundidad para facilitar la oxigenación. Se trata de un proceso mixto, ya que en la superficie de la laguna tiene lugar una oxidación aeróbica mientras que en el fondo la oxidación es anaeróbica.
- **Biodiscos:** constituyen otra variante que combina elementos de filtros y lodos, ya que el soporte que alberga los microorganismos queda parcialmente sumergido y la aireación se realiza mediante el giro continuo de la superficie de fijación, permitiendo una eficiente descomposición de los contaminantes.

A pesar de los tratamientos anteriores, para garantizar que el agua tratada en la EDAR alcance un nivel de calidad suficiente desde el punto de vista químico para su uso seguro en riego o fines industriales, es necesario aplicar un tratamiento adicional al final del proceso, conocido como tratamiento terciario o avanzado. En este contexto, los Procesos de Oxidación Avanzada (POA), entre los cuales destaca el proceso foto-Fenton aplicado en este proyecto, se distinguen como una de las opciones más viables para su implementación. Son un gran campo de estudio porque son capaces de desinfectar, degradar los CE's y evitar la formación de compuestos cancerígenos como los DBPs (disinfectant by-product: compuesto químico formado por la reacción de un desinfectante del agua, como el cloro, con un precursor, como la materia orgánica natural presente en el agua) [5]. Por esta razón, estos procesos merecen un apartado exclusivo en este trabajo final de grado (**1.5.1.5 Procesos de Oxidación Avanzada (POAs)**) en el que se detallarán los aspectos más importantes de cada uno de ellos.

1.4.4. Tratamiento terciario

Como se ha señalado, el tratamiento terciario tiene como objetivo mejorar la calidad final del efluente antes de su descarga o posibilitar su reutilización en diversas aplicaciones, como la recarga de acuíferos, agua industrial o recreativa. La función principal de esta etapa es eliminar la carga orgánica residual y sustancias no eliminadas en etapas anteriores, como nutrientes, fósforo, nitrógeno, aniones, cationes y contaminantes emergentes [8], explicados minuciosamente en el anterior apartado de este trabajo (**1.3. Contaminantes emergentes (CEs)**).

Estos tratamientos son esenciales para cumplir con las normativas establecidas para el vertido adecuado de aguas residuales. Así, el aumento en la cantidad de aguas residuales, las normativas cada vez más estrictas respecto a los vertidos de efluentes y la creciente conciencia ambiental a nivel global han impulsado la investigación de nuevos métodos de descontaminación. Estos métodos buscan la eliminación y tratamiento de sustancias no deseadas presentes en el agua, ya que suelen ser perjudiciales para la salud humana, la fauna y la flora del entorno. [8]

Entre las operaciones asociadas al tratamiento terciario se encuentran [8,14,15]:

- **Intercambio iónico:** proceso de intercambio de cationes o aniones entre líquido y sólido, generalmente con resinas, para eliminar la dureza del agua, así como iones calcio y magnesio.
- **Ósmosis inversa:** tratamiento en el cual el agua migra a través de una membrana semipermeable que separa soluciones de diferente concentración y retiene contaminantes disueltos (sales y compuestos de elevado peso molecular). Se aplica presión a la solución concentrada para permitir el paso del agua al otro lado, en contra del flujo osmótico normal.
- **Adsorción:** consiste en fijar el contaminante física o químicamente a un sólido (como carbón activo, zeolitas...), eliminándolo de la solución.
- **Filtración:** proceso de retención que provoca la interposición de un medio poroso al paso del líquido. Microfiltración (tamaño de poro entre 0.1 y 10 μm) y ultrafiltración (tamaño de poro entre 0.04 y 0.1 μm)
- **Electrodiálisis:** proceso de separación electroquímico que consiste en el transporte de iones como consecuencia de la aplicación de un campo eléctrico a través de una membrana intercambiadora de carga.
- **Procesos de oxidación avanzada** (fotocatálisis heterogénea, reacción Fenton, ozonización y procesos sonoquímicos). Se explicarán con detalle en el apartado **1.5**

1.5. Procesos de Oxidación Avanzada (POAs)

La búsqueda de estrategias efectivas para abordar los contaminantes emergentes y lograr su eliminación total debido al conocimiento extendido de su impacto negativo en los ecosistemas acuáticos y en la salud humana, se ha convertido en un aspecto crucial de la gestión del agua y la preservación de la salud ambiental y humana. A pesar de los esfuerzos realizados utilizando tecnologías como la ósmosis inversa o el carbón activado para eliminar los CE, no se ha logrado su degradación completa puesto que estos son métodos separativos y no eliminan los contaminantes. Por esta razón, se ha introducido el uso de procesos de oxidación avanzada (POA) como una alternativa de tratamiento para la eliminación de CE. [5,20]

Los POAs son técnicas que emplean radicales oxidantes potentes (como $\cdot\text{OH}$ y $\text{SO}_4^{\cdot-}$) y resultan muy efectivos en la depuración de compuestos recalcitrantes, tóxicos y contaminantes poco biodegradables, eliminación de color, desinfección, etc. $\cdot\text{OH}$ es una de las especies radicales más reactivas que se encuentran en los POAs (con un potencial de reducción típico de 2,8 V frente al electrodo normal de hidrógeno) porque la reacción entre CE y $\cdot\text{OH}$ se ve favorecida tanto cinéticamente, como termodinámicamente ($E^0 = 2'80$). Por esta razón, se conoce que estos radicales no son selectivos, eliminando toda la materia orgánica que se encuentre en la mezcla, y con tiempos de reacción cortos. Tienen una vida muy breve (μs), por lo que se han de generar "in situ" a partir del agua, ozono o de peróxido de hidrógeno, por ejemplo. [36]

Entre las tecnologías que abarcan los POAs, se encuentran aquellas fundamentadas en: fotocátalisis heterogénea (por ejemplo, UV/TiO₂), reacción Fenton, ozonización (por ejemplo, (UV/O₃) y procesos sonoquímicos. Todas ellas se describirán más adelante en este apartado, ya que destacan por su practicidad en lograr la biodegradación y desintoxicación de los vertidos de las EDAR en el medio ambiente, sin embargo, en muchos casos los intermedios que aparecen por la degradación de los CE tienen toxicidades superiores a los originales, lo que supone un gran

reto a superar. Una posible mejora de estas técnicas puede ser utilizar como fuente de radiación la radiación solar (en lugar de lámparas UV que tienen un coste más elevado), o añadir catalizadores, aumentando así la eficacia de estos tratamientos, a la vez que se reduce su coste. Para ello, se están realizando muchos estudios focalizados en el desarrollo de tecnologías basadas en foto-Fenton (utilizado en este proyecto), foto-Fenton solar y fotocatalisis heterogénea, consiguiéndose así tratamientos más baratos y efectivos que se puedan poner en práctica a nivel industrial. [37,38]

1.5.1. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatalisis se define como la reacción catalítica que implica absorción de luz por un catalizador o por un sustrato. Recientemente se ha investigado ampliamente el uso de fotocatalizadores heterogéneos basados en semiconductores para eliminar los CE de las matrices de agua. Los semiconductores son sustancias insolubles que se pueden utilizar como fotocatalizadores heterogéneos y deben cumplir las siguientes condiciones: eficiencia, no corroerse en el medio de trabajo, no ser tóxicos y fácil separación. Se pueden utilizar el ZnO o el CdS, pero el TiO₂ es el más empleado, pues se considera un potencial semiconductor fotocatalítico para la eliminación de contaminantes orgánicos debido a su bajo costo, no toxicidad y resistencia a la fotocorrosión. [39,44]

El uso del sistema TiO₂ y H₂O₂ a gran escala para el tratamiento fotocatalítico solar de aguas residuales ha sido objeto de estudio en los últimos años, siendo una de sus ventajas su posible uso a valores de pH neutros. Se ha afirmado que la adición de peróxidos acelera el proceso, pero la sedimentación masiva de nano_TiO₂ dificulta la separación, siendo una de las principales desventajas de su uso. Además, aunque se puede utilizar con luz solar, sólo absorbe una pequeña fracción (menos del 10%, que corresponde al UVA). [40, 41,44]

La eficiencia del fotocatalizador depende fuertemente de su estructura cristalina, que se puede modificar para que absorba más, para que sea más eficiente o para facilitar su separación. En los últimos años, para mejorar las propiedades de oxidación fotocatalítica del TiO₂ se han realizado numerosos estudios, como el dopaje de TiO₂ con diferentes iones metálicos como nueva estrategia de modificación para aumentar su actividad lumínica. Así, se ha comprobado que el metal TiO₂ mejora la vida útil del portador de carga y aumenta la absorción de radiación visible. [42,43,44].

A pesar de los avances en este proceso, en general, sigue siendo mucho menos eficiente que el foto-Fenton, cuyos detalles se describirán más adelante.

1.5.2. Ozonización

Los procesos de ozonización se caracterizan por el empleo del ozono como agente oxidante principal. El ozono es la forma alotrópica más reactiva del oxígeno, pudiendo reaccionar directamente o formar otras especies más reactivas como el radical hidroxilo (·OH). Se trata de un fuerte agente oxidante debido a su alto potencial de reducción siendo un muy buen desinfectante, aunque es selectivo (sólo ataca a algunos grupos). Se puede generar fotoquímicamente a partir de O₂ con luz UV o electroquímicamente. [44]

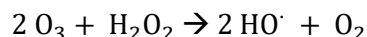
La técnica de ozonización puede mejorar significativamente la calidad de los efluentes de las EDAR al degradar los contaminantes orgánicos traza (TrOC), ofreciendo agua potable segura disponible. [48]

La acción del ozono se puede potenciar a pH básico, bajo irradiación UV, o con la adición de H₂O₂, ya que de estas tres formas se consigue su descomposición a un radical más agresivo y menos selectivo, el radical ·OH, tal y como se describirá a continuación. [44,47]

La ozonización en medio alcalino se fundamenta en la descomposición del ozono en agua, donde exhibe una notable inestabilidad, generando una cantidad significativa de radicales hidroxilo. La oxidación de los compuestos orgánicos se produce mediante dos procesos distintos: el directo y el indirecto. El mecanismo directo implica la reacción entre el contaminante y el ozono disuelto, mientras que en el indirecto reacciona la molécula orgánica y el radical hidroxilo. En relación con estos procesos, cabe destacar que presentan el inconveniente del elevado coste asociado a la generación de ozono, así como la neutralización de los radicales hidroxilo en aguas que contienen aniones carbonato y bicarbonato. [47]

El ozono también se puede aplicar con luz UV. La foto-oxidación es una técnica de degradación de contaminantes orgánicos pero, debido a la generación de mezclas complejas y a la baja absorbancia de los contaminantes en este rango de longitudes de onda, suele ser ineficiente. Así, una posible mejora consiste en añadir ozono al medio, de manera que absorba la luz UV y se descomponga para formar radicales ·OH, favoreciéndose así la ozonización indirecta. [47]

En cuanto a la ozonización con peróxido de hidrógeno se basa en añadir H₂O₂ al sistema de manera que, por cada mol de ozono, se genere un mol de radicales hidroxilos. El fundamento de esto es principalmente la degradación por el mecanismo indirecto, como en el caso anterior. [47]

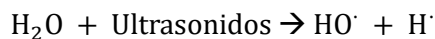


Por otro lado, en diferentes estudios se ha demostrado un efecto interesante sobre el aumento de las tasas de oxidación gracias a la combinación del ozono con catalizadores. Estos tratamientos pueden ser homogéneos utilizando iones como Fe²⁺ o Cu²⁺, entre los cuales destaca el proceso Fenton, o heterogéneos, que utilizan como catalizadores óxidos de metales de transición como Al₂O₃ o TiO₂. La principal ventaja de la catálisis heterogénea como método de oxidación avanzada con respecto a los sistemas catalíticos homogéneos es la facilidad de separación del producto, evitando así posteriores operaciones de separación. [47,48]

1.5.3. Tecnologías de ultrasonidos: procesos sonoquímicos

Investigaciones recientes se han centrado en el desarrollo de procesos ultrasónicos fundamentados en POAs para la degradación de contaminantes emergentes. Este enfoque se basa en la capacidad de las ondas sonoras, con frecuencias entre 20 y 1.000 kHz que no pueden ser escuchadas por las personas, para penetrar en un líquido y generar cavitación acústica. Este fenómeno conduce a la formación de burbujas que experimentan un rápido crecimiento y colapso adiabático, alcanzándose temperaturas de hasta 5000 K y presiones de hasta 200 atmósferas. Así, se puede ver favorecida la eliminación de los contaminantes debido a la descomposición del agua (H₂O) en radicales hidroxilo (·OH) y hidrógeno atómico (·H) ya que, con esto, se puede iniciar un proceso pirolítico de degradación por calor debido a las altas

temperaturas, o bien se puede dar la interacción con los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), que son altamente reactivos y pueden atacar a los contaminantes orgánicos. [45,46]



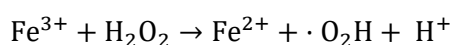
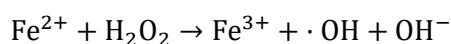
La eficacia de los ultrasonidos es mayor cuanto más elevada sea su frecuencia. Además, se ha demostrado que la combinación de ultrasonidos con técnicas como el proceso de Fenton, o con la adición de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) o iones persulfato, es altamente efectiva en la degradación de una amplia gama de CE, lo que sugiere un gran potencial para la aplicación práctica de estos procedimientos en la depuración de aguas residuales y la protección del medio ambiente. [45,46]

1.5.4. Fenton y foto-Fenton

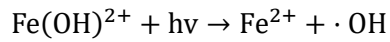
El proceso Fenton es uno de los enfoques más prometedores en el campo de los procesos de oxidación avanzada, ya que presenta elevada eficacia y reducido coste en el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos aromáticos y alifáticos clorados, clorobenceno, nitroaromáticos, bifenilos policlorados, colorantes azo, fenoles, etc [54]. Fue descubierto por H.J. Fenton a finales del siglo XIX, concretamente en 1894, cuando llevó a cabo la oxidación del ácido tartárico en presencia de sales de Fe^{2+} y H_2O_2 [52]. Años después, Haber y Weiss enunciaron que el radical hidroxilo era el oxidante activo responsable de generar la reacción. [53]

Este proceso se basa en la combinación de peróxido de hidrogeno (H_2O_2) con sales de hierro, que no es un metal pesado y no es tóxico hasta los 10 mg/L. Así, se aprovecha la capacidad de los iones de hierro para catalizar la descomposición del oxidante H_2O_2 (que se consume en la reacción) en radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$). La excepcional reactividad de estos radicales los convierte en agentes altamente efectivos para atacar y degradar una amplia gama de CE: pesticidas, productos farmacéuticos... [49]

A continuación, se muestran las principales reacciones elementales del mecanismo de reacción [44]:



La primera reacción se corresponde con la formación de radicales hidroxilo, que se producen cuando el H_2O_2 se descompone al reaccionar con el Fe^{2+} , que cambia de estado a Fe^{3+} . Los radicales hidroxilo oxidan la materia orgánica presente (RH) convirtiéndola en productos de oxidación, según la tercera reacción. Si toda la materia orgánica fuera oxidada, el proceso Fenton produciría como productos finales únicamente CO_2 y H_2O , produciéndose una mineralización. En cuanto a la segunda reacción, se trata de la reducción del Fe^{3+} , regenerando así el Fe^{2+} y es una de las etapas más lentas y críticas de los procesos tipo Fenton que se dan en oscuridad. Con el propósito de abordar esta limitación, se investigó y comprobó que la aplicación de radiación UV-visible, ya sea solar o artificial, mejora significativamente la eficiencia de este proceso al propiciar la descomposición de uno de los complejos de Fe^{3+} , tal y como se describe en la siguiente reacción [44]:



Este método se denomina foto-Fenton, y su eficiencia se ve potenciada debido a la rápida regeneración fotocatalítica de Fe^{2+} mediante la aplicación de luz solar o lámparas UV, y al incremento en la formación de radicales hidroxilo, lo cual incrementa la velocidad de degradación de los contaminantes, mejorando así el proceso fundamental de Fenton. Para investigar y comprender este proceso, se pueden emplear tanto simuladores solares como plantas piloto, los cuales luego pueden ser implementados en el tratamiento de aguas naturales.

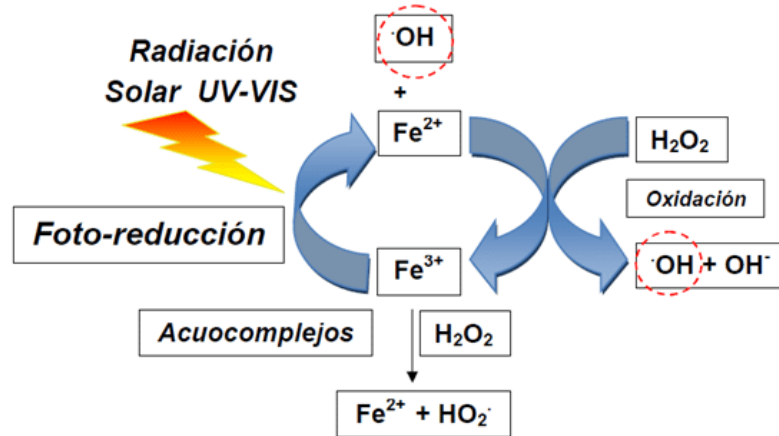


Figura 10. Mecanismo de reacción Fenton y foto-Fenton

En la figura anterior se puede comprobar cómo la oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} debido a la acción oxidante del H_2O_2 continúa, generándose radicales hidroxilo como se observa en la ecuación 1. Pero, además, tiene lugar la foto-reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} , que reacciona nuevamente con el H_2O_2 incrementando los radicales hidroxilo. De esta manera, el proceso vuelve a ocurrir formándose un ciclo continuo. La foto-reducción es una reacción de transferencia de carga ligando-metal, donde el ligando puede ser cualquier base de Lewis capaz de formar un complejo con el hierro férrico. Dependiendo del ligando, el producto puede ser un radical hidroxilo (aumentando así la capacidad de degradación de contaminantes) u otro radical derivado del ligando. [55]

Tanto las concentraciones de H_2O_2 como de Fe tienen valores óptimos que no se deben superar, ya que la concentración de estos reactivos influye en la eficacia del proceso y en la cinética de la reacción. Ambas mejoran con el aumento de los reactivos, pero un exceso de hierro no beneficiaría a la reacción, ya que se producirían reacciones secundarias como la formación de hidróxidos de hierro que impedirían el correcto desarrollo de ésta. Asimismo, un exceso de peróxido de hidrógeno podría conllevar a su degradación por los radicales hidroxilo, siendo otra reacción secundaria no deseada. [44]

Por otro lado, según la fase en la que se encuentre el catalizador, el proceso será homogéneo o heterogéneo. En el primer caso, las especies químicas se encuentran en la misma fase y en solución. En cambio, el proceso heterogéneo emplea un catalizador sólido en el cual el ion de hierro se encuentra soportado o inmovilizado sobre un material. De esta manera, la principal ventaja que presentan los procesos heterogéneos es la facilidad de separación y por tanto de reutilización de los diferentes reactivos o catalizadores utilizados en el proceso. A pesar de esto, en este proyecto se utilizará el ion Fe^{3+} como fotocatalizador homogéneo ya que, en las reacciones homogéneas, la velocidad de reacción es mayor que en las heterogéneas porque los reactivos están en la misma fase, facilitando así el proceso. [44,54]

También cabe tener en cuenta la temperatura a la que se lleva a cabo el proceso, que se recomienda que sea entre 25 y 45°C. El proceso es endotérmico, absorbe energía y, a mayor temperatura, la velocidad de reacción aumenta. No obstante, si se superan los 50°C a presión atmosférica, el hierro precipita y el peróxido se descompone rápidamente en agua y oxígeno. Para evitar esto, se puede aumentar la presión hasta 3 atmósferas, pudiendo así trabajar a temperaturas mayores a los 100°C sin que haya ningún tipo de inconveniente. [44]

Otro parámetro fundamental a tener en cuenta en los procesos Fenton y foto-Fenton es el pH, ya que existe una alta dependencia entre este y la reactividad y funcionamiento del sistema. El máximo rendimiento (en ausencia de otros complejantes) y, por tanto, la velocidad de reacción más elevada, tiene lugar a pH 2.8, ya que se alcanza la máxima concentración de $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$, especie responsable de la reducción del hierro en ausencia de otros ligandos. A pH 1 la concentración libre de Fe^{3+} disminuye formando $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$ y $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, pero a pH menores que 2 el ion Fe^{2+} produce la generación de $\text{Fe}(\text{OOH})_2^{2+}$, que reacciona de manera muy lenta con el peróxido obstaculizando así la formación de los OH^\cdot necesarios para el proceso. Por el contrario, si se lleva a cabo la reacción a pH > 3.5, disminuye la eficacia del proceso debido a disminución de la disponibilidad de $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$ fotoactivo y de hierro disuelto, que precipita en forma de óxidos e hidróxidos de hierro que son especies no fotoactivas y, por tanto, incapaces de fotocatalizar la reacción. [44,51,56]

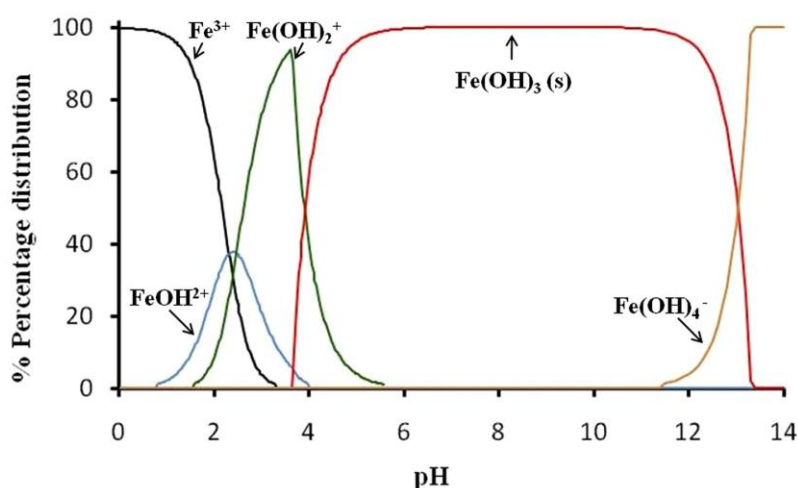
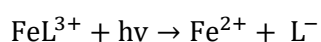
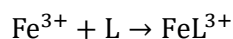


Figura 11. Especiación del Fe(III) en disolución acuosa en función del pH para una concentración de $1.0 \cdot 10^{-5}$ M de Fe(III) a 25 °C. [51]

El requerimiento de un pH ácido cercano a 2.8 para llevar a cabo este proceso con mayor eficiencia es un problema que dificulta la aplicación de este sistema en el tratamiento de aguas, ya que a escala industrial se necesitaría una gran cantidad de reactivos para reducir el pH y para posteriormente subirlo en el momento de verter las aguas a los cauces naturales. De esta manera, las investigaciones relacionadas con este proceso, incluido este trabajo final de grado, se centran en lograr mantener el hierro activo en valores de pH cercanos a la neutralidad. Para ello, se pueden usar agentes complejantes capaces de actuar como ligandos del hierro (L) evitando así su precipitación y, si el complejo Fe-L es capaz de proporcionar un proceso de transferencia de electrones para regenerar el Fe^{2+} , el proceso foto-Fenton puede ser eficiente.



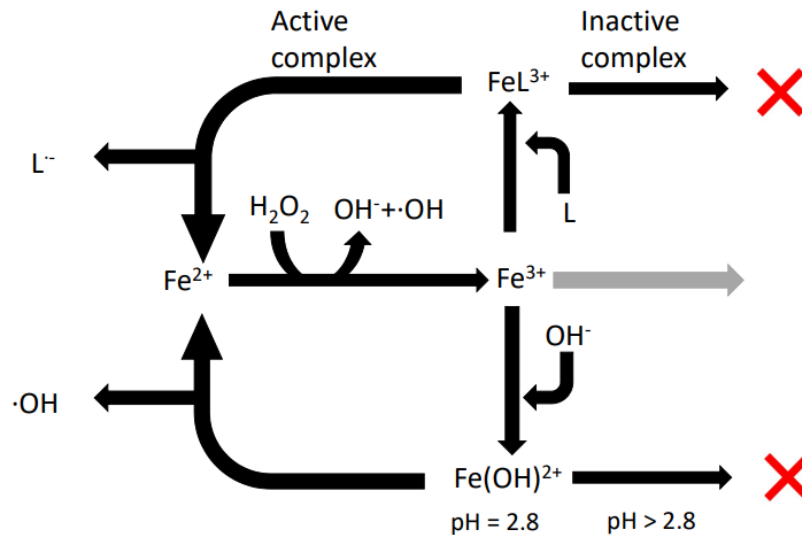


Figura 12. Posibles mecanismos de reacción del proceso foto-Fenton [44]

Existen diversos tipos de ligandos o agentes quelantes, como el ácido etilendiamino-N,N'-disuccínico (EDDS), el ácido nitriloacético (NTA), ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), oxalato, ácido cítrico y sustancias húmicas o tipo húmicas [5,51]. En el siguiente subapartado se describirán con más detalle las sustancias tipo húmicas, que pueden estar presentes en residuos como el bagazo de uva tratado en este proyecto.

A diferencia de los compuestos comentados anteriormente que mejoran los procesos tipo Fenton, existen muchos otros como son los carbonatos, fosfatos o cloruros, que han sido objeto de estudio y son ampliamente reconocidos por interactuar de manera contraproducente, ralentizando o deteniendo la velocidad del proceso de degradación. Además, existen aniones inorgánicos como sulfatos o fluoruros que, en concentraciones elevadas, pueden inhibir los radicales hidroxilo o formar compuestos indeseados con el hierro, disminuyendo así su reactividad y por tanto la velocidad del proceso. [50]

1.5.4.1. Ligandos de hierro: sustancias húmicas

El hierro es necesario para el correcto crecimiento de los organismos vivos presentes en los medios acuáticos, pero su disponibilidad está limitada por la baja solubilidad que presenta a los valores de pH de estos medios [57]. Por esta razón, la mayoría se encuentra en forma de complejo a través de ligandos orgánicos [58], que también pueden desempeñar un papel importante en la complejación del hierro para facilitar los procesos de Fenton a pH superiores a 3. Entre las macromoléculas empleadas como agentes quelantes, las sustancias tipo húmicas o HLS (del inglés, humic like substances) se han utilizado en procesos foto-Fenton en numerosas investigaciones, incluido este TFG, para comprobar en qué medida estas sustancias mejoran la eficiencia de la oxidación en tales sistemas o si, por el contrario, inhiben o no tienen un efecto significativo en estos procesos. [67]

Los ligandos pueden ser producidos por diferentes microorganismos, como es el caso de los sideróforos, unos quelatos de hierro producidos por las células bacterianas para capturar el hierro en los microorganismos. Pero existen otros ligandos, como las sustancias húmicas (SH),

que se pueden originar a partir de alteraciones de la materia orgánica natural, principalmente del suelo, pero también de turbas, estiércoles y compost procedentes de residuos orgánicos agropecuarios y urbanos. [59,60]

Las SH están compuestas por macromoléculas orgánicas complejas cuyas unidades fundamentales son los compuestos fenólicos. Se trata de la materia orgánica más ampliamente distribuida en la naturaleza y son uno de los reservorios de carbono más destacables de la biosfera. El nombre de estas sustancias proviene del término “humus”, que en la antigüedad hacía referencia la totalidad del suelo, después a la materia orgánica, i en la actualidad significa la fracción de materia orgánica en la que se incluyen distintas sustancias que son complicadas de clasificar [64,68].

Aunque las SH pueden presentar diferencias según su origen, existen propiedades generales que son similares independientemente de que se hayan formado, por ejemplo, por medio de procesos bioquímicos a partir de residuos de origen animal o vegetal, como es el bagazo de uva estudiado en este trabajo. Las sustancias húmicas son polímeros tridimensionales de alto peso molecular, coloración oscura, amorfas, de carácter ácido y bastante resistentes a la degradación química y/o microbiológica. Están compuestas aproximadamente por un 50% de carbono, entre un 35% y un 45% de oxígeno, un 5% de hidrógeno y un 3% de nitrógeno y azufre. Estos porcentajes derivan de la cantidad que presentan de: grupos reactivos (hidroxilo, carboxilo, amino, metoxilo, etc.), puentes de unión (amino, cetónicos, nitrilo, etc.), grupos aromáticos nitrogenados, grupos bencénicos aromáticos, cadenas alifáticas, alcoholes, fenoles, amidas, y quinonas, entre otros. Con la presencia de estas sustancias, las SH son capaces de formar complejos y de realizar intercambio iónico y procesos redox. También contienen muchos radicales libres que pueden reaccionar con diversas sustancias. [65,66]

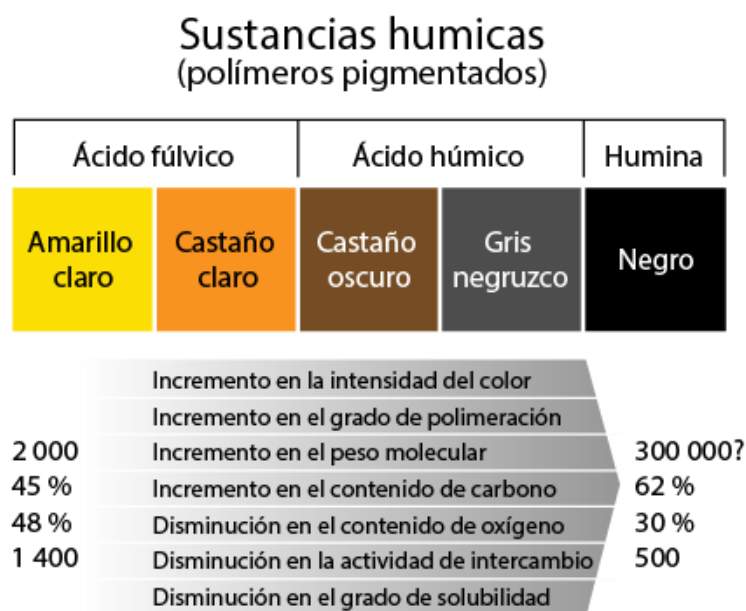


Figura 13. Propiedades fisicoquímicas de las sustancias húmicas

Estas sustancias húmicas se pueden clasificar en tres grupos:

- Ácidos húmicos (AH): constituyen una serie de sólidos amorfos de color pardo oscuro y suponen la mayor fracción extraíble de las sustancias húmicas. Precipitan en medio ácido a pH menores que 2, son insolubles en agua en condiciones alcalinas y en la gran mayoría de disolventes no

polares, pero son solubles en medio alcalino ya que se dispersan fácilmente en las soluciones acuosas de los hidróxidos y sales básicas de los metales alcalinos. Estas macromoléculas orgánicas, con diversos grupos funcionales como restos carboxílicos, carbonilo y catecol, han demostrado ser eficientes para mejorar el proceso foto-Fenton ya que, debido a su estructura molecular, exhiben la capacidad de complejar metales, incluido el hierro [61,62]. En relación con esto, cabe destacar que un estudio ha señalado que el hierro complejado por ácidos húmicos podría representar el mayor reservorio de hierro en los océanos. [63]

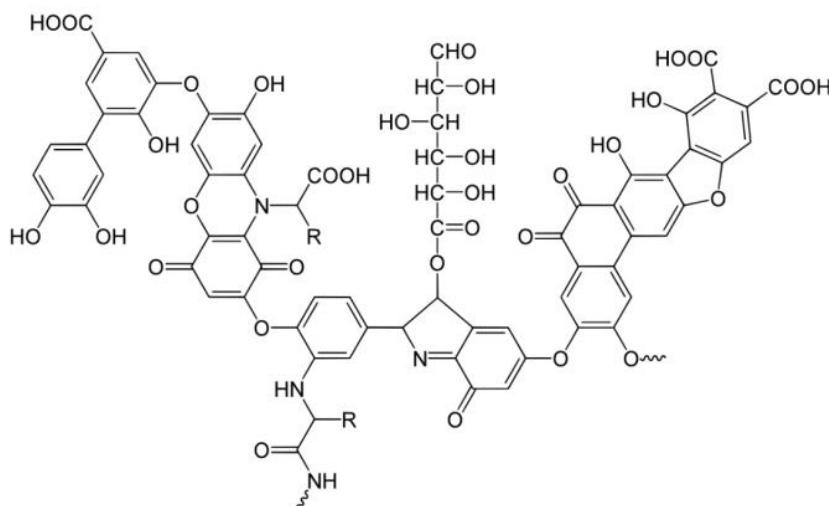


Figura 14. Estructura de los ácidos húmicos

- Ácidos fúlvicos (AF): Se trata de una serie de compuestos sólidos o semisólidos que se pueden encontrar fácilmente en aguas naturales. Son amorfos, de color marrón amarillento y de naturaleza coloidal. Se dispersan fácilmente en agua y no precipitan en medio ácido, pero pueden experimentar floculación en determinadas condiciones. Tienen menor peso molecular que los anteriores, pero presentan una gran variedad de estructuras aromáticas y alifáticas con una gran cantidad grupos funcionales grupos hidroxílicos, carboxílicos, fenólicos y cetónicos [69].

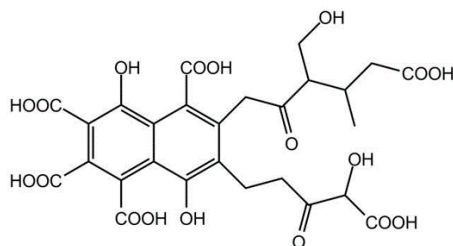


Figura 15. Estructura de los ácidos fúlvicos

- Huminas: conformadas por un grupo de sustancias muy variadas de elevado peso molecular, de color negro e insolubles en agua a cualquier valor de pH. Tienen una importante presencia de compuestos alifáticos, probablemente debido a los lípidos que forman una parte esencial de sus componentes orgánicos. La fracción húmica de la humina está compuesta por carbono aromático y carbohidratos, con una proporción alifática menos notable en comparación con el ácido húmico o fúlvico extraído de una misma muestra. [70]

2. Objetivos

El objetivo general de este trabajo final de grado es estudiar la degradación de una mezcla de seis contaminantes que suelen estar presentes en aguas residuales procedentes de depuradoras, aplicando el proceso foto-Fenton a pHs más cercanos a la neutralidad que el óptimo del proceso (demasiado ácido para poder ser aplicado a gran escala).

Con el fin de alcanzar el objetivo global propuesto, es necesario plantear los siguientes objetivos específicos:

- Evaluar la efectividad de las HLS procedentes del extracto del bagazo de uva como agentes complejantes del hierro en un proceso foto-Fenton a diferentes condiciones o niveles de pH, [HLS] y [H₂O₂].
- Adquirir un conocimiento más amplio sobre el uso de las matrices Doehlert como herramienta de optimización de experimentos.
- Elegir unas condiciones adecuadas para el tratamiento de contaminantes a gran escala.
- Escalado del proceso y estimación de costes de proceso.

Este proyecto está en consonancia con varios de los Objetivos de Desarrollo Sostenible establecidos por las Naciones Unidas. Estos objetivos son:

- ODS 2. Poner fin al hambre, lograr la seguridad alimentaria y la mejora de la nutrición y promover la agricultura sostenible.
- ODS 3. Garantizar una vida sana y promover el bienestar para todos en todas las edades.
- ODS 6. Garantizar la disponibilidad de agua limpia, su gestión sostenible y el saneamiento para todos.
- ODS 9. Fomentar la industrialización sostenible y la innovación para encontrar soluciones duraderas a los desafíos medioambientales, aumentando la eficiencia de los recursos disponibles.
- ODS 12. Garantizar modalidades de consumo y producción sostenible.
- ODS 14. Conservar y utilizar de forma sostenible los océanos, los mares y los recursos marinos para el desarrollo sostenible

3. Experimental

3.1. Materiales y reactivos

En esta sección se exponen todos y cada uno de los utensilios y reactivos empleados, así como sus respectivas aplicaciones en la fase experimental de este estudio.



Figura 16. Espátula

Espátula:

Necesaria para tomar muestras de los diferentes contaminantes y del hierro para poder medir su masa posteriormente.



Figura 17. Vidrio reloj

Vidrio de reloj:

Lámina de vidrio, de forma circular cóncava-convexa, utilizada para depositar sobre ella los productos sólidos cuya masa se quiera medir, en este caso los contaminantes y el hierro.



Figura 18. Papel de filtro

Papel de filtro:

Para filtrar disoluciones y retener partículas sólidas que no se han disuelto. En el presente trabajo, será necesario para llevar a cabo la extracción.



Figura 19. Papel Parafilm

Papel Parafilm:

Lámina de material semitransparente, flexible y resistente al agua que se utiliza como barrera contra la humedad.

En este caso se utiliza para tapar el vaso de precipitados durante la extracción.



Figura 20. Pipeta Pasteur

Pipeta Pasteur:

Es útil para tomar pequeñas cantidades de líquidos. Se empleará para enrasar con agua destilada matraces aforados al preparar disoluciones y para ajustar el pH al valor deseado añadiendo NaOH o H₂SO₄ según sea necesario.



Figura 21. Micropipeta

Micropipeta:

Instrumento para tomar y dispensar pequeños volúmenes de líquidos de forma segura y precisa. Las más utilizadas en este proyecto para preparar las disoluciones necesarias serán las de 1-1000 µl y la de 1000-5000 µl.



Figura 22. Agitador magnético

Agitador magnético:

Se trata de un equipo que, mediante un campo magnético rotatorio, hace girar a un imán permitiendo mezclar uno o más solutos con un solvente de manera automatizada. Así, se podrán preparar disoluciones perfectamente homogéneas.



Figura 23. Imán

Imán:

Cuerpo con un magnetismo significativo. Necesario para poder homogeneizar las disoluciones mediante el agitador magnético.



Figura 24. Embudo

Embudo:

Recipiente cónico, en este caso de plástico, cuya función es trasvasar líquidos de un recipiente a otro evitando que se derramen. Se utilizará principalmente para trasvasar la solución problema contaminada del matraz aforado al reactor (vaso de precipitados de 250 ml).



Figura 25. Vasos de precipitados

Vasos de precipitados:

Recipiente cilíndrico de vidrio borosilicato fino empleado para preparar o calentar sustancias, medir o traspasar líquidos. En el presente trabajo, se utilizará uno de 250 ml como reactor. Además, se emplearán pequeños vasos para introducirles agua destilada y poder limpiar puntas de micropipetas de forma más rápida.



Figura 26. Matraces aforados

Matraces aforados:

Material de vidrio con el que se preparan disoluciones de manera precisa, ya que permite medir volúmenes exactos.



Figura 27. Gradillas

Gradillas:

Material de plástico empleado para sostener a los viales y poder almacenarlos en la nevera y transportarlos de manera segura y rápida.



Figura 28. Viales para cromatografía

Viales para cromatografía:

Recipientes de vidrio de pequeño volumen (2 mL) utilizados para almacenar cada una de las muestras tomadas en el ensayo a diferentes tiempos. En este caso se utilizan de vidrio sodocálcico ámbar para filtrar la luz ultravioleta (UV) y que esta no interfiera en el proceso.



Figura 29. Cronómetro

Cronómetro:

Dispositivo empleado para medir tiempos durante el proceso foto-Fenton, y poder tomar muestras en los tiempos más precisos posibles.



Figura 30. Baño por ultrasonidos

Baño por ultrasonidos:

Dispositivo que utiliza ondas sonoras de alta frecuencia para limpiar y desinfectar objetos y piezas (como vidrios de laboratorio), eliminar los gases disueltos en líquidos y acelerar la disolución y dispersión de sólidos, que es la función que ejercerá en este proyecto.

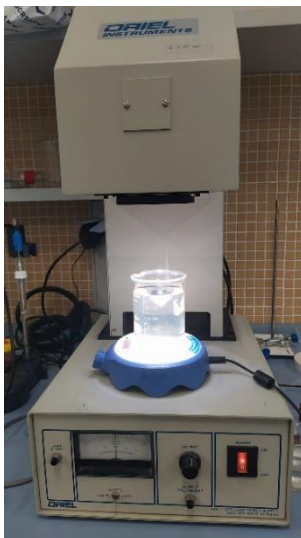


Figura 31. Simulador solar

Simulador solar:

Este simulador solar, modelo 81160-1000 de la casa Oriel Instruments, se trata de un simulador con uniformidad de irradiación y con una radiación similar a la del Sol, por lo que se utiliza para simular procesos que requieren energía solar, como el foto-Fenton estudiado en este trabajo. En su interior contiene una lámpara de arco de Xenón de 450 W de potencia con un filtro de vidrio que corta cualquier radiación con una longitud de onda inferior a los 300 nm, de tal manera que el espectro de emisión pertenece a la zona del visible y al ultravioleta A, asemejándose así al de la luz solar natural. Además, contiene un juego de espejos que permite concentrar la radiación de manera que incida de manera directa sobre el vaso de precipitados utilizado como reactor. La forma del reactor en este caso no influye en el proceso, ya que la luz incide sobre la parte superior de este, por tanto, en este caso, lo importante a tener en cuenta es la profundidad.



Figura 32. Kits de DQO

Kits de DQO:

Recipiente en el cual se almacenan las muestras que, en este caso, se van a someter a un ensayo de DQO.



Figura 33. Colador

Colador:

Utensilio, normalmente de metal, con orificios que permiten filtrar los líquidos de los sólidos. En este trabajo se utilizará para obtener el extracto de bagazo de uva.



Figura 34. Cubeta para espectroscopía

Cubeta para espectroscopía:

Recipiente, generalmente de geometría rectangular, utilizado para almacenar la muestra a analizar en el espectrofotómetro o en el fluorímetro. Puede ser de vidrio (transparente en un intervalo más o menos amplio del UV-vis; el vidrio de borosilicato es transparente hasta los 300 nm, por lo que es ideal para procesos solares), de plástico (transparente hasta los 400 nm pero, dependiendo del tipo de plástico, puede bajar hasta 380 o 360 nm) o de cuarzo (material transparente en la región del UVC, existiendo también variedades transparentes hasta los 150-170 nm como es el cuarzo suprasil).



Figura 35. Viales de vidrio pequeños

Viales de vidrio pequeños:

Frascos pequeños dedicados a contener o almacenar sustancias. En este caso se utilizará para la prueba de la o-fenantrolina para determinar el hierro presente en disolución.



Figura 36. Tiras indicadoras de $[H_2O_2]$

Tiras indicadoras de H_2O_2 :

Las hay de diferentes modelos, según el rango de concentraciones de H_2O_2 que sean capaces de detectar. Al sumergirlas en la disolución problema adquieren un color indicador de la concentración aproximada de peróxido de hidrógeno.

Una vez descritos los diferentes materiales utilizados, es crucial destacar la importancia de mantener la limpieza de estos, ya que la presencia de residuos y suciedad puede tener un impacto negativo en la fase experimental.

Por otra parte, los reactivos utilizados se presentan a continuación:



Figura 37. H_2O_2

H_2O_2 :

El peróxido de hidrógeno es desinfectante y oxidante, pero no es muy potente. La combinación UV/peróxido tiene un fuerte efecto sinérgico. La radiación UV (principalmente UVC) es capaz de descomponer los peróxidos en radicales, por rotura homolítica del enlace O-O. Así, el radical formado ($\cdot OH$), que es muy reactivo, es el verdadero agente oxidante que actuará en el proceso de oxidación avanzada estudiado (foto-Fenton). Se utilizará una botella de H_2O_2 suministrada por una casa comercial con una riqueza del 33% w/v.



Figura 38. Hierro (III) Nitrato 9-hidrato puro

Hierro (III) Nitrato 9-hidrato puro:

El hierro (III) Nitrato 9-hidrato puro, cuyo código de producto es 141297 y su masa molar 404 g/mol, es una sal paramagnética soluble en agua. Su fórmula molecular es $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ y forma cristales incoloros a violeta pálido. Se utiliza en síntesis química, como catalizador y en la oxidación de compuestos orgánicos. La versión pura tiene un contenido de 98% y cumple con especificaciones rigurosas. En este trabajo, lo que se pretende es disolverlo en forma de complejo para que trabaje como catalizador en regeneración de aguas mediante el proceso foto-Fenton.



Figura 39. Tampón acético

Tampón acético:

El tampón acético (HAc/Ac⁻) para 1 L está compuesto por 250 g/L de acetato de amonio (C₂H₇NO₂) y 750 mL/L de ácido acético (CH₃COOH). Está diseñado para mantener constante el pH al resistir cambios cuando se agregan pequeñas cantidades de ácido o base. En este proyecto se utilizará en la prueba de la o-fenantrolina para la determinación de hierro en disolución.



Figura 40. Metanol

Metanol:

El metanol, también conocido como alcohol metílico o aceite de madera, es un químico orgánico y el alcohol alifático más simple. Su fórmula química es CH₃OH. Es un líquido ligero, volátil, incoloro e inflamable con un olor similar al del etanol. En este trabajo se añadirá una pequeña cantidad de este compuesto a los viales en los que se introducirán las muestras del experimento.



Figura 41. Ácido ascórbico

Ácido ascórbico:

El ácido ascórbico, también conocido como vitamina C, es un nutriente esencial para los humanos y otros animales. Es un ácido orgánico con propiedades antioxidantes. Su estructura molecular incluye un anillo lactona de seis miembros con un grupo enol. Esto le confiere su capacidad para donar electrones y neutralizar radicales libres. El ácido ascórbico es soluble en agua y se distribuye fácilmente en los tejidos acuosos del cuerpo. Se encuentra en frutas cítricas, hortalizas y verduras. Actúa en la producción de colágeno, mejora la absorción de hierro y participa en diversas funciones bioquímicas. En este trabajo se utilizará como reactivo en la determinación de hierro por el método de la o-fenantrolina.



Figura 42. Acetamiprid (ACP)

Acetamiprid (ACP):

El acetamiprid es uno de los contaminantes tratados en este trabajo, y se trata de un insecticida orgánico neonicotinoide utilizado para controlar plagas en cultivos. Tiene actividad sistémica y circula por el interior de los árboles cuando se inyecta a través de dispositivos de baja presión. Es eficaz contra insectos como pulgones, mosca blanca y escarabajo de la patata. Su fórmula química es $C_{10}H_{11}ClN_4$.



Figura 43. Ácido clofibrico (CLOF)

Ácido clofibrico (CLOF)

El ácido clofibrico, un metabolito del clofibrato, es utilizado para reducir, fundamentalmente, los niveles de lipoproteínas ricas en triglicéridos y elevar ligeramente los niveles de HDL- colesterol. Es un compuesto de fórmula $C_{10}H_{11}ClO_3$ que se caracteriza por su alta demanda social y su frecuente presencia en el medio ambiente, por lo que se utilizará como contaminante emergente en este proyecto.



Figura 44. Acetaminofén (AZMF)

Acetaminofén (AZMF):

El acetaminofén, también conocido como paracetamol, es un medicamento utilizado para aliviar el dolor leve o moderado y reducir la fiebre. Su fórmula química es $C_8H_9NO_2$ y se puede considerar un contaminante emergente debido a su presencia en el medio ambiente y su impacto potencial en la salud y el ecosistema. En este proyecto, se tratará un agua con este contaminante mediante el proceso foto-Fenton.



Figura 45. Cafeína (CAF)

Cafeína (CAF):

La cafeína es un estimulante natural que se encuentra en plantas como el té, el café y el cacao. Actúa en el cerebro y el sistema nervioso central y aproximadamente el 80% de la población mundial consume productos con cafeína a diario. Sus efectos incluyen mejorar el estado de ánimo, estimular la función cerebral y proteger contra enfermedades como el Alzheimer y el Parkinson. Su fórmula química es $C_8H_{10}N_4O_2$ y se utilizará como contaminante emergente en este trabajo.

Carbamazepina (CBZ)



Figura 46. Carbamazepina (CBZ)

La carbamazepina también es un contaminante emergente tratado en este proyecto y es un medicamento antiepiléptico utilizado para tratar ciertos tipos de convulsiones en pacientes con epilepsia. Además, es efectiva en el tratamiento del trastorno bipolar y puede aliviar el dolor asociado con la neuralgia del trigémino. Su fórmula química es $C_{15}H_{12}N_2O$. Se utiliza en dosis divididas y su uso debe ser supervisado por un profesional de la salud.

Amoxicilina (AMOX):



Figura 47. Amoxicilina (AMOX)

La amoxicilina es un antibiótico de amplio espectro que pertenece a la familia de las penicilinas. Se utiliza para tratar diversas infecciones bacterianas, como neumonías, bronquitis, infecciones de la piel, garganta, oídos, estómago y más. Su acción bactericida se debe a su estructura molecular, que afecta componentes celulares compartidos por todas las bacterias. Su fórmula química es $C_{16}H_{19}N_3O_5S$ y se utilizará como contaminante emergente en este trabajo.



Figura 48. 1,10-Fenantrolina 0.1%

1,10-Fenantrolina 0.1% p/v:

Se prepara disolviendo 1 g de fenantrolina en 1 L de agua destilada. Es utilizada para determinar el hierro en disolución por el método de la o-fenantrolina. Se debe conservar en el refrigerador.

Agua destilada



Figura 49. Agua destilada

Es un tipo de agua purificada que se obtiene mediante un proceso de destilación. En este proceso, el agua se hierve para convertirla en vapor y luego se condensa para recolectarla. Es más pura que el agua natural y carece de minerales y contaminantes. Se utiliza en planchas, limpieza de heridas, radiadores de automóviles, tratamientos de belleza y en este trabajo se empleará para preparar disoluciones principalmente.



Figura 50. Extracto bagazo de uva

Extracto bagazo de uva:

Posteriormente al proceso de extracción en medio básico, se filtra y se obtiene este líquido que es el concentrado de los extractos a pH 13. Cuando se añade este extracto con compuestos fenólicos a la disolución, formará un complejo con el hierro que lo hará más estable a un pH más cercano a la neutralidad.



Figura 51. NaOH 0.1 M

NaOH 0.1 M:

El hidróxido de sodio, también conocido como sosa cáustica, es un compuesto químico altamente alcalino necesario en este trabajo para ajustar el pH de la disolución problema. Si presenta un pH más ácido que el valor objetivo, se añaden unas gotas de esta base para aumentar este valor de pH basificando así la muestra.



Figura 52. NaOH 1 M

NaOH 1 M

Tiene la misma finalidad que el NaOH 0.1M, pero este tiene 10 veces esa concentración, es decir, 1M. Si el valor de pH inicial se desvía en gran medida (es muy inferior) del valor objetivo, se añade inicialmente esta base de mayor concentración. Una vez se acerca el valor al objetivo, se procede a añadir la sosa 0.1M poco a poco hasta alcanzar el valor deseado.



Figura 53. H₂SO₄ 0.1 M

H₂SO₄ 0.1 M:

El ácido sulfúrico es un compuesto químico altamente corrosivo necesario en este proyecto para ajustar el pH de las muestras al valor deseado. Si presenta un pH más básico que el valor objetivo, se añaden unas gotas de este ácido para reducir este valor de pH acidificando así la muestra.

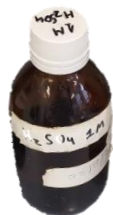


Figura 54. H_2SO_4 1 M

H_2SO_4 1 M:

Tiene la misma finalidad que el H_2SO_4 0.1M, pero este tiene 10 veces esa concentración, es decir, 1M. Si el valor de pH inicial se desvía en gran medida (es muy superior) del valor objetivo, se añade inicialmente este ácido de mayor concentración. Una vez se acerca el valor al objetivo, se procede a añadir el H_2SO_4 0.1M poco a poco hasta alcanzar el valor deseado.



Figura 55. Ácido gálico

Ácido gálico:

El ácido gálico es un compuesto orgánico de fórmula molecular $C_6H_2(OH)_3COOH$, que pertenece a la categoría de los polifenoles. Se encuentra ampliamente en plantas y hongos. Es astringente, antioxidante y se comporta como agente reductor. Se emplea en tintas, industria farmacéutica y tiene potencial en aplicaciones médicas. En este trabajo será necesario para la determinación de compuestos fenólicos mediante el método de Folin-Ciocalteu.



Figura 56. Etanol

Etanol:

El etanol, también llamado alcohol etílico, es un compuesto químico orgánico alifático con un grupo funcional hidroxilo. Su fórmula química semidesarrollada es CH_3-CH_2-OH . En este proyecto se empleará para la determinación de compuestos fenólicos mediante el método de Folin-Ciocalteu.



Figura 57. Reactivo de Folin-Ciocalteu

Reactivo de Folin-Ciocalteu

El reactivo de Folin-Ciocalteu, también conocido como reactivo de Folin-Denis, es una mezcla de fosfomolibdato y fosfowolframato. En este trabajo se utilizará para la determinación de compuestos fenólicos presentes en el extracto de bagazo de uva.



Figura 58. Carbonato de sodio anhidro

Carbonato de sodio anhidro:

El carbonato de sodio anhidro es la forma cristalina sin agua del carbonato de sodio, también conocido como soda calcinada. Su fórmula química es Na_2CO_3 y es un compuesto altamente soluble en agua. En este proyecto se empleará para la determinación de compuestos fenólicos mediante el método de Folin-Ciocalteu.



Figura 59. Hidróxido de potasio

Hidróxido de potasio:

El hidróxido de potasio, también conocido como potasa cáustica, es un compuesto químico inorgánico con la fórmula KOH . Al igual que el hidróxido de sodio (NaOH), es una base fuerte de uso común y, en este trabajo, será necesaria para el proceso de extracción.



Figura 60. Bagazo de uva

Bagazo de uva:

Es un subproducto resultante de la extracción del mosto durante la obtención del vino. Está compuesto por los tallos, piel, pulpa, semillas y racimos que quedan después del prensado de la uva. Mediante un proceso de extracción en medio básico, se obtiene un líquido concentrado de extractos que contiene compuestos fenólicos, los cuales complejan con el hierro permitiendo así mantenerlo estable en condiciones cercanas a la neutralidad.

3.2. Instrumental y técnicas de análisis



Figura 61. Balanza analítica

Balanza analítica:

Instrumento de pesaje utilizado para medir la masa de compuestos de manera precisa y con elevada sensibilidad (± 0.0001 g).

En este trabajo se utiliza principalmente para medir la masa de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y de los contaminantes necesarios para llevar a cabo el proceso foto-Fenton, y para medir la masa de Na_2CO_3 , KOH y de bagazo de uva, entre otros.



Figura 62. pH metro

pH metro:

Sensor utilizado para medir el pH de una disolución. Para ajustar el pH al valor deseado, se emplean disoluciones de sosa (NaOH) y ácido sulfúrico (H_2SO_4) de concentraciones 0.1M y 1M. Esta técnica analítica se fundamenta en la medición de la concentración de cationes de hidrógeno, la cual se traduce a un valor de pH mediante la función $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$.



Figura 63. Espectrofotómetro

Espectrofotómetro:

Para este trabajo, es necesario un espectrofotómetro UV-Visible de la marca Hitachi modelo UH5300. Este equipo cuenta con una lámpara de wolframio para el espectro visible y otra de deuterio para el espectro UV. La operación del espectrofotómetro implica medir la cantidad de luz que es absorbida por la muestra a cada una de las longitudes de onda. En este caso, se medirá a una longitud de onda de 510 nm para la prueba de la o-fenantrolina y a 768 nm para la medida concentración compuestos fenólicos (método Folin).



Figura 64. Radiómetro

Radiómetro

El radiómetro es un instrumento que mide la radiación que le llega en una zona del espectro. Entre los que se suelen utilizar destaca el ultravioleta A, que es el usado en este trabajo y va entre 310-380 nm aproximadamente, que es la zona más activa de los procesos fotocatalíticos. Entonces, si se coloca el radiómetro bajo del simulador, se ve la luz que emite el simulador. Pero cuando se tiene una reacción y se pone el radiómetro bajo del vaso o reactor, mide la radiación que llega después de atravesar la muestra. En función de lo que absorba el sistema, la radiación que queda será más alta o más baja.



Figura 65. Agitador de pala

Agitador de pala:

Equipo que lleva a cabo el proceso de agitado utilizando dos palas en forma rectangular. Su uso es habitual en la industria química y es un tipo de agitador apto para recipientes de gran altura, ya que las paletas se pueden instalar en dos o tres niveles diferentes.

En este caso se utiliza para agitar la mezcla que contiene el bagazo de uva en el proceso de extracción.



Figura 66. Fotómetro

Fotómetro:

El fotómetro Spectroquant NOVA 60, fabricado por Merck, es un dispositivo compacto diseñado para análisis fotométricos. Es el equipo básico de la serie Spectroquant NOVA y permite analizar todos los parámetros importantes para agua y aguas residuales en cubetas. Es adecuado para el análisis rutinario de DQO de todo tipo de aguas.



Figura 67. Termorreactor

Termorreactor:

El termorreactor Spectroquant TR 620, fabricado por Merck, es un dispositivo utilizado en el laboratorio para calentar y atemperar muestras en cubetas reactivas. Tiene dos zonas separadas de calefacción con selección de temperatura. Este termorreactor es apropiado para la determinación de hasta 24 pruebas de cubetas con DQO (Demanda Química de Oxígeno) y TOC (Carbono Orgánico Total), así como los contenidos totales de cadmio, cromo, cianuro, hierro, plomo, níquel, nitrógeno, fósforo, plata y cinc. Es una herramienta esencial en análisis químicos y ambientales.



Figura 68. HPLC

HPLC:

Se trata de un método en el que se separan, detectan y miden los elementos de una mezcla compleja. Esta técnica utiliza eluyente como fase móvil, tales como agua (H_2O), metanol (CH_3OH) y acetonitrilo (CH_3CN). Su capacidad radica en separar los distintos componentes de la muestra al atravesar la columna cromatográfica. A través de una bomba de alta presión, los compuestos atraviesan la columna y, basándose en sus interacciones químicas y físicas con la fase estacionaria, presentarán un tiempo de retención que facilitará la identificación de las sustancias.



Figura 69. Analizador TOC

Analizador TOC:

Este equipo, de la casa SHIMADZU y modelo TOC-V_{CSH}, tiene la capacidad de determinar la cantidad de carbono orgánico presente en la muestra. En esta técnica analítica, se lleva a cabo una combustión a temperaturas elevadas (680 °C), provocando la vaporización del agua que se elimina mediante la condensación. Durante este proceso, todos los compuestos que contienen carbono se oxidan y se convierten en CO_2 , el cual se transporta mediante corriente de aire y se mide a través de un analizador de infrarrojos no dispersivo (NDIR). Así, se obtiene

la cantidad total de carbono (TC). Además, al acidificar las muestras con ácido fosfórico, se obtiene el carbono disuelto en forma de carbonatos y bicarbonatos, representativo del carbono inorgánico (TIC), que también se cuantifica. La diferencia entre estos dos parámetros (TC-TIC) proporciona la cantidad total de carbono orgánico (TOC). [8]



Figura 70. Fluorímetro

Fluorímetro:

El fluorímetro empleado es el Quanta Master PTI, que dispone de una lámpara de Xenón de 75 W. Con este equipo se pueden obtener las matrices de excitación y de emisión de diferentes muestras. Además, este fluorímetro cuenta con detectores que permiten el recuento de fotones individuales entre unas longitudes de onda de 200 y 900 nm.

3.3. Procedimiento experimental

3.3.1. Caracterización del residuo sólido: bagazo de uva.

Con tal de caracterizar el bagazo de uva a partir del cual se obtendrá el extracto necesario para llevar a cabo el proceso foto-Fenton, se realizarán una serie de medidas: % humedad y % de carbono.

3.3.1.1. Porcentaje de humedad

Para conocer el porcentaje de humedad presente en una muestra de bagazo de uva, se procede de la siguiente manera:

Inicialmente, se pesan dos muestras de residuo de aproximadamente 10 g cada una con la ayuda de una balanza analítica, y se anota el valor indicado por esta.

Seguidamente, se introducen en la estufa de laboratorio a 105 °C para eliminar el agua contenida en su interior.

Una vez se tienen las muestras secas, se extraen de la estufa y se vuelven a pesar en la balanza, anotando los resultados.

Con los valores de masa inicial (muestra húmeda) y masa final (muestra seca), ya es posible hallar la cantidad de humedad relativa, tal y como se muestra en el apartado **4.1.1**

A continuación, se repiten los pasos anteriores para 2 muestras más, pero esta vez reduciendo la temperatura de la estufa a 50 °C para estudiar posibles variaciones en los resultados.

3.3.1.2. Porcentaje en carbono del residuo seco

El mismo equipo empleado para medir el TOC del extracto (**Figura 69**), se utiliza también para medir el TOC de sólidos como es el residuo de bagazo de uva.

Para ello, se toma una pequeña cantidad de residuo y se introduce en el equipo. En lugar de ser un líquido que se inyecta, se coge una cubeta de cerámica que se introduce en un horno, se

quema, y el CO₂ que se genera lo mide y con este se obtiene el porcentaje de carbono de la muestra.

3.3.2. Extracción y caracterización del extracto obtenido

Para llevar a cabo la extracción a pH = 13 se toman 250 g de bagazo de uva y 1 L de disolución KOH (proporción 1:4).

Teniendo en cuenta que el pH deseado es de 13, se procede a calcular la masa de KOH sólido necesaria para preparar la disolución:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pH} = 13$$

$$\text{pOH} = 14 - 13 = 1 = -\log[\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-1} \text{M} = 0.1 \text{ M}$$

$$M = \frac{n}{V} = \frac{\frac{m}{PM}}{V} = 0.1$$

$$m = 0.1 \cdot PM \cdot V$$

$$m = 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 56.1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 1 \text{ L} = 5.61 \text{ g}$$

$$5.61 \text{ g puro} \cdot \frac{100 \text{ comercial}}{85 \text{ puro}} = 6.60 \text{ g}$$

Dado que el KOH sólido comercial tiene una pureza del 85%, la cantidad que se ha de tomar es de 6.60 g y enrasar con agua destilada a 1 L.

Una vez preparada la mezcla, se tapa el vaso de precipitados que la contiene con Parafilm y se somete a agitación con el agitador de palas:



Figura 71. Agitación de la mezcla mediante el agitador de palas

Una vez agitada la mezcla, se prepara el embudo con papel de filtro y se deposita la mezcla sobre él para filtrar su contenido a un matraz de Erlenmeyer como se puede observar en la siguiente **Figura 72:**



Figura 72. Filtrado del extracto

Con tal de caracterizar el extracto obtenido, se someterá a una serie de ensayos: medida de la DQO, medida del TOC, medida de la estabilidad de complejos de hierro en el extracto, fluorimetría y método Folin para la determinación de compuestos fenólicos. A continuación, se explicarán con detalle los procedimientos para llevar a cabo estas medidas:

3.3.2.1. Medida DQO

La DQO o demanda química de oxígeno es un parámetro que mide la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar completamente la materia orgánica a CO_2 , H_2O y sales inorgánicas, y se expresa como mgO_2/L . Con la finalidad de llevar a cabo esta oxidación, se utilizan disoluciones con exceso de dicromato potásico ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), cuyo ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ oxida las sustancias orgánicas de la muestra. El oxígeno equivalente al $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ consumido es lo que cuantifica la DQO. Realmente no es una medida de cantidad de materia orgánica, puesto que está muy influida por el estado de oxidación. Sin embargo, se suele utilizar como indicador de materia orgánica, tanto en suspensión como en disolución, contenida en aguas urbanas, donde la composición promedio es constante. [8]

Con la finalidad de determinar la DQO se utiliza un kit de Merck, cuyo rango se encuentra entre los 25 y los 1500 $\text{mg O}_2/\text{L}$. El procedimiento a seguir, tal y como se indica en el manual de uso del kit, es el siguiente:



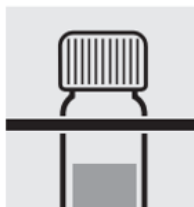
En primer lugar, se agita por balanceo un vial del kit para mezclar de manera homogénea todos y cada uno de los reactivos presentes en este, poniendo en suspensión el sedimento del fondo de la cubeta.



Después, se prepara una dilución 1:100 del extracto obtenido anteriormente y se vierten cuidadosamente con la pipeta 3 mL de esta dilución en el vial o cubeta de reacción. Tras esto, se cierra firmemente con tapa roscada y, sujetando la cubeta de la tapa roscada (ya que la temperatura del vial aumentará rápidamente debido a la reacción exotérmica que tiene lugar en su interior), se agita vigorosamente para que se produzca una mezcla completa.



Seguidamente, se introduce el vial dentro de un termorreactor precalentado, modelo TR 620 de Merck a $148\text{ }^\circ\text{C}$ durante 120 minutos como se observa en la **Figura 67**.



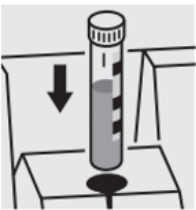
Transcurridas las 2 horas, se saca el vial del termorreactor y se coloca en un soporte de tubos de ensayo para que se enfríe (no enfriar con agua) durante 10 minutos.



Después de enfriar durante estos 10 minutos, se vuelve a agitar la cubeta por balanceo.



Seguidamente, se vuelve a colocar la cubeta en el soporte y se deja enfriar hasta temperatura ambiente un tiempo mínimo de 30 minutos.



A continuación, ya se puede insertar la cubeta en el compartimento para cubetas del fotómetro de marca Spectroquant NOVA 60 de Merck (**Figura 66**) para posteriormente tomar la medida de DQO que indique la pantalla.

3.3.2.2. Porcentaje de carbono en los extractos líquidos

El Carbono Orgánico Total (COT) o en inglés TOC indica la cantidad de carbono orgánico que hay en una muestra, expresado como mgC/L. Es la mejor medida de materia orgánica, aunque requiere equipos complejos como el de la **Figura 69** (combustión de la materia a CO₂ y posterior análisis por espectroscopía infrarroja). Relacionados con él están el carbono inorgánico (TIC), que es el debido a sustancias inorgánicas, generalmente carbonatos y bicarbonatos, y el carbono total (TC) que es la suma del orgánico y el inorgánico. [8]

Para medir el carbono orgánico total o TOC, se llenan dos viales transparentes con dilución 1:100 del extracto. Estos viales se introducen en el equipo de medida de TOC (**Figura 69**) basado en una oxidación catalítica mediante combustión a 680 °C, siendo capaz de oxidar hasta los compuestos orgánicos más resistentes.

Cada muestra tarda en torno a 20-30 minutos y, a continuación, se toman los valores resultantes de TOC para ambos viales y se hace la media aritmética de ambos.

3.3.2.3. Estabilidad de complejos de hierro en el extracto

La extracción descrita al inicio del apartado **3.3.2** a pH 13 se ha realizado de nuevo por parte de un grupo de investigación para un proyecto relacionado con este estudio (COMPLEXFER), pero esta vez a tres valores de pH diferentes: 9, 11 y 13 así como a dos valores distintos de temperatura: temperatura ambiente y a 60°C. De esta manera, se puede evaluar la capacidad de

extracción en cada una de las condiciones y evitar, en la medida de lo posible, el uso de las condiciones más agresivas de pH.

Una vez obtenidos los extractos, también se han realizado diluciones 1:100 necesarias para las caracterizaciones, ya que el extracto sin diluir está demasiado concentrado y superaría los límites de trabajo de algunas de las técnicas empleadas.

Para caracterizar los extractos, los han sometido a los mismos ensayos llevados a cabo en este TFG para caracterizar el extracto a pH13: medidas de carbono orgánico total (TOC), demanda química de oxígeno (DQO), matrices de fluorescencia, y estudio de capacidad de complejación del hierro (III) en disolución acuosa. Asimismo, se ha medido la concentración de compuestos fenólicos presentes en el extracto mediante el método de determinación de Folin-Ciocalteu.

En lo que se refiere a la medida de la capacidad de complejación de los extractos con el hierro, la estabilidad de los complejos formados se ha comprobado a 3 pH diferentes: pH 5, pH 6 y pH 7. [90]

Para la realización del experimento se preparó una disolución con el extracto correspondiente con una concentración de 25 mg C/L. Hecho esto, se bajó el pH a valores en torno a 3 para asegurar la correcta disolución de la sal de hierro. En este caso se utilizaron 10 mg/L de hierro en forma de FeCl_3 y se reajustó al valor del experimento correspondiente. Por último, se fueron tomando muestras a diferentes valores de tiempo durante 1 hora y se determinó la concentración de hierro presente por el método de la o-fenantrolina. Todos los experimentos fueron comparados con una referencia de 10 mg/L de hierro a pH 3 donde se le supuso solubilidad máxima. [90]

3.3.2.4. Fluorimetría

Mediante el fluorímetro (**Figura 70**), se puede obtener la EEM-PARAFAC (matriz de excitación-emisión de fluorescencia-análisis de factor paralelo) de una muestra. En este caso, para la caracterización del extracto de bagazo de uva a pH 13, se emplea un programa que obtiene la matriz de excitación-emisión a longitudes de onda entre 250 nm y 550 nm con incrementos de 50 nm para la excitación, y entre 300 nm y 600 nm con incrementos de 50 nm para para la emisión.

Para ello, se toma una cubeta de cuarzo (ya que se va a trabajar con longitudes de onda de hasta 250 nm) con las cuatro caras transparentes a la que se le introduce la dilución 1:100 del extracto. A continuación, se coloca la cubeta en el equipo para obtener la matriz correspondiente.

Este tipo de matriz destaca por sus aplicaciones emergentes en procesos de tratamiento de aguas, destacando su uso común en la caracterización y monitoreo de la materia orgánica disuelta (MOD) en ecosistemas de agua dulce y plantas de tratamiento de agua potable y aguas residuales.

La EEM-PARAFAC puede ayudar a rastrear los cambios en la MOD durante tratamientos terciarios, como los procesos de oxidación avanzada. En este contexto, se está explorando el uso emergente de EEM-PARAFAC para estudiar la degradación de contaminantes emergentes de preocupación fluorescentes, proporcionando una herramienta económica y eficiente para

monitorear la eliminación de CEs y la formación de subproductos durante el tratamiento del agua.

3.3.2.5. Medida concentración compuestos fenólicos (Método Folin).

El análisis del contenido de compuestos fenólicos del extracto de bagazo de uva se llevará a cabo por medio del método de Folin-Ciocalteu, basado en que los compuestos fenólicos reaccionan con el reactivo de Folin a pH básico, dando lugar a una coloración azul-verde susceptible de ser determinada espectrofotométricamente a 765 nm. Los detalles de este ensayo se recogen en un informe presentado por la escuela ESTIAMN de la UPV [33], cuyas condiciones se han adaptado a este TFG para operar en un rango de concentraciones adecuado para el extracto.

Recta de calibrado:

Inicialmente, se procede a preparar las disoluciones patrón de concentración conocida de ácido gálico, el cual presenta elevada cantidad de compuestos fenólicos en su composición. Así, se puede obtener una recta de calibrado para, posteriormente, conocer la concentración desconocida de compuestos fenólicos presentes en el extracto, que se medirá en mg/L de ácido gálico equivalentes (GAE).

Para ello, se pesan 0.5 g ácido gálico con la ayuda de la balanza analítica tal y como se observa en la **Figura 73**.



Figura 73. Medida de la masa de ácido gálico

A continuación, se introducen en un matraz aforado de 100 mL, se añaden 10 mL de etanol y se enrasa con agua destilada obteniendo una disolución madre de 5 g/L = 5000 mg/L.

A partir de la disolución madre de 5 g/L, se preparan disoluciones patrón de 50 mL de volumen y de concentración 0, 20, 40, 50, 60, 80, 100, 150, 250, 350 y 500 mg/L. Para conocer el volumen de disolución madre que se ha de tomar en cada caso, se recurre a la siguiente fórmula:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

De esta manera, si la disolución madre es la 1 y se quieren preparar 50 mL de disolución de concentración 250 mg/L:

$$5000 \cdot V_1 = 250 \cdot 50$$

$$V_1 = 2.5 \text{ mL}$$

Se necesitarán 2.5 mL de disolución madre y enrasar con agua destilada hasta los 50 mL.

Siguiendo estos pasos, se obtiene que el volumen en mL de disolución madre necesario para preparar 50 mL de cada una de las disoluciones patrón es de:

Tabla 4. Volúmenes de disolución madre necesarios para preparar las diferentes disoluciones patrón.

Concentración disolución patrón (mg/L)	Volumen disolución madre (mL)
0	0
20	0.2
40	0.4
50	0.5
60	0.6
80	0.8
100	1
150	1.5
250	2.5
350	3.5
500	5

Conocidos estos volúmenes, se añaden a distintos matraces aforados de 50 mL y se enrasan con agua destilada.

Seguidamente, se toman 10 matraces aforados de 25 mL. A cada uno de ellos se les introduce 250 μ L de la disolución patrón correspondiente, 1.25 mL de reactivo Folin (2N) y se deja en reposo unos 2-3 minutos.

Mientras, se preparan 500 mL de una disolución de Na_2CO_3 20% w/v. Para conocer la cantidad de soluto necesaria se recurre a la siguiente expresión:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ 20\% } \frac{w}{v} = \frac{\text{masa de soluto (g)}}{\text{volumen de disolución (L)}} \cdot 100$$

$$20 = \frac{\text{masa de soluto (g)}}{0.5} \cdot 100$$

$$\text{masa de soluto} = 0.1 \text{ g}$$

De esta manera, se pesan 0.1 g de Na_2CO_3 , se vierten en un matraz aforado de 500 mL y se enrasa con agua destilada. Se introduce un imán al matraz y se deja en agitación hasta observar una disolución totalmente homogénea como se observa en la **Figura 74**.

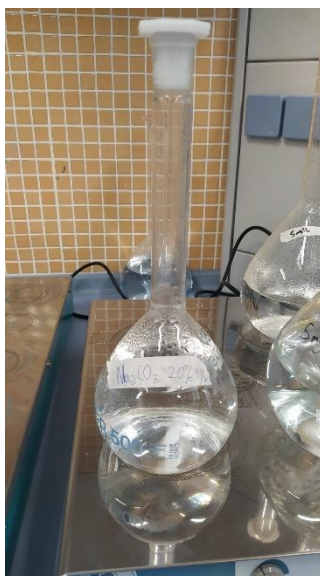


Figura 74. Preparación de la disolución de Na_2CO_3 20% w/v

Transcurridos los 3 minutos, se les añade 3.75 mL de la disolución Na_2CO_3 20% w/v a cada uno de los matraces de 25 mL y se enrasa con agua destilada tal y como se observa en la siguiente **Figura 75:**



Figura 75. Preparación de las disoluciones patrón.

Se deja en oscuridad durante 1 hora para que la luz no interfiera en el proceso de formación del complejo que, cuando se lleva a cabo correctamente, genera ese color verdoso. Posteriormente, se mide la absorbancia de cada disolución a 765 nm de longitud de onda utilizando como blanco agua destilada, obteniendo los resultados indicados en la **Tabla 12**.

Determinación de compuestos fenólicos:

Para hacer la determinación de compuestos fenólicos mediante el método Folin, una vez representada la recta de calibrado se procede de la siguiente manera:

Inicialmente, se toma un matraz aforado de 100 mL al que se le añade 1 mL de muestra (extracto de uva), 79 mL de agua destilada, 5 mL de reactivo Folin y 15 mL de Na_2CO_3 20% w/v. A continuación, se enrasa y se deja homogeneizar durante 60 minutos en oscuridad.

Tras una hora, se mide la absorbancia a 765 nm utilizando como blanco una disolución como la anterior, pero sustituyendo el mL de muestra por 1 mL de agua destilada.

Con esto, se introduce el valor de absorbancia en la ecuación de la recta de calibrado representada previamente obteniendo los resultados expresados como mg/L de ácido gálico equivalentes (GAE).

3.3.3. Foto-Fenton

3.3.3.1. Matriz Doehlert

Propuesta por Doehlert en 1970, la matriz de Doehlert es una herramienta quimiométrica muy útil para la optimización de métodos en química analítica y otras ciencias. Se aplica fácilmente para optimizar variables y ofrece ventajas respecto a otros diseños de superficies de respuesta, como son el diseño del compuesto central y el Box-Behnken. [32]

Los diseños experimentales de Doehlert necesitan menos experimentos, que sean más eficientes y puedan moverse a través del dominio experimental. A pesar de estas atractivas características, pasó algún tiempo hasta que los investigadores empezaron a prestar atención a los diseños de Doehlert. En química analítica, la primera aplicación de la matriz Doehlert implicó la optimización de un proceso de separación mediante HPLC. Desde entonces, han aparecido varios artículos que estudian la aplicación de matrices de Doehlert en la optimización de procedimientos que involucran técnicas espectroanalíticas, electroanalíticas y cromatográficas. [32]

Tabla 5. Matriz Doehlert para 3 variables [32]

	A	B	C
1	0	0	0
2	1	0	0
3	0.5	0.866	0
4	0.5	0.289	0.817
5	-1	0	0
6	-0.5	-0.866	0
7	-0.5	-0.289	-0.817
8	0.5	-0.866	0
9	0.5	-0.289	-0.817
10	-0.5	0.866	0
11	0	0.577	-0.817
12	-0.5	0.289	0.817
13	0	-0.577	0.817

Muchos de los artículos que informan sobre el uso de una matriz de Doehlert implican la optimización de un proceso controlado por sólo dos variables, para lo cual se requieren 7 experimentos. En este TFG, el proceso foto-Fenton está controlado por 3 variables (pH, [HLS], [H₂O₂]), requiriéndose un total de 13 experimentos. La siguiente tabla contiene los valores

codificados de los niveles de cada factor para una matriz Doehlert de 3 variables.

En los diseños de Doehlert el número de niveles no es el mismo para todas las variables. Se pueden elegir libremente los factores que se asignarán a un número grande o pequeño de niveles. Como regla general, es preferible elegir la variable con el efecto más fuerte como el factor con siete niveles para obtener la mayor información del sistema [32]. Así, en el diseño Doehlert de 3 variables utilizado en este trabajo, una variable se estudia en siete niveles ([HLS]), mientras que otra se estudia en cinco niveles (pH) y la restante sólo en tres niveles ([H₂O₂]).

Cada diseño se define considerando el número de variables y los valores codificados (Ci) de la matriz experimental. La relación entre los valores codificados y reales está dada por la siguiente expresión: [32]

$$C_i = \left\{ \frac{X_i - X_i^0}{\Delta X_i} \right\} \alpha$$

Donde:

C_i es el valor codificado para el nivel del factor i

X_i es su valor real en un experimento

X_i^0 es el valor real en el centro del dominio experimental = $(X_{\text{máx}} + X_{\text{mín}})/2$

ΔX_i es el incremento en el valor real = $(X_{\text{máx}} - X_{\text{mín}})/2$

α es el valor límite codificado para cada factor. En el caso de 3 factores: $\alpha_1 = 1$; $\alpha_2 = 0.866$; $\alpha_3 = 0.817$

A continuación, se reordena la ecuación despejando X_i , tal que:

$$X_i = \frac{C_i}{\alpha} \cdot \Delta X_i + X_i^0$$

Mediante la ecuación anterior es posible obtener los valores reales experimentales a partir de los valores codificados indicados en la **Tabla 5**, obteniendo la siguiente **Tabla 6**:

Tabla 6. Valores experimentales correspondientes a los valores codificados para cada experimento

Número experimento	Valores codificados			Valores experimentales		
	C_1 (5 niveles) pH	C_2 (7 niveles) [HLS]	C_3 (3 niveles) [H ₂ O ₂]	X_1 (5 niveles) pH	X_2 (7 niveles) [HLS]	X_3 (3 niveles) [H ₂ O ₂]
1	0	0	0	6	10.00	1.5
2	1	0	0	7	10.00	1.5
3	0.5	0.866	0	6.5	16.00	1.5
4	0.5	0.289	0.817	6.5	12.00	2
5	-1	0	0	5	10.00	1.5
6	-0.5	-0.866	0.000	5.5	4.00	1.5
7	-0.5	-0.289	-0.817	5.5	8.00	1
8	0.5	-0.866	0.000	6.5	4.00	1.5
9	0.5	-0.289	-0.817	6.5	8.00	1
10	-0.5	0.866	0	5.5	16.00	1.5
11	0	0.577	-0.817	6	14.00	1
12	-0.5	0.289	0.817	5.5	12.00	2
13	0	-0.577	0.817	6	6.00	2
14	0	0	0	6	10.00	1.5
15	0	0	0	6	10.00	1.5

Las celdas remarcadas en azul son los valores experimentales calculados. Como ejemplo, se muestra a continuación cómo se ha procedido para calcular estos valores en el experimento 7:

$$X_1 = \frac{C_1}{\alpha} \cdot \Delta X_1 + X_1^0 = \frac{C_1}{\alpha} \cdot \frac{X_{\text{máx}} - X_{\text{mín}}}{2} + \frac{X_{\text{máx}} + X_{\text{mín}}}{2} = \frac{-0.5}{1} \cdot \frac{7 - 5}{2} + \frac{7 + 5}{2} = 5.5$$

$$X_2 = \frac{C_2}{\alpha} \cdot \Delta X_2 + X_2^0 = \frac{C_2}{\alpha} \cdot \frac{X_{\text{máx}} - X_{\text{mín}}}{2} + \frac{X_{\text{máx}} + X_{\text{mín}}}{2} = \frac{-0.289}{0.866} \cdot \frac{16 - 4}{2} + \frac{16 + 4}{2} = 8$$

$$X_3 = \frac{C_3}{\alpha} \cdot \Delta X_3 + X_3^0 = \frac{C_3}{\alpha} \cdot \frac{X_{\text{máx}} - X_{\text{mín}}}{2} + \frac{X_{\text{máx}} + X_{\text{mín}}}{2} = \frac{-0.817}{0.817} \cdot \frac{2 - 1}{2} + \frac{2 + 1}{2} = 1$$

Como se observa en la tabla, no se van a realizar sólo los 13 experimentos requeridos, sino que se van a hacer 2 más (el 14 y el 15) en las mismas condiciones que el experimento 1 para tener en cuenta las posibles desviaciones que se pueden dar al llevar a cabo los ensayos en días distintos.

Una vez definida la matriz Doehlert, se procede a calcular los volúmenes necesarios de HLS y H₂O₂ para cada experimento:

Cálculo del volumen de HLS

Para hallar el volumen de HLS (correspondiente al extracto de uva) que hay que tomar en cada experimento, se recurre a la siguiente expresión:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

Donde:

C₁ es la concentración en mgC/L del extracto de uva.

V₁ es el volumen en mL del extracto de uva.

C₂ es la concentración en mgC/L de la disolución problema.

V₂ es el volumen en mL de la disolución problema.

Teniendo en cuenta que el valor medido de TOC para una dilución 1:100 del extracto de uva es de 88.23 mgC/L y se va a trabajar con el extracto no diluido, la concentración del extracto será de 100 veces la diluida, es decir C₁ = 88.23x100 = 8823 mgC/L.

En cuanto a C₂, dependiendo del número de experimento, puede ser 4, 6, 8, 10, 12, 14 o 16 mgC/L, en función de lo que indique la matriz Doehlert en cada caso.

Por último, V₂ es, en todos los experimentos, 250 mL y siempre se utiliza el mismo vaso de precipitados de 250 mL para evitar posibles desviaciones en los resultados.

Con todo esto, ya es posible calcular el volumen necesario de extracto de uva (V₁) que se ha de tomar para preparar la disolución problema en cada uno de los experimentos.

Por ejemplo, para hallar V₁ en el experimento 1:

$$8823 \cdot V_1 = 10 \cdot 250$$

$$V_1 = 0.283 \text{ mL} = 283 \mu\text{L}$$

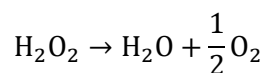
Cálculo del volumen de H₂O₂

Por otro lado, para hallar el volumen de H₂O₂ necesario en cada experimento, se tendrá en cuenta la cantidad necesaria de H₂O₂ para eliminar la materia orgánica que se añade al introducir el extracto (porque eso es materia orgánica aunque sea parte del proceso foto-Fenton) y la cantidad estequiométrica de H₂O₂ para eliminar la suma de los contaminantes. La suma de estas dos cantidades será la cantidad estequiométrica de H₂O₂ necesaria para el proceso, la cual, en cada experimento y según lo indicado en la matriz Doehlert, se multiplicará por un factor que puede ser 1, 1.5 o 2 con la finalidad de estudiar los posibles efectos que pueda tener el añadir más H₂O₂.

Inicialmente, se procede a calcular la cantidad necesaria de H₂O₂ para eliminar la materia orgánica correspondiente al extracto, para lo cual se parte de los valores obtenidos de DQO y de TOC, de manera que:

$$\begin{aligned} & \frac{361 \frac{\text{mg O}_2}{\text{L}}}{88.23 \frac{\text{mg C}}{\text{L}}} \cdot \frac{1 \text{ mmol O}_2}{32 \text{ mg O}_2} \cdot \frac{1 \text{ mol O}_2}{1000 \text{ mmol O}_2} \cdot \frac{2 \text{ mol H}_2\text{O}_2}{1 \text{ mol O}_2} \cdot \frac{34 \text{ g H}_2\text{O}_2}{1 \text{ mol H}_2\text{O}_2} \cdot \frac{1000 \text{ mg H}_2\text{O}_2}{1 \text{ g H}_2\text{O}_2} \\ & = 8.69 \frac{\text{mg H}_2\text{O}_2}{\text{mg C}} \end{aligned}$$

Para saber que por cada 2 moles de H₂O₂ se forma 1 mol de O₂ se ha tenido en cuenta la siguiente reacción:



Con esto, si se calcula la cantidad necesaria de H₂O₂ para el primer experimento (teniendo en cuenta que el H₂O₂ utilizado está al 33% w/v), se tendría lo siguiente:

$$8.69 \frac{\text{mg H}_2\text{O}_2}{\text{mg C}} \cdot 10 \frac{\text{mg C}}{\text{L}} \cdot \frac{1 \text{ mL H}_2\text{O}_2}{330 \text{ mg H}_2\text{O}_2} = 0.263 \frac{\text{mL H}_2\text{O}_2}{\text{L}}$$

Como el volumen de la disolución problema es de 250 mL, es decir ¼ de litro, se divide el resultado anterior por 4. Además, como se está trabajando con cantidades relativamente pequeñas, es más conveniente expresar el volumen en µL, tal que:

$$\frac{0.263 \text{ mL H}_2\text{O}_2}{4} \cdot \frac{1000 \mu\text{L H}_2\text{O}_2}{1 \text{ mL H}_2\text{O}_2} = 65.8 \mu\text{L H}_2\text{O}_2$$

A este volumen hay que añadirle el que reacciona con los contaminantes:

Por una parte, se tiene el que reacciona con la **amoxicilina**, cuya ecuación ajustada es:



Introduciendo esta ecuación en un balanceador online de ecuaciones químicas, como es el <https://www.webqc.org/balance.php>, se confirma que la reacción está bien ajustada y se puede calcular de manera sencilla y rápida la cantidad de peróxido de hidrógeno al 33% w/v que se consume si la masa introducida de contaminante, en este caso de amoxicilina, es de 5 mg:

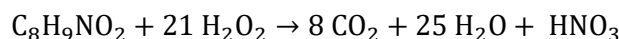
Reaction stoichiometry			Limiting reagent	
Compound	Coefficient	Molar Mass	Moles	Weight
$C_{16}H_{19}N_3O_5S$	1	365.40	0.013683	5
H_2O_2	47	34.01	0.64312	21.876
CO_2	16	44.01	0.21894	9.6352
H_2O	54	18.02	0.73891	13.312
HNO_3	3	63.01	0.04105	2.5867
H_2SO_4	1	98.08	0.013683	1.3421

Figura 76. Cálculo de la masa de H_2O_2 que interviene en la reacción del contaminante amoxicilina

A la vista de los resultados, la cantidad de H_2O_2 correspondiente es de 21.88 mg.

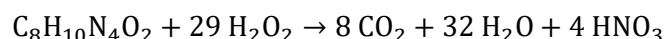
Si se repite este procedimiento para el resto de los contaminantes añadidos a la disolución, se obtiene lo siguiente:

En el caso del **acetaminofén**, la reacción es:



Y si se introduce en el balanceador, la cantidad de H_2O_2 necesaria es de 23.63 mg.

La ecuación balanceada de la **cafeína** resulta ser:



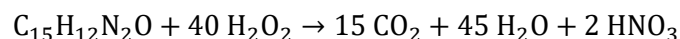
Y si se calcula la masa de H_2O_2 correspondiente, es de 25.40 mg.

En cuanto al **acetamiprid**, la reacción es:



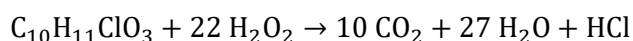
Y se requiere una cantidad de H_2O_2 de 26.73 mg.

Haciendo lo mismo para la **carbamazepina**:



La masa de H_2O_2 necesaria es de 28.79 mg.

Finalmente, la ecuación balanceada del **ácido clofibrico** es:



Siendo la cantidad requerida de H_2O_2 de 17.43 mg.

Una vez halladas las masas de H_2O_2 que reaccionan con todos y cada uno de los contaminantes que contiene la mezcla, se calcula el sumatorio de estas:

$$21.88 + 23.63 + 25.40 + 26.73 + 28.79 + 17.43 = 143.86 \frac{\text{mg H}_2\text{O}_2}{\text{L}}$$

Teniendo en cuenta que el H₂O₂ utilizado está al 33% w/v, 33 g de H₂O₂ se corresponden con 100 mL, o lo que es lo mismo, 330 mg con 1 mL:

$$143.86 \frac{\text{mg H}_2\text{O}_2}{\text{L}} \cdot \frac{1 \text{ mL H}_2\text{O}_2}{330 \text{ mg H}_2\text{O}_2} = 0.436 \frac{\text{mL H}_2\text{O}_2}{\text{L}}$$

Dado que esta cantidad de peróxido de hidrógeno es la que corresponde a 1 L de disolución y en los experimentos se trabaja con 250 mL, es decir ¼ de litro disolución, se divide el resultado anterior por 4. Además, como se está trabajando con cantidades relativamente pequeñas, es más conveniente expresar las medidas en µL:

$$\frac{0.436 \text{ mL H}_2\text{O}_2}{4} \cdot \frac{1000 \mu\text{L H}_2\text{O}_2}{1 \text{ mL H}_2\text{O}_2} = 109 \mu\text{L H}_2\text{O}_2$$

Sumando ambos volúmenes de H₂O₂ y multiplicando por el factor 1.5 correspondiente a la primera reacción:

$$(65.8 \mu\text{L H}_2\text{O}_2 + 109 \mu\text{L H}_2\text{O}_2) \cdot 1.5 = 262 \mu\text{L H}_2\text{O}_2$$

Si se aplican los pasos anteriores para hallar los volúmenes que se han de tomar de HLS y de H₂O₂ en cada uno de los experimentos, se obtienen los siguientes valores:

Tabla 7. Cálculo del volumen necesario de HLS y H₂O₂ concentrados en cada experimento.

Número experimento	Valores experimentales			Cálculos realizados		
	X1(5 niveles) pH	X2(7niveles) [HLS]	X3(3niveles) [H2O2]	X1(5 niveles) pH	Volumen HLS (µL)	Volumen H ₂ O ₂ 33% (µL)
1	6	10	1.5	6	283	262
2	7	10	1.5	7	283	262
3	6.5	16	1.5	6.5	453	322
4	6.5	12	2	6.5	340	376
5	5	10	1.5	5	283	262
6	5.5	4	1.5	5.5	113	203
7	5.5	8	1	5.5	227	162
8	6.5	4	1.5	6.5	113	203
9	6.5	8	1	6.5	227	162
10	5.5	16	1.5	5.5	453	322
11	6	14	1	6	397	201
12	5.5	12	2	5.5	340	376
13	6	6	2	6	170	297
14	6	10	1.5	6	283	262
15	6	10	1.5	6	283	262

3.3.3.2. Ensayos en el laboratorio

Con el fin de confirmar la aplicabilidad de los extractos solubles de bagazo de uva como fuente de complejantes de hierro para el tratamiento de aguas contaminadas mediante procesos de oxidación avanzada, se han llevado a cabo una serie de experimentos en oscuridad (Fenton) y con empleo de radiación UV-Vis (foto-Fenton) con una solución contaminada por cafeína a una concentración de 10 mg/L a diferentes valores de pH.

Con estos ensayos se ha demostrado que la degradación de la cafeína se ve acelerada con el empleo de radiación UV-Vis. La cafeína es buen contaminante modelo para procesos de este tipo porque, como este proceso funciona con hierro disuelto, la cafeína ni es complejante del hierro disuelto ni es fácilmente oxidable. No obstante, siempre es más conveniente trabajar con una mezcla de contaminantes diluidos, de manera que algunos se oxidarán y degradarán fácilmente, a otros les costará más, algunos complejarán con el hierro, otros no, y así se representará mejor lo que sucede realmente al tratar un agua proveniente de una depuradora. Por esta razón, es conveniente repetir los ensayos anteriores aplicando radiación UV-Vis (foto-Fenton) y con un agua que contenga, al menos, tres contaminantes. En este caso se han utilizado amoxicilina, acetaminofén, cafeína, acetamiprid, carbamazepina y ácido clofíbrico, todos ellos a una concentración de 5 mg/L.



Figura 77. Contaminantes presentes en el agua residual tratada.

Dicho esto, el primer paso es preparar la disolución con los seis contaminantes citados anteriormente. Para ello, con la ayuda de una balanza analítica, se pesan 5 mg de cada uno de ellos, excepto de acetamiprid que se pesan 25 mg ya que se parte de acetamiprid al 20% en masa, obteniendo así una concentración de 5 mg/L de todos los contaminantes. A continuación, se introducen en un matraz aforado de 1000 mL, se añade agua destilada sin llegar a enrasar y se somete a ultrasonidos durante unos minutos para disolver completamente todos los componentes. Finalmente, se enrasa con agua destilada y se deja en agitación unas 12 horas para asegurar la disolución completa de todos los contaminantes.

Una vez preparada la disolución de agua con los contaminantes, ya se puede llevar a cabo el proceso foto-Fenton. Inicialmente, se toman 250 mL de muestra (disolución agua + contaminantes) y la cantidad correspondiente de extracto según la matriz Doehlert y se introducen en un vaso de precipitados de 250 mL junto con un imán para someter la mezcla a agitación magnética.

A continuación, con la ayuda de un pHmetro y disoluciones de H_2SO_4 1 M y H_2SO_4 0.1 M, se lleva la disolución preparada anteriormente a un pH ácido, en torno a 3, para asegurar que el hierro que se introducirá posteriormente esté disuelto. Así, a medida que se vaya subiendo el pH, el hierro irá encontrándose con el agente complejante (extracto de uva) y estará más o menos estable pudiendo trabajar en el proceso oxidativo foto-Fenton a pH en los que, si no estuvieran los complejos, el hierro formaría hidróxido de hierro insoluble y sin propiedades catalíticas. Esto es de elevada importancia ya que el hierro III utilizado a partir de pH 3.5 comienza a precipitar, a no ser que haya complejos. Entonces, si se está estudiando la estabilidad y la fuerza de complejos de hierro, si se introduce el hierro y la disolución se encontrase a pH 5,6 o 7, podría empezar a precipitar y, una vez precipita, ya no forma complejo con el extracto. Por tanto, se hace en ese orden para asegurar que la máxima cantidad de hierro esté activa, en forma de complejo, y funciona. Si se hiciera al revés, se podría perder mucho hierro y no funcionaría bien. Además, como se están comparando situaciones, es conveniente hacerlo siempre de la misma manera: partir de pH en el que el hierro está disuelto, en el que le da tiempo a formar el complejo, y ya ir subiendo el pH.

Una vez ajustado el pH en torno a 3, se pesan 9.06 mg de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en la balanza, que se corresponden con una concentración de 5 mg/L, y se vierten en el vaso que contiene la disolución problema. Con todo esto, se ajusta el pH al valor correspondiente según la matriz Doehlt con la ayuda de un pHmetro mediante disoluciones de NaOH 0.1 M y NaOH 1 M.



Figura 78. Ajuste de pH de la disolución problema.

Una vez ajustado el pH, se coloca el recipiente sobre un agitador magnético y se toma 1 mL de muestra para verterlo en el vial correspondiente al tiempo 0, al que previamente se le han introducido 500 μL de metanol.

A continuación, con la ayuda de un radiómetro, se mide la radiación transmitida por la lámpara antes y después de colocar la disolución problema tal y como se observa en las **Figura 79**



Figura 79. Medida de radiación sin la muestra



Figura 80. Medida de radiación con la muestra

Después se añade la cantidad de H_2O_2 que indica la matriz Doehlert al mismo tiempo que se inicia el cronómetro, y se mantiene el recipiente justo debajo del simulador solar tal y como se observa en la **Figura 81**.

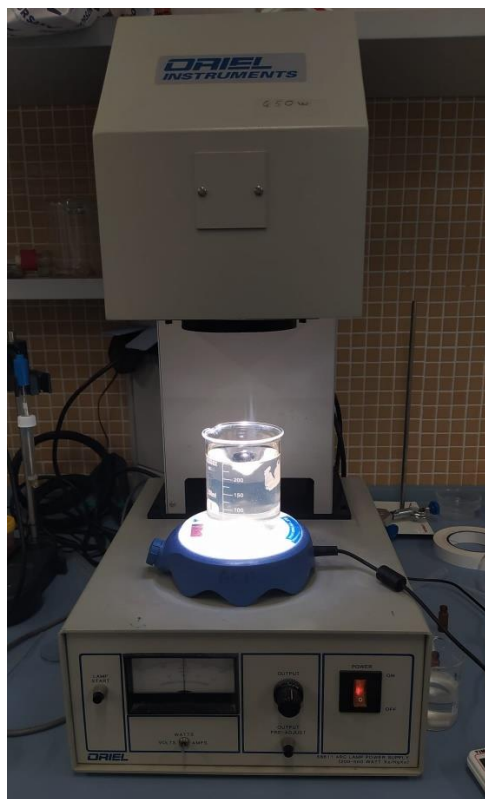


Figura 81. Montaje experimental: simulador solar

Al inicio del experimento se sumergen en la disolución tiras indicadoras de peróxido de hidrógeno y, al retirarlas y secarse, según la tonalidad de color que adquieran, revelan la concentración aproximada de H_2O_2 presente en la muestra. Hay dos modelos de tiras, según el rango de concentraciones de peróxido de hidrógeno que son capaces de detectar:



Figura 82. Tipos de tiras indicadoras de $[H_2O_2]$

Inicialmente, se prueba introduciendo una tira del modelo de la derecha y, si se vuelve de color **azul oscuro** correspondiente a una concentración de 100 mg/L de H_2O_2 , conviene sumergir una tira del otro **modelo** cuyo rango va de 0 a 1000 mg/L, ya que lo más probable es que la cantidad presente de H_2O_2 en la muestra esté dentro de estos límites, como es el caso de la **Figura 82** que presenta una $[H_2O_2]$ de 400 mg/L.

Por último, se toman muestras de 1 mL de disolución a los siguientes tiempos: 5, 10, 15, 30, 45 y 60 minutos desde que se ha iniciado el cronómetro. Cada dosis se vierte en un vial al que previamente se le han introducido 500 μ L de metanol, tal y como se observa en la **Figura 83**. De esta manera, el metanol reacciona con el peróxido presente en las muestras y detiene la reacción. Si no se añadiese metanol, la muestra continuaría reaccionando y no serviría de nada el experimento.

Además, cabe tener en cuenta que, transcurridos los 60 min, se debe medir de nuevo el pH y el H_2O_2 de la muestra para estudiar las causas de sus posibles variaciones.

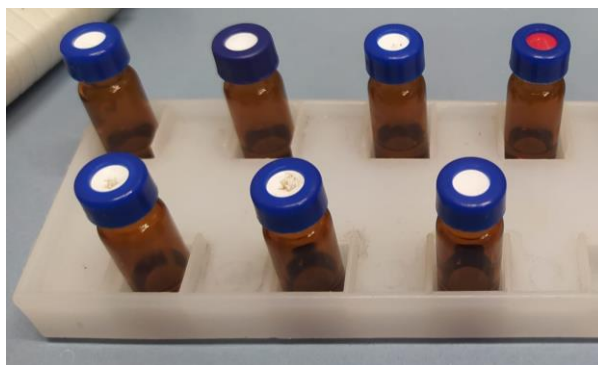


Figura 83. Viales con 1 mL de muestra y 500 μ L de metanol.

3.3.4. Determinación del hierro en disolución

Por otra parte, al mismo tiempo que se realiza el tratamiento foto-Fenton del agua contaminada, se lleva a cabo también el método de la o-fenantrolina, cuya finalidad es medir la cantidad de hierro en disolución.

Para ello, inicialmente se toman 3 recipientes pequeños y se introduce, en cada uno de ellos, 1 mL de tampón acético y un poco de ácido ascórbico tal y como se observa en la siguiente **Figura 84**:



Figura 84. Organización de los recipientes para la prueba de la o-fenantrolina

Una vez rebajado el pH de la muestra a 3, se toman 4 mL y se vierten en el primer recipiente, que será el blanco.

Cuando se añade la cantidad correspondiente de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y se ajusta de nuevo el pH al indicado por la matriz Doehlert en cada caso, se toman de nuevo 4 mL de muestra y se introducen en el segundo recipiente.

Una vez concluido el proceso foto-Fenton (a los 60 minutos de introducir el peróxido en la muestra), se toman 4 mL de muestra y se vierten en el tercer recipiente.

Cabe resaltar la importancia de tapar los recipientes cuando no se esté vertiendo nada en su interior, para evitar posibles evaporaciones de sustancias volátiles como es el tampón acético.

Con los 3 recipientes ya preparados, el último paso es introducir 1 mL de la disolución de o-fenantrolina en cada recipiente y, tras un minuto, verter su contenido en 3 cubetas diferentes como se observa en la **Figura 85** y medir su absorbancia a 510 nm. Como se va a medir la absorbancia a 510 nm, se pueden utilizar cubetas de plástico o de vidrio, ya que ambos son transparentes a la radiación en esta longitud de onda.

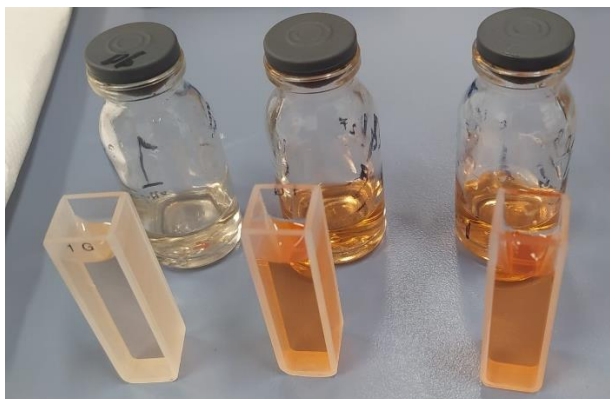


Figura 85. Preparación de cubetas para medir absorbancia a 510 nm.

El ion ferroso en solución experimenta una reacción con tres moléculas de 1,10-fenantrolina, dando lugar a la formación de un complejo de color anaranjado cuando el pH está comprendido entre 2 y 9. En general, se opta por agregar una solución tampón acético que consigue mantener el pH estable en torno a 3.5, acelerando así la formación del complejo. No obstante, el inconveniente principal de esta técnica está asociado al peróxido de hidrógeno, que puede interferir en los resultados. Con la presencia del hidróxido, la disolución se oxida y el ion ferroso (Fe^{2+}) pasa a férrico (Fe^{3+}). Para contrarrestar este problema, se añade ácido ascórbico en exceso, un antioxidante que actúa reduciendo completamente el Fe^{3+} a Fe^{2+} , corrigiendo así el poder del agente oxidante. Además, el ascórbico evita que la o-fenantrolina se oxide por sí sola o en contacto con el aire.

La absorbancia de la muestra es proporcional a la cantidad de ion ferroso presente en ella. La relación entre los datos de absorbancia a 510 nm y la concentración de hierro se establece mediante una recta de calibrado. Para obtenerla, se debe medir la absorbancia de distintas muestras de concentración de hierro conocida. En este caso, las concentraciones serán de 0, 1, 5, 10, 15 y 20 mg/L.

4. Resultados y discusión

4.1. Caracterización del residuo sólido: bagazo de uva

4.1.1. % Humedad

Tras obtener los valores de masa húmeda y seca del bagazo de uva, se han calculado los % de humedad de cada muestra según la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Humedad} = \frac{\text{masa húmeda} - \text{masa seca}}{\text{masa húmeda}} \times 100$$

Obteniendo los resultados indicados en la siguiente tabla:

Tabla 8. Medida del porcentaje de humedad del bagazo de uva

Muestra	Temperatura (°C)	Masa húmeda (g)	Masa seca (g)	% Humedad
M1	105	10.0370	2.9877	70.23
M2	105	10.0560	2.5460	74.68
M3	50	10.1240	3.1200	69.18
M4	50	10.0404	2.9737	70.38

A la vista de los resultados, como era de esperar, en todas las muestras disminuye la masa tras introducirlas en la estufa, donde se elimina el agua que contienen. Así, el valor de humedad está en torno al 70% en todos los casos, independientemente de la temperatura a la que opere la estufa, por lo que no es necesario llevar las muestras hasta 105 °C, con 50 °C es más que suficiente. De esta manera, con los datos anteriores se realiza una media aritmética para hallar el % humedad medio:

$$\% \text{ Humedad medio} = \frac{70.23 + 74.68 + 69.18 + 70.38}{4} = 71.12 \%$$

Con esto se deduce que, de promedio, de cada 100 gramos de bagazo de uva, 71.12 g son agua y los 28.33 g restantes se corresponden con el bagazo de uva útil para el proceso foto-Fenton.

4.1.2. % Carbono

Tras el procedimiento experimental seguido para obtener el porcentaje de carbono presente en el residuo de bagazo de uva, se obtiene un valor del 51.26 % de carbono. Esto significa que, de cada 100 g de residuo sólido, 51.26 g son de carbono.

4.2. Extracción y caracterización del extracto obtenido

El bagazo de uva es un subproducto que resulta de la extracción del mosto durante la obtención del vino. Posteriormente al proceso de extracción en medio básico a partir de bagazo de uva descrito en el apartado **3.3.2**, se filtra y se obtiene este líquido que es el concentrado de los extractos a pH 13.



Como se ha visto en anteriores apartados, cuando se añade este extracto con compuestos fenólicos a la disolución, forma un complejo con el hierro que lo hace más estable a un pH más cercano a la neutralidad, que es el objetivo de este estudio.

Para caracterizar este extracto, se ha sometido a una serie de medidas tales como la DQO, TOC o espectro de fluorescencia, cuyos resultados se presentan en los siguientes apartados.

4.2.1. Medida DQO

Con el proceso de medida de DQO descrito anteriormente, se ha hallado un valor de DQO de 361 mg O₂/L para la dilución 1:100 del extracto a pH 13. La muestra se diluyó para obtener la concentración adecuada según el rango operativo del sistema, pero el valor de DQO de interés es el del extracto sin diluir. De esta manera, si se quiere hallar la DQO para el extracto sin diluir, se ha de multiplicar el valor anterior por 100, lo que resulta en **36100 mgO₂/L**.

El valor de DQO obtenido para el extracto a pH 13 es bastante elevado en relación con el de otros extractos realizados a pH menos agresivos como son 9 y 11, tal y como se observa en la siguiente tabla:

Tabla 9. Valores de DQO para extracciones realizadas a diferentes pH [90].

Medida	pH 9	pH 11	pH 13
DQO (mg O ₂ /L)	6300	720	36100

La DQO por sí sola no proporciona una imagen completa de la carga orgánica en una muestra. Para obtener una evaluación más completa, es importante considerar la relación DQO/TOC como se analizará en el apartado **4.2.3. EOC: Estado de oxidación del carbono**.

4.2.2. Medida TOC

Tras la medida del carbono orgánico total de dos muestras de extracto, se ha procedido a realizar la media aritmética de ambos valores, obteniendo los siguientes resultados:

Tabla 10. Resultados de la medida del TOC

Medida	Muestra 1	Muestra 2	Valor medio
TOC (mg C/L)	88.91	87.55	88.23

De igual manera que en el caso de la DQO, la muestra de extracto también se diluyó para obtener la concentración adecuada según el rango operativo del sistema, por lo que este resultado es para una dilución 1:100 del extracto. Si se multiplica por 100, se obtiene el valor medio de TOC para el extracto a pH 13 sin diluir, siendo este de **8823 mgC/L**.

Cuanto mayor es el TOC, o sea cuanto más carbono hay en el extracto, significa que más eficiente ha sido la extracción, porque el agua inicialmente no tenía carbono, todo el carbono presente en el extracto proviene de lo que se ha conseguido extraer del residuo de bagazo de uva.

El valor de TOC obtenido para el extracto a pH 13 es sumamente elevado en comparación con el de otros extractos llevados a cabo a pH menos agresivos como son 9 y 11, tal y como se observa en la **Tabla 11**:

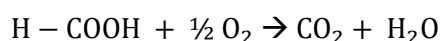
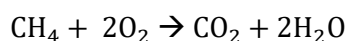
Tabla 11. Valores de TOC para extracciones realizadas a diferentes pH [90].

Medida	pH 9	pH 11	pH 13
TOC (mg C/L)	860	583	8823

Al tratarse de un proceso que emplea un residuo para fomentar la economía circular, se han tenido en cuenta los valores de TOC de estas extracciones a pH menores para comprobar que realmente es necesario realizar la extracción a un pH tan agresivo como es el pH13, ya que a pH menores la cantidad de carbono extraída ha sido mucho menor. De esta manera se puede afirmar que, a mayor pH, más eficiente es la extracción y, con ello, mayor es el TOC.

4.2.3. EOC: Estado de oxidación del carbono

En este estudio, y en todos los estudios de aguas residuales, generalmente se hacen relaciones entre la DQO y el TOC para ver cuán de oxidada está la muestra, porque no es lo mismo tener el mismo carbono en una muestra mucho más oxidada que otra. Por ejemplo, si se consideran las siguientes expresiones:



Si se habla de mol/L, se tendría 1 mol en un litro de metano i 1 mol en un litro de ácido fórmico (hay un átomo de carbono en ambos): eso sería el carbono orgánico total o TOC.

Pero la DQO es la cantidad de oxígeno necesaria para degradar esos compuestos. En la primera expresión se necesitan 2 mol O₂/L y en la segunda, 0.5 mol O₂/L.

Por lo tanto, el TOC sería el mismo en ambos casos, pero la DQO es muy diferente. En el primer caso la DQO es mucho más elevada que en el segundo porque se necesita mucho más oxígeno para degradar el metano que para degradar el fórmico. Así, cuando la relación entre la DQO y el TOC es más alta, es decir, más DQO hay por cantidad de TOC, menos oxidada está la muestra. En el segundo caso, el fórmico está muy oxidado, por lo que le caben menos oxígenos por cada carbono. En recursos, en energía, en eficiencia de corriente, costará mucho menos acabar esta reacción ya que, con una mínima cantidad de O₂, pasará todo a CO₂ y H₂O. El metano, en cambio, puede pasar a cetona, puede pasar a aldehído y luego pasar a ácido fórmico. Por tanto, para llegar a CO₂ se tendrá que añadir todo el oxígeno que le cabe y tardará mucho más.

Dicho esto, conocidos los valores de DQO y TOC para el extracto de bagazo de uva a pH 13, se puede hallar la ratio DQO/TOC, tal que:

$$\frac{DQO}{TOC} = \frac{36100 \text{ mg O}_2/\text{L}}{8823 \text{ mg C/L}} = 4.09 \frac{\text{mg O}_2}{\text{mg C}}$$

A la vista de este ratio, la DQO es cuatro veces el TOC, lo cual indica que el extracto está poco oxidado, de manera que en cada carbono pueden caber varios oxígenos. Dependiendo de cuán oxidado esté, pueden caben 3 oxígenos, en otros casos 2, etc.

Este ratio sirve de referencia, pero las unidades en las que viene expresado no son las más adecuadas desde el punto de vista de la química, ya que lo correcto sería trabajar con átomos. Así pues, esta proporción no se debería expresar en mg, sino en moles (paquetes de átomos). Entonces, para que ese ratio sea correcto, existe lo que se denomina el estado de oxidación del carbono (EOC), que viene definido por la siguiente ecuación:

$$EOC = 4 - 1.5 \cdot \frac{DQO}{TOC} = 4 - 1.5 \cdot \frac{36100}{8823} = -2.14$$

Donde 1.5 es aproximadamente la relación que hay entre el peso molecular del carbono y el peso molecular del oxígeno.

El EOC puede ir desde -4 (como es el caso del CH₄) hasta +4 (caso del CO₂). En el extracto de bagazo de uva adquiere un valor de -2.14, un tanto reducido, bastante desplazado hacia la izquierda, pero está dentro de los límites luego no tiene por qué ser incorrecto. Si se compara con otros compuestos comunes, se asemeja bastante al EOC del etanol (C₂H₅OH), que tiene un EOC de -2. Entre otros ejemplos, se encuentran el EOC del formaldehído (CH₂O), con un valor intermedio de 0, y el del ácido acético (CH₃COOH) con un valor de +3.

El EOC indica la estructura de los compuestos presentes en la muestra a analizar, en este caso en el extracto. Cuanto más reducido es el EOC, es que el carbono está unido a muchos hidrógenos. Por el contrario, si una molécula está muy oxidada, es decir, tiene pocos hidrógenos y muchos oxígenos y nitrógenos, grupos OH-, carboxilo COOH-, aminos..., su estado de oxidación se desplaza hacia +4. Todos estos grupos electronegativos (tienen electrones) poseen la capacidad de atraer cargas positivas, facilitando así que el hierro (que es un catión) se una y formen un complejo estable. Entonces el extracto, que tiende a estar reducido, significa que tiene menos centros activos donde pueda unirse el hierro para formar el complejo. Para mejorar esto, se podría purificar para que su EOC aumentara y estuviera idealmente en torno a 1 o 2. Pero se ha decidido utilizar el extracto del residuo sin purificar porque el proceso de purificación implicaría

una serie de etapas adicionales, como tratamiento con membranas, en las que se tendría que invertir en recursos y en energía y, en consecuencia, se encarecería la extracción, lo cual no tiene mucho sentido desde el punto de vista medioambiental y de economía circular que se pretende fomentar en este proyecto.

Así pues, lo más apropiado es comprobar primero si el extracto sin purificar es apto para formar un complejo estable con el hierro (lo cual se estudiará en el siguiente apartado **4.2.4. Estabilidad de los complejos de hierro en el extracto.**), manteniendo así su actividad catalítica para descomponer el H_2O_2 , y conseguir llevar a cabo el proceso foto-Fenton para la degradación de contaminantes en condiciones cercanas a la neutralidad.

Por otro lado, el EOC no tiene por qué variar según el pH al cual se ha realizado la extracción, por lo que, modificar este pH, no serviría para aumentar el EOC del extracto al valor óptimo comentado anteriormente. Esto es debido a que, aunque se esté extrayendo más o menos cantidad de carbono según el pH, lo que se está extrayendo es prácticamente lo mismo en todos los casos porque las características de todos los extractos son similares. Dicho de otra manera, el EOC no depende de la cantidad de carbono extraída, sino de las moléculas presentes en el extracto, que son prácticamente las mismas en todos ellos, aunque varíe el pH.

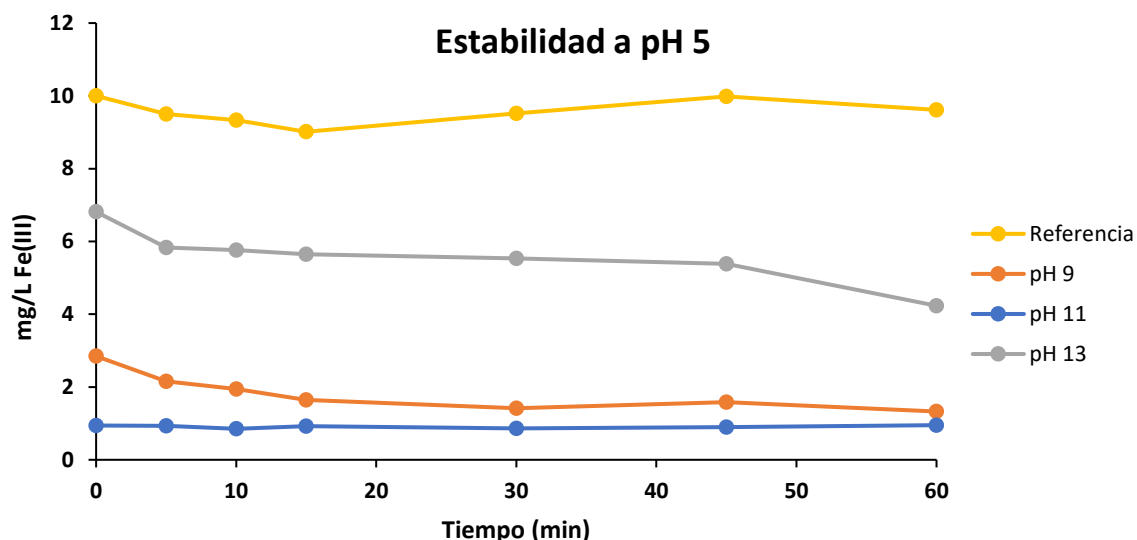
El extracto es una mezcla de moléculas y lo que muestra el EOC es el estado de oxidación promedio de todas ellas. Si el EOC variara mucho de un extracto a otro sería porque, además de estar extrayendo más o menos cantidad de carbono según el pH, también se estarían extrayendo cosas distintas en cada caso. Entonces, el EOC del extracto se desplazaría hacia un extremo (-4) o hacia el otro (+4). En el primer caso, el extracto no tendría ninguna capacidad complejante y el hierro tendería a precipitar sin ninguna actividad catalítica, por lo que no se descompondría el H_2O_2 y no se degradarían los contaminantes. Y en el segundo, al haber más oxígenos, que son electroatrayentes y tienen una nube de electrones a su alrededor, estos facilitarían la formación del complejo con el hierro.

Se podría hacer un estudio más exhaustivo sobre la posible influencia de diferentes parámetros en el EOC del extracto pero, para este TFG, no es estrictamente necesario porque se centra en cómo funciona el extracto, y no en el proceso de extracción en sí. Pero sí que es conveniente hacer la caracterización del extracto y estudiar sus propiedades para poder interpretar posteriormente los resultados de manera adecuada.

4.2.4. Estabilidad de los complejos de hierro en el extracto.

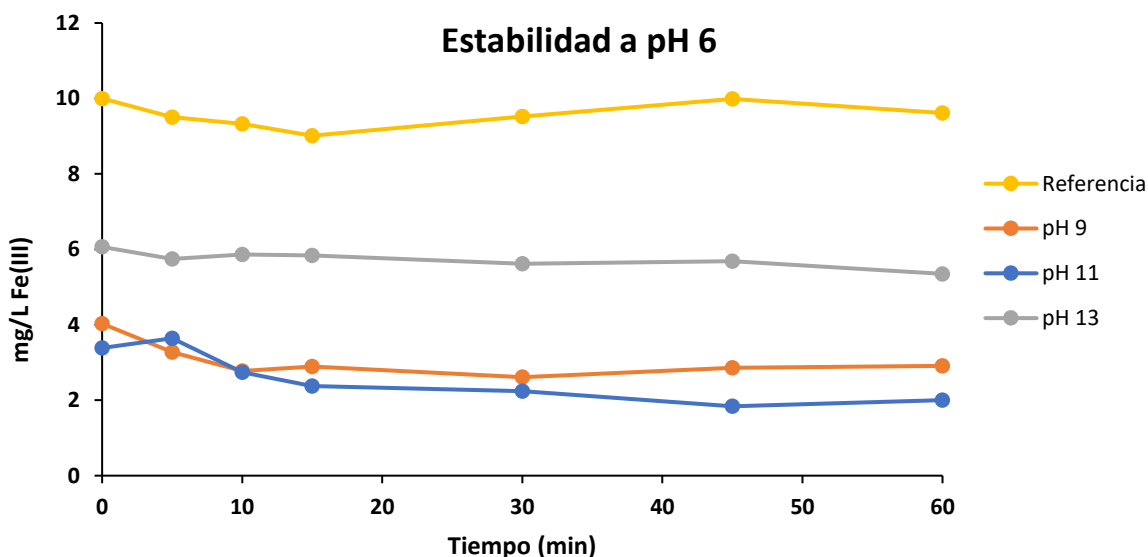
Obtenidos los extractos y realizadas las primeras caracterizaciones, se decidió centrarse en los extractos obtenidos a temperatura ambiente ya que, en la situación óptima, ésta tenía características similares al extracto obtenido con una temperatura de 60 °C. [90]

Seguidamente, se procedió a la comprobación de la estabilidad del complejo que formaba el extracto sin purificar con el hierro (III) y su habilidad para mantenerlo activo a valores de pH en los que el hierro forma rápidamente compuestos insolubles y no activos como catalizadores. [90]



Gráfica 1. Capacidad de complejar hierro a pH 5 para los extractos a diferentes pH. [90]

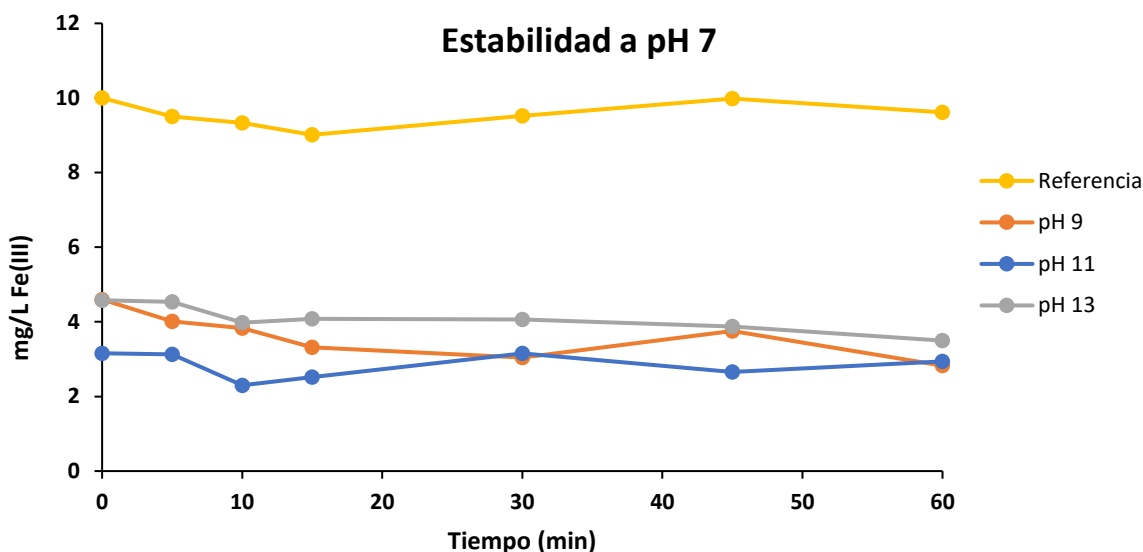
En la **Gráfica 1** se muestran los resultados de estabilidad de hierro en disolución con los 3 extractos a pH 5. Como se puede observar, el extracto obtenido a pH 13, consigue mantener estable una buena cantidad de hierro en disolución, en torno a 7 mg/L frente a los 10 que había en un principio. Esto va acorde con los resultados de TOC obtenidos con anterioridad, que muestran claramente una mayor presencia de materia orgánica disuelta capaz de complejar una mayor cantidad de hierro, compitiendo así con la formación del hidróxido. Por otro lado, los extractos a menores valores de pH no son capaces de conseguir resultados tan buenos y no son capaces de mantener la estabilidad de la especie de hierro.



Gráfica 2. Capacidad de complejar hierro a pH 6 para los extractos a diferentes pH. [90]

En la **Gráfica 2** se observa los resultados de los 3 extractos a pH 6. Como en el caso anterior, la mayor presencia de materia orgánica en el extracto a pH 13 es capaz de mantener estable la mayor cantidad de hierro, no obstante, el aumento de pH favorece la formación del hidróxido de hierro que compete con el extracto para formar el complejo, reduciendo así la concentración de

hierro complejada. Los extractos a pH 9 y 11 muestran nuevamente valores muy similares, aunque no demasiado altos.



Gráfica 3. Capacidad de complejar hierro a pH 7 para los extractos a diferentes pH. [90]

Finalmente, en la **Gráfica 3** se observa los resultados de los 3 extractos a pH 7 y en este caso el pH de la disolución se convierte en un efecto demasiado determinante puesto que los extractos no consiguen complejar valores demasiado altos de hierro, siendo el hidróxido el que predomina en la competición entre ellos.

4.2.5. Eficiencia de la extracción

A partir de la masa de bagazo de uva utilizada para la extracción (250 g) y de las medidas de % humedad (71.12 %) y % carbono (51.26 %) presentes en el residuo, junto con el TOC del extracto (8823.5 mgC/L) y el volumen de extracción (1L), se puede hallar la eficiencia del proceso de extracción.

$$\text{Eficiencia extracción} = \frac{8823.5 \frac{\text{mg C}}{\text{L}} \cdot 1 \text{ L} \cdot \frac{1 \text{ g C}}{1000 \text{ mg C}}}{250 \text{ g residuo húmedo} \cdot \frac{28.88 \text{ g residuo seco}}{100 \text{ g residuo húmedo}} \cdot \frac{51.26 \text{ g C}}{100 \text{ g residuo}}} \times 100 = 23.84 \%$$

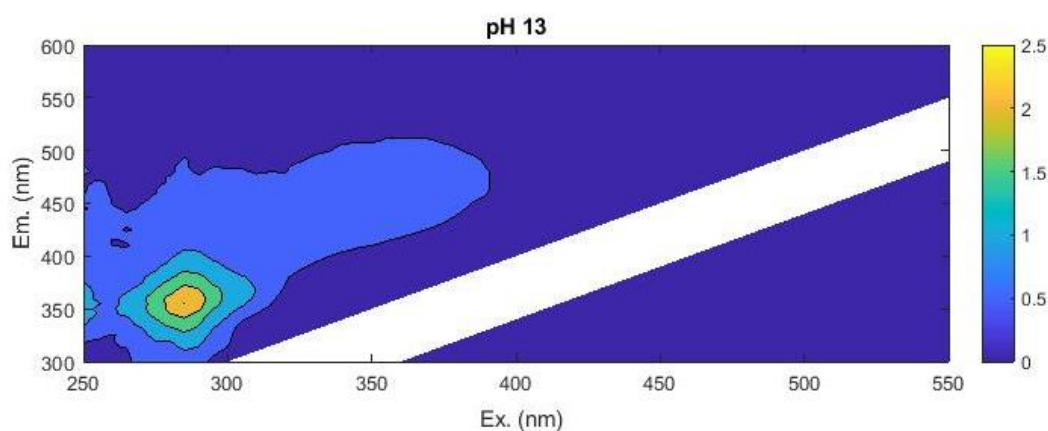
Con esto, se puede decir que la eficiencia de la extracción de carbono es de casi un 24%, y viene dada por la relación que existe entre los gramos de carbono presentes en el extracto y los gramos de carbono contenidos en el bagazo de uva. Por tanto, de todo el carbono presente en el bagazo de uva, en la extracción se ha conseguido pasar al agua un 24% de C aproximadamente.

A partir de los datos de las extracciones realizadas a pH 9, 11 y 13 es posible examinar en qué condiciones de pH es más eficiente la extracción y, por tanto, se consigue extraer más cantidad de carbono. Haciendo un balance de carbono como el anterior para hallar la eficiencia en cada caso, se obtiene que a pH 9 y pH 11 la eficiencia es, en ambos casos, del 2% aproximadamente y a pH 13 del 24%.

Con los valores de TOC y de eficiencia de extracción obtenidos para las extracciones a diferentes valores de pH, es posible deducir en qué condiciones conviene realizar la extracción. Se ha comprobado que ambos aumentan con el pH, siendo por tanto el pH 13 el que presenta los valores más elevados tanto de TOC como de eficiencia de extracción. De esta manera, considerando que no se va a purificar el extracto para conseguir mayores valores de EOC que lo harían más eficiente en la formación de complejos con el hierro, se utilizará el pH 13 que es el que permite extraer más cantidad de materia orgánica del bagazo de uva.

4.2.6. Fluorimetría

En este apartado se expondrán los resultados de las matrices de excitación-emisión de fluorescencia llevadas a cabo anteriormente con el extracto de bagazo de uva.

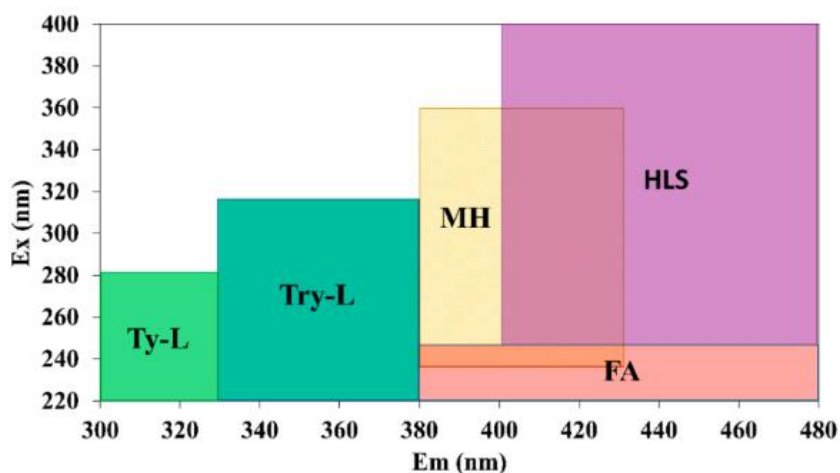


Gráfica 4. Resultado fluorimetría para el extracto de bagazo de uva a pH=13

En la gráfica anterior se muestra la EEM-PARAFAC (matriz de excitación-emisión de fluorescencia con análisis paralelo factorial) del extracto del bagazo de uva a pH 13. Se trata de una especie de mapa plano porque, realmente, lo que se ha hecho es un barrido de excitación y uno de emisión: se excita la muestra a una longitud de onda y se registra su emisión en un rango de longitudes de onda para, a continuación, ir cambiando la longitud de onda de excitación y volver a medir, en cada caso, la emisión en un rango de longitudes de onda.

En el eje de abscisas se observa la excitación, a longitudes de onda comprendidas entre 250 nm y 550 nm con incrementos de 50 nm. Por otro lado, en el eje de ordenadas se observa la emisión entre 300 nm y 600 nm con incrementos de 50 nm. En cuanto al color, se podría decir que es representativo de la intensidad de la señal, sería la tercera dimensión, y está comprendido entre 0 (intensidad nula) y 2.5 (máxima intensidad de la señal). Así, si el color indicado es amarillento, significa que en esa región es donde más se está absorbiendo y, por tanto, donde están presentes las sustancias que están emitiendo fluorescencia.

Para poder analizar la gráfica 1, se tendrá en cuenta un estudio publicado en 2022 por diversos profesores de la UPV Campus d' Alcoi sobre las aplicaciones emergentes de la EEM-PARAFAC para el tratamiento de aguas, en el cual se presenta otra gráfica que se puede usar como referencia:



Gráfica 5. Regiones emisoras típicas de MOD fluorescente dentro de los sistemas EDAR/PTAR: Ty-L (similar a tirosina); Try-L (similar al triptófano); MH (similar a los húmicos microbianos); HLS (similares a los húmicos); FA (ácidos fúlvicos). [91]

Teniendo en cuenta la **Gráfica 5**, en la que se muestran las regiones emisoras típicas de MOD fluorescente dentro de los sistemas EDAR, se pueden identificar, por comparación, las sustancias presentes en el extracto atendiendo a las regiones emisoras de la **Gráfica 4**.

Por una parte, se observa de manera muy intensa, de color amarillo (barra colorimétrica 2.5, máximo), la excitación entre 280-290 nm y la emisión entre 340-370 nm aproximadamente, lo que se corresponde con una emisión de fluorescencia por parte de la sustancia Try-L (similar al triptófano) según la gráfica 5.

Con una intensidad medio-alta de en torno a 1.5 (color verde), se puede ver en la gráfica 4 la excitación entre 270-300 nm y la emisión entre 330-380 nm aproximadamente, lo que también se corresponde con Try-L según la gráfica 5.

Por otro lado, con una menor intensidad (aproximadamente 1.1-1.3), de color azul claro se observa en la gráfica 4 la excitación entre 260-310 nm y la emisión entre 310-410 nm aproximadamente. Observando la gráfica 5, en este rango se encuentra principalmente el Try-L, como en los dos casos anteriores, y el MH (similar a los húmicos microbianos) y, en menor proporción, la Ty-L (similar a la tirosina) y HLS (similares a los húmicos).

Finalmente, de color azul y con una intensidad baja de en torno a 0.7, se puede ver en la gráfica 4 la excitación entre 250-380 nm y la emisión entre 300-510 nm aproximadamente. A la vista de la gráfica 5, en este rango se encuentra, de mayor a menor proporción: HLS, el MH, el Try-L y, en menor proporción, la Ty-L.

Agrupando los resultados obtenidos a diferentes intensidades, se concluye que el Try-L es el más abundante en el extracto de bagazo de uva a pH 13, seguido del MH. El HLS y la Ty-L también se observan, aunque en menor intensidad. Por el contrario, los FA (ácidos fúlvicos) no se detectan en ninguna región de la matriz de excitación-emisión.

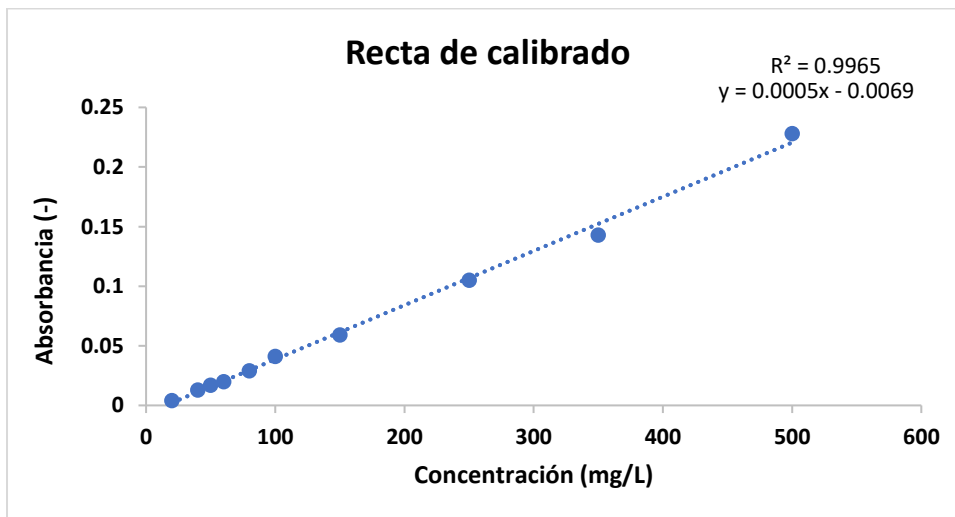
4.2.7. Medida concentración compuestos fenólicos (Método Folin).

Tal y como se ha descrito en el apartado **3.3.2.5. Medida concentración compuestos fenólicos (Método Folin)**., con la realización del método Folin se ha medido la absorbancia de cada disolución patrón a 765 nm de longitud de onda y, utilizando como blanco agua, se han obtenido los siguientes resultados:

Tabla 12. Resultados de absorbancia a 765 nm de las disoluciones patrón de diferente concentración.

Concentración disolución patrón (mg/L)	Absorbancia (-)
0	0.000
20	0.004
40	0.013
50	0.017
60	0.02
80	0.029
100	0.041
150	0.059
250	0.105
350	0.143
500	0.228

Con la finalidad de interpretar los valores de absorbancia obtenidos para cada concentración, se lleva a cabo una representación gráfica de estos:



Gráfica 6. Recta de calibrado para la determinación de compuestos fenólicos.

Al representar la absorbancia (eje de ordenadas) frente a la concentración de ácido gálico (eje de abscisas), se obtiene una recta de calibrado con un coeficiente de determinación R^2 de 0.9965. Este coeficiente evalúa la fuerza de la relación lineal entre las dos variables representadas, y está comprendido entre 0 y 1. A la vista de los resultados, el valor obtenido es muy próximo a 1 y, cuanto más cercano es el R^2 a 1, es un indicador de que el modelo se ajusta mejor a los datos experimentales observados.

Dicho esto, se puede afirmar que los datos experimentales se ajustan a una recta cuya ecuación es $y = 0.0005x - 0.0069$. Con esta expresión, donde “y” hace referencia a la absorbancia a 765 nm y “x” a la concentración, se puede determinar la concentración de compuestos fenólicos presentes en el extracto de bagazo de uva pH 13 a partir de su absorbancia medida a 765 nm:

Si se despeja la concentración (variable x) de la ecuación anterior, se obtiene que $x = \frac{y + 0.0069}{0.0005}$

Y, teniendo en cuenta que la absorbancia del extracto a 765 nm ha resultado ser de 0.148:

$$x = \frac{y + 0.0069}{0.0005} = \frac{0.148 + 0.0069}{0.0005} = 309.8 \text{ mg/L}$$

Si se hace lo mismo para el extracto a pH 9:

$$x = \frac{y + 0.0069}{0.0005} = \frac{0.013 + 0.0069}{0.0005} = 39.8 \text{ mg/L}$$

Y para el extracto a pH 11:

$$x = \frac{y + 0.0069}{0.0005} = \frac{0.017 + 0.0069}{0.0005} = 47.8 \text{ mg/L}$$

De esta manera, al introducir el valor de absorbancia en la ecuación de la recta de calibrado representada previamente, se ha obtenido la concentración de compuestos fenólicos en los extractos expresada como mg/L de ácido gálico equivalentes (GAE). En la siguiente tabla se resumen los resultados de concentración de compuestos fenólicos según el pH del extracto:

Tabla 13. Concentración de compuestos fenólicos en los extractos a pH 9, pH 11 y pH 13

Medida	pH 9	pH 11	pH 13
Concentración compuestos fenólicos (mg/L)	39.8	47.8	309.8

A la vista de los resultados, la mayor concentración de compuestos fenólicos se encuentra presente en el extracto a pH 13, con un valor de 309.8 mg/L GAE. Los extractos a pH 9 y pH 11 tienen una concentración de compuestos fenólicos muy similar entre ellos, de 39.8 mg/L GAE y de 47.8 mg/L GAE respectivamente. Es ligeramente superior la del pH 11 pero, aun así, está muy por debajo de la concentración de fenólicos en el extracto a pH 13. Con esto, se confirma de nuevo que la extracción a pH 13 es la más apropiada para la realización de los experimentos foto-Fenton ya que, al contener mayor cantidad de compuestos fenólicos, aumenta la probabilidad de formación de complejos con el hierro, haciéndolo más estable a un pH más cercano a la neutralidad en el que, en ausencia de complejos, precipitaría casi todo o una parte.

Si se obtiene un ratio entre mg/L de GAE y el TOC para cada extracto, se puede estudiar si se mantiene en cada caso o si, al aumentar la extracción, aumenta también el ratio. Es decir, puede dar una idea de si a pH 13 se extrae más pero de composición similar a la de los otros pHs o, si por el contrario, se extraen también más compuestos fenólicos.

Tabla 14. Ratio mg/L de GAE y TOC para los extractos a diferentes pH

Medida	pH 9	pH 11	pH 13
Ratio (mg GAE/mg C)	0.046	0.082	0.035

Según estos resultados, la composición del extracto a pH 13 es similar a la del resto de los extractos a pH menores. Dicho de otro modo, a pH 13 se extraen más compuestos fenólicos según la **Tabla 13**, pero porque la extracción en sí es más eficiente a este pH, se extrae más cantidad de materia orgánica y por eso el TOC también es mayor en estas condiciones. Pero, con el ratio estudiado en la **Tabla 14** de mg GAE/mg C, se observa que, por cada mg de C extraído, la cantidad presente de compuestos fenólicos no varía en gran medida de un extracto a otro. Es más, si se analizan con detalle los resultados, el extracto a pH 13 es el que menor cantidad de compuestos fenólicos presenta en su composición, con un valor de menos de la mitad del que contiene el extracto a pH 11.

4.3. Foto-Fenton

Tras la realización de los experimentos foto-Fenton en las diferentes condiciones de pH, [H₂O₂] y [HLS] establecidas por la matriz Doehlert, se procede a estudiar los resultados obtenidos.

Tabla 15. Porcentaje de eliminación de contaminantes en cada uno de los experimentos realizados

Número experimento	Valores experimentales			Respuesta experimental
	X ₁ (5 niveles) pH	X ₂ (7niveles) [HLS]	X ₃ (3niveles) [H ₂ O ₂]	% Eliminación
1	6	10.00	1.5	60
2	7	10.00	1.5	26
3	6.5	16.00	1.5	49
4	6.5	12.00	2	53
5	5	10.00	1.5	73
6	5.5	4.00	1.5	51
7	5.5	8.00	1	37
8	6.5	4.00	1.5	32
9	6.5	8.00	1	32
10	5.5	16.00	1.5	64
11	6	14.00	1	32
12	5.5	12.00	2	41
13	6	6.00	2	78
14	6	10.00	1.5	34
15	6	10.00	1.5	54

En la tabla anterior se muestra la respuesta experimental de cada experimento expresada como porcentaje de eliminación de contaminantes. A la vista de los resultados, las condiciones que consiguen el mayor porcentaje de eliminación son las del experimento 13, que consigue eliminar un 78.22% de contaminantes, realizándose a pH 6, [HLS]= 6 mg/L y [H₂O₂]= 2 respecto a la cantidad estequiométrica. Por el contrario, el experimento con peores resultados ha sido el número 2, llevado a cabo a pH 7, [HLS]= 10 mg/L y [H₂O₂]= 1.5 respecto a la cantidad estequiométrica. En cuanto al experimento 1, muestra un porcentaje de eliminación intermedio, del 59.771 %, y se da a pH 6, [HLS]= 10 mg/L y [H₂O₂]= 1.5 respecto a la cantidad estequiométrica. Este último experimento se ha repetido en las mismas condiciones de pH y [H₂O₂], pero esta vez en ausencia de agentes complejantes, consiguiendo eliminar un 38% de los contaminantes presentes. Dado que estos han sido los 4 experimentos más representativos, a continuación, se procederá a analizar individualmente los resultados de estos.

Experimento 0

Este experimento se ha llevado a cabo en las condiciones indicadas en la tabla 6:

Tabla 16. Condiciones del experimento 0

Condiciones	
pH	6
[HLS] (mg C/L)	0
Volumen HLS a añadir (μL)	0
[Fe ³⁺] (mg/L)	5
Masa de Fe (NO ₃) ₃ x 9H ₂ O a añadir (mg)	9.06
[H ₂ O ₂]	1.5
Volumen H ₂ O ₂ a añadir (μL)	262

Como se puede observar, no se ha introducido extracto de bagazo de uva, a diferencia de los otros 15 experimentos. De esta manera, se podrá estudiar la eficiencia de este extracto como fuente de complejantes de hierro para la degradación de contaminantes del agua mediante el proceso foto-Fenton en condiciones cercanas a la neutralidad, en este caso a pH = 6.

En cuanto a la concentración de Fe³⁺, va a ser de 5 mg/L en todos los experimentos, lo que se corresponde con una masa de 9.06 mg de la sal Fe(NO₃)₃ x 9H₂O a añadir a la disolución problema.

Finalmente, en lo que se refiere a la concentración de peróxido de hidrógeno, es de 1.5 veces la estequiométrica, por lo que se tienen que añadir 262 μL a la disolución.

Tabla 17. Medidas de pH, absorbancia, radiación y H₂O₂ en el experimento 0

pH ₀	6.14
pH _f	5.67
Abs ₀	0.638
Abs _f	0.601
Rad ₀ (mW/cm ²)	3.14
Rad _f (mW/cm ²)	0.25
H ₂ O ₂ 0 (mg/L)	450
H ₂ O ₂ f (mg/L)	400

En la tabla de anterior se pueden observar las medidas de pH, absorbancia y [H₂O₂] al inicio y al final del experimento. El pH objetivo en este caso es de 6, y se ha conseguido ajustar concretamente a 6.14. Tras 60 minutos, este valor desciende a 5.67, lo cual es debido a que no todo el hierro compleja con el extracto y, al precipitar, toma OH del medio acidificándolo. En cuanto a las absorbancias, se comentarán posteriormente en el apartado **4.4. Determinación del hierro en disolución** junto con las del resto de los experimentos. Los valores de radiación

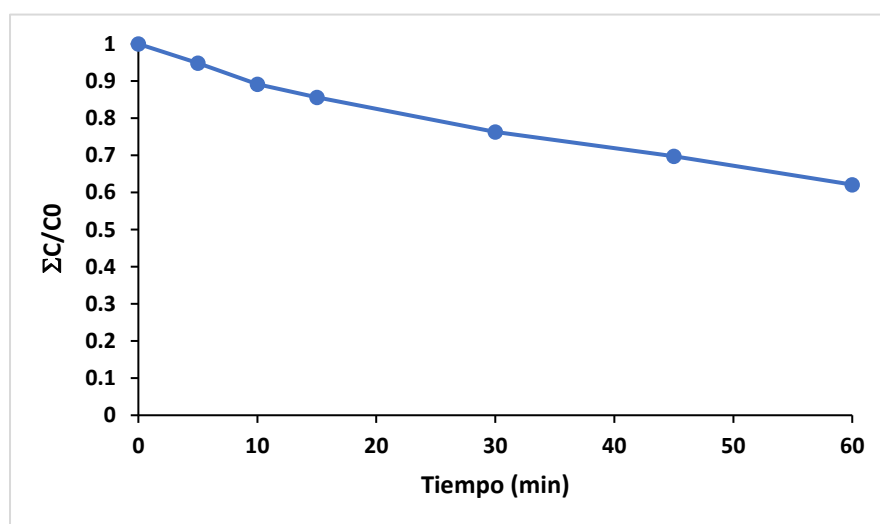
obtenidos con el radiómetro son de 3.14 mW/cm² sin el reactor y desciende a 0.25 mW/cm² cuando atraviesa la disolución, que ha absorbido el 92% de la radiación. Finalmente, en lo que se refiere al H₂O₂, la concentración inicial disminuye en 50 mg/L que se consumen durante la reacción.

A continuación, se procede a representar gráficamente los resultados obtenidos, que se plasman en la siguiente tabla:

Muestra	Tiempo	A/A ₀ Medio	C/C ₀ Medio
T0	0	1	1
T1	5	0.95	0.95
T2	10	0.89	0.89
T3	15	0.86	0.86
T4	30	0.76	0.76
T5	45	0.70	0.70
T6	60	0.62	0.62

Tabla 18. C/C₀ medio de los contaminantes observadas mediante HPLC en el experimento 0

A la vista de la **Tabla 18** el área obtenida mediante HPLC es proporcional a la concentración y, al normalizar estos valores, se tiene que A/A₀ es equivalente a C/C₀ medio. Si se representa C/C₀ medio de todos los contaminantes frente al tiempo se obtiene lo siguiente:



Gráfica 7. Representación de C/CO frente al tiempo para el experimento 0

La **Gráfica 7**, representa la C/C₀ media de contaminantes en función del tiempo y se puede apreciar cómo va descendiendo gradualmente, durante los 60 minutos que dura el experimento, desde el valor inicial máximo 1 hasta 0.62. Si se quiere obtener el porcentaje de eliminación de contaminantes, se parte del valor inicial de C/C₀ y la diferencia de este menos el valor de C/C₀ a los 60 minutos, se multiplica por 100:

$$\% \text{ Eliminación} = (1 - 0.62) \cdot 100 = 38\%$$

Experimento 1

Este experimento se ha realizado de acuerdo con las condiciones expuestas en la **Tabla 19**:

Tabla 19. Condiciones del experimento 1

Condiciones	
pH	6
[HLS] (mg C/L)	10
Volumen HLS a añadir (μ L)	283
[Fe ³⁺] (mg/L)	5
Masa de Fe(NO ₃) ₃ x 9H ₂ O a añadir (mg)	9.06
[H ₂ O ₂]	1.5
Volumen H ₂ O ₂ a añadir (μ L)	262

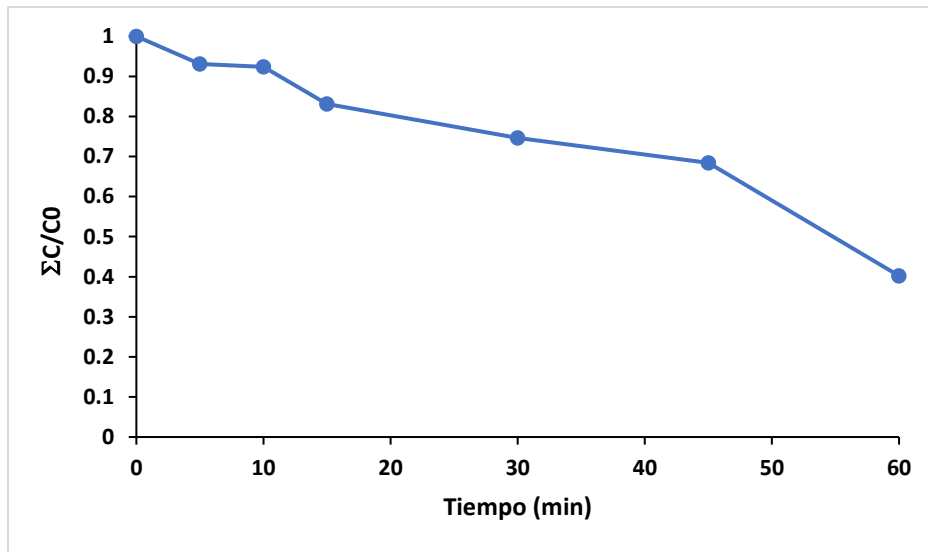
En cuanto al pH y la concentración de peróxido a añadir, es de 6 y 1.5 respectivamente, igual que en el caso anterior. Pero esta vez se añade un volumen de HLS de 283 μ L, que se corresponde con una concentración de 10 mgC/L.

Tabla 20. Medidas de pH, absorbancia, radiación y H₂O₂ en el experimento 1

pH ₀	6.05
pH _f	5.56
Abs ₀	0.697
Abs _f	0.621
Rad ₀ (mW/cm ²)	3.25
Rad _f (mW/cm ²)	0.37
H ₂ O _{2 0} (mg/L)	450
H ₂ O _{2 f} (mg/L)	400

En la tabla anterior se indican las medidas de pH, absorbancia y [H₂O₂] al inicio y al final de este ensayo. El pH objetivo en este caso es de 6, y se ha podido ajustar a 6.05. Tras 60 minutos, este valor disminuye como en el caso anterior, pero esta vez a un valor de 5.56. En cuanto a los valores de irradiancia obtenidos con el radiómetro, son de 3.25 mW/cm² sin el reactor y desciende a 0.37 mW/cm² cuando atraviesa la disolución, que ha absorbido casi un 89% de la radiación. Finalmente, en lo que respecta al H₂O₂, la concentración inicial es de 450 mg/L y se reduce a 400 mg/L puesto que una parte se consume en el proceso foto-Fenton.

A continuación, se muestra la representación gráfica de los resultados obtenidos mediante HPLC para este experimento en concreto:



Gráfica 8. Representación de C/C_0 frente al tiempo para el experimento 1

La **Gráfica 8**, representa la C/C_0 media de contaminantes detectados en función del tiempo y se puede observar cómo va disminuyendo en los 60 minutos que dura el experimento, desde el valor inicial máximo 1 hasta aproximadamente 0.4. Si se calcula el porcentaje de eliminación de contaminantes, en este caso se obtiene un 60% según la **Tabla 15**.

Experimento 2

Este experimento se ha llevado a cabo según las condiciones indicadas en la **Tabla 21**:

Tabla 21. Condiciones del experimento 2

Condiciones	
pH	7
[HLS] (mg C/L)	10
Volumen HLS a añadir (μL)	283
[Fe ³⁺] (mg/L)	5
Masa de Fe(NO ₃) ₃ x 9H ₂ O a añadir (mg)	9.06
[H ₂ O ₂]	1.5
Volumen H ₂ O ₂ a añadir (μL)	262

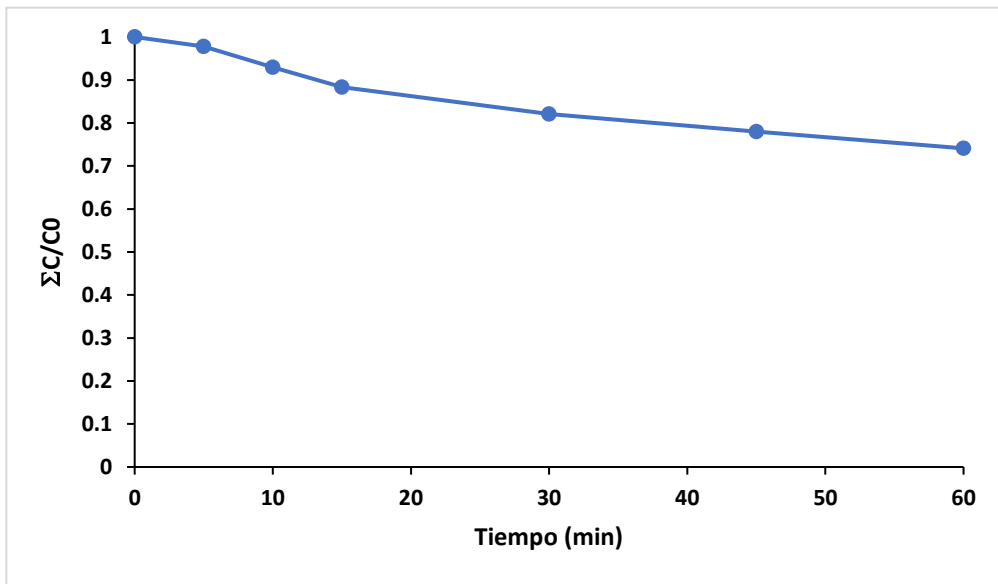
En lo que se refiere a la concentración de HLS y peróxido a añadir, es de 10 mgC/L y de 1.5 veces la cantidad estequiométrica, respectivamente, igual que en el caso anterior. Pero, en este caso, el pH es ligeramente superior, de 7.

Tabla 22. Medidas de pH, absorbancia, radiación y H₂O₂ en el experimento 2

pH ₀	7.15
pH _f	6.46
Abs ₀	0.647
Abs _f	0.502
Rad ₀ (mW/cm ²)	3.47
Rad _f (mW/cm ²)	0.05
H ₂ O ₂ ₀ (mg/L)	400
H ₂ O ₂ _f (mg/L)	400

En la tabla anterior se indican las medidas de pH, absorbancia y [H₂O₂] al inicio y al final de este ensayo. El pH objetivo en este caso es de 7, y se ha podido ajustar a un valor ligeramente superior: 7.15. Tras 1 hora que dura el experimento, este valor de pH disminuye a 6.46. En cuanto a los valores de radiación obtenidos con el radiómetro, son de 3.47 mW/cm² sin el reactor y desciende a 0.05 mW/cm² cuando atraviesa la disolución, lo cual indica que esta ha absorbido casi el 100% de la radiación emitida por la lámpara. Finalmente, en lo que respecta al H₂O₂, el color de las tiras indicadoras de su concentración varía mínimamente, pero no lo suficiente como para afirmar que ha habido un cambio de concentración, por lo que se podría decir que esta se mantiene constante en torno a 400 mg/L aproximadamente, lo que indica que apenas se ha consumido peróxido y el rendimiento de la reacción será bajo: se degradará poco contaminante.

Seguidamente, se grafican los resultados obtenidos para este experimento:



Gráfica 9. Representación de C/C_0 frente al tiempo para el experimento 2

Así, la **Gráfica 9**, representa la C/C_0 media de los contaminantes detectados en función del tiempo. Se puede apreciar cómo va descendiendo, pero más lentamente que en los dos casos anteriores, por lo que sólo disminuye de 1 a 0.7 aproximadamente en 1 hora que dura el experimento. Con esto, se deduce que estas condiciones no son las óptimas para la degradación de contaminantes presentes en el agua. Si se calcula el porcentaje de eliminación de contaminantes, en este caso se obtiene un 26% según la **Tabla 15**.

Experimento 13

Las condiciones en las que se ha realizado este experimento se indican en la **Tabla 23**:

Tabla 23. Condiciones del experimento 13

Condiciones	
pH	6
[HLS] (mg C/L)	6
Volumen HLS a añadir (μL)	170
[Fe ³⁺] (mg/L)	5
Masa de Fe(NO ₃) ₃ x 9H ₂ O a añadir (mg)	9.06
[H ₂ O ₂]	2
Volumen H ₂ O ₂ a añadir (μL)	297

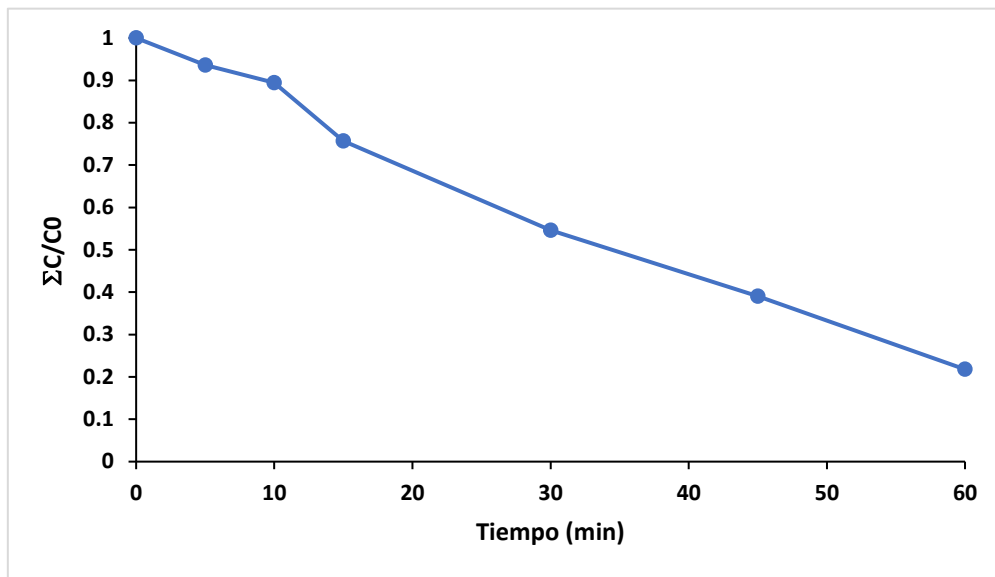
En este caso, el pH se tiene que ajustar a 6. La concentración de HLS se corresponde con un volumen de extracto a añadir de 170 μL . Y la cantidad de peróxido es el doble de la estequiométrica, teniendo que añadir 297 μL .

Tabla 24. Medidas de pH, absorbancia, radiación y H₂O₂ en el experimento 13

pH ₀	5.98
pH _f	4.52
Abs ₀	0.695
Abs _f	0.637
Rad ₀ (mW/cm ²)	3.29
Rad _f (mW/cm ²)	0.38
H ₂ O ₂ ₀ (mg/L)	450
H ₂ O ₂ _f (mg/L)	300

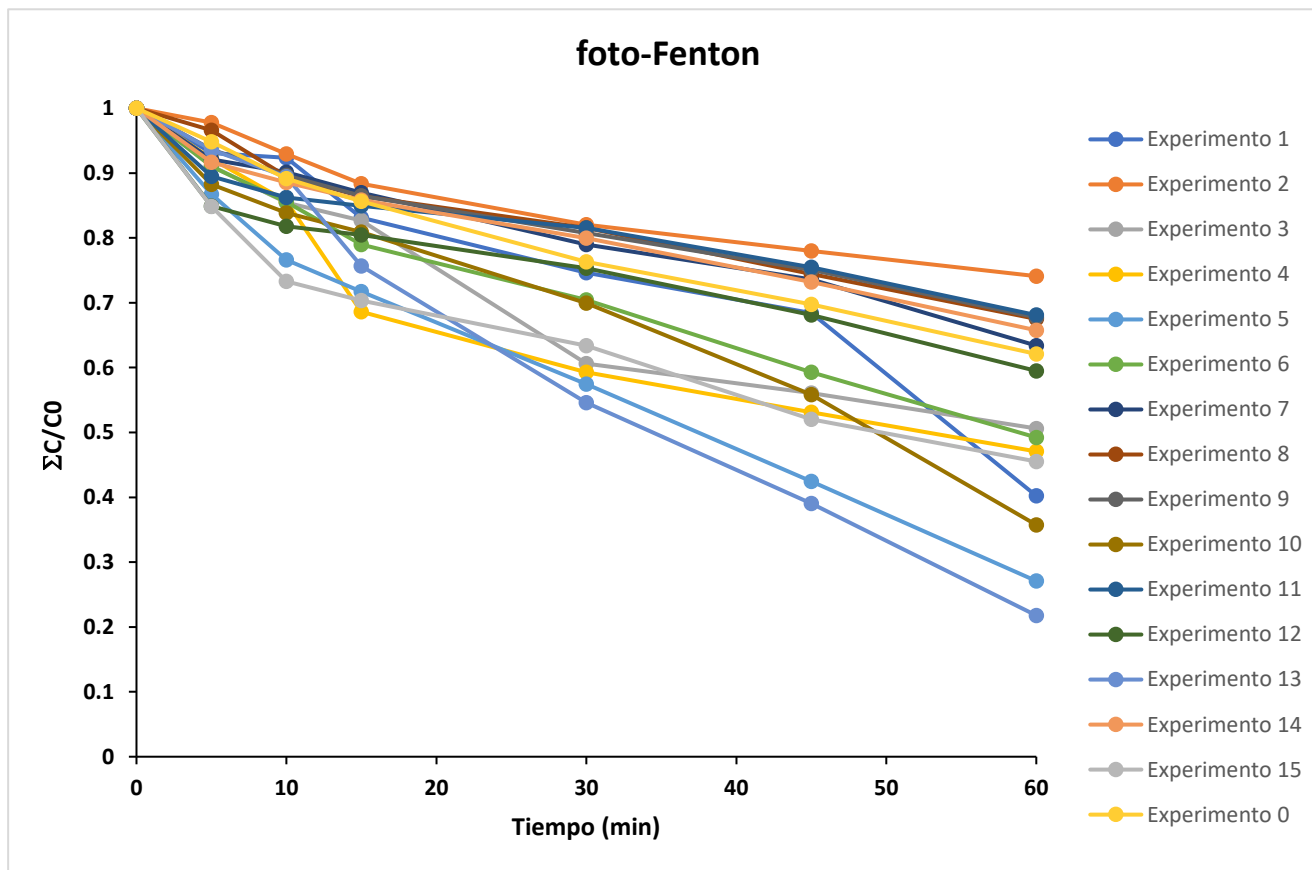
En la tabla anterior se indican las medidas de pH, absorbancia y [H₂O₂] al inicio y al final de este ensayo. El pH objetivo en este caso es de 6, y se ha podido ajustar a 5.98. Tras una hora que dura el experimento, este valor disminuye a 4.52. Esto se debe a que ha precipitado una cantidad elevada de hierro y, al llevar consigo OH⁻ del medio, el pH se ha reducido considerablemente. En cuanto a los valores de radiación obtenidos con el radiómetro, son de 3.29 mW/cm² sin el reactor, semejante al resto de los casos, y desciende a 0.38 mW/cm² cuando atraviesa la disolución, que ha absorbido aproximadamente el 88% de la radiación emitida por la lámpara. Finalmente, en lo que respecta al H₂O₂, esta concentración se disminuye de manera significativa, ya que inicialmente tiene un valor de 450 mg/L y se reduce a 300 mg/L, es decir, se ha consumido gran parte del peróxido añadido inicialmente, lo que derivará en resultados favorables de degradación.

A continuación, se muestra la representación gráfica de los resultados obtenidos en este experimento:



Gráfica 10. Representación de C/C_0 frente al tiempo para el experimento 13

En cuanto a la **Gráfica 10**, representa la C/C_0 media de los cinco contaminantes detectados en función del tiempo, y se puede observar cómo disminuye bruscamente y con una tendencia lineal desde el valor inicial máximo de 1 hasta aproximadamente 0.2. Este es el valor mínimo alcanzado teniendo en cuenta los 15 experimentos realizados, por lo que las condiciones de este experimento son las óptimas para la realización del proceso foto-Fenton para la descontaminación de aguas, alcanzándose un porcentaje de eliminación de contaminantes del 78%, según la **Tabla 15**.



Gráfica 11. Representación comparativa de C/CO frente al tiempo para los experimentos realizados.

Si se representan conjuntamente los resultados obtenidos en cada uno de los experimentos realizados para la descontaminación de un agua mediante el proceso foto-Fenton, se obtiene la **Gráfica 11** de la izquierda.

A la vista de los resultados, en todos los casos se observa una disminución de la concentración de contaminantes con el tiempo, lo cual es favorable ya que este es el objetivo del proceso.

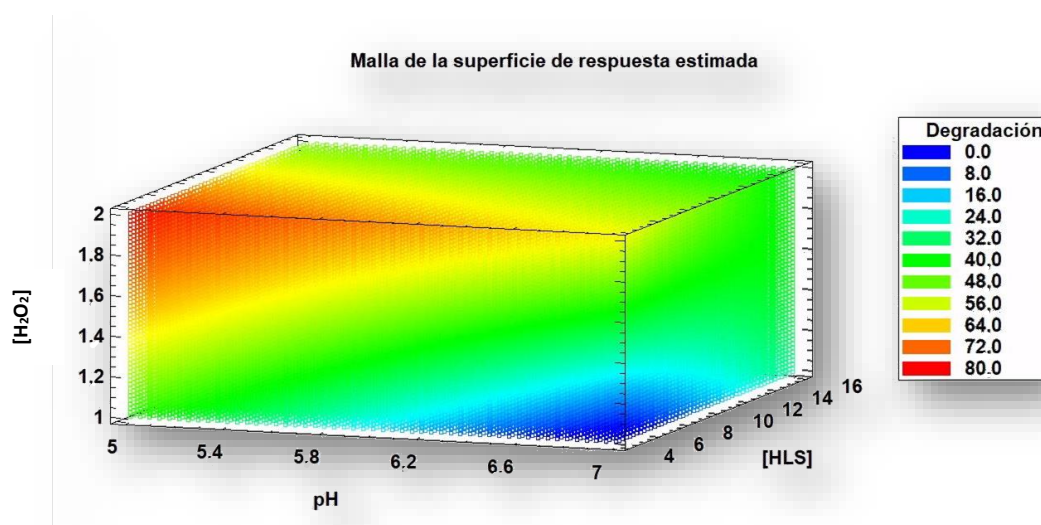
Si se observa con detenimiento, se puede apreciar que los valores de concentración al finalizar el experimento a los 60 minutos sí que varían, siendo el mínimo, y por tanto el óptimo, el del experimento 13. El caso contrario es el experimento 2 que, según los resultados, se da en las peores condiciones.

Cuando el objetivo del estudio es la optimización de las variables experimentales, el primer paso del procedimiento es el análisis de la superficie de respuesta ajustada, para estimar los ajustes óptimos de las variables. Existen tres métodos para evaluar la superficie de respuesta: el análisis canónico, el criterio de Lagrange y la inspección de las superficies de respuesta. Este último método es el que se va a emplear en este trabajo final de grado, por lo que se describirá a continuación. [32]

En un proceso analítico donde varias variables independientes (A, B, ...) influyen en una respuesta experimental, la respuesta observada (R) es una función determinada de los niveles de las variables, $R = f(A, B, \dots)$. La superficie representada por esta función se llama superficie de respuesta, que es una superficie n-dimensional en el espacio dimensional (n + 1). Para obtener un gráfico útil, se puede dibujar una representación 2D de un gráfico 3D o un gráfico de contorno, como se mostrará a continuación. [32]

Malla de la superficie de respuesta estimada

Inicialmente, se representa la malla de la superficie de respuesta estimada. Se trata de un análisis estadístico que se obtiene tras realizar los 15 experimentos, que matemáticamente pueden representar un amplio rango de puntos como si se hubiesen ensayado todas las combinaciones de condiciones incluidas en esta superficie. Esa es la ventaja de crear una matriz Doehlert, evitar probar todas las condiciones y sólo con 15 de ellas cubrir una zona amplia con una fiabilidad elevada.



Gráfica 12. Malla de la superficie de respuesta estimada

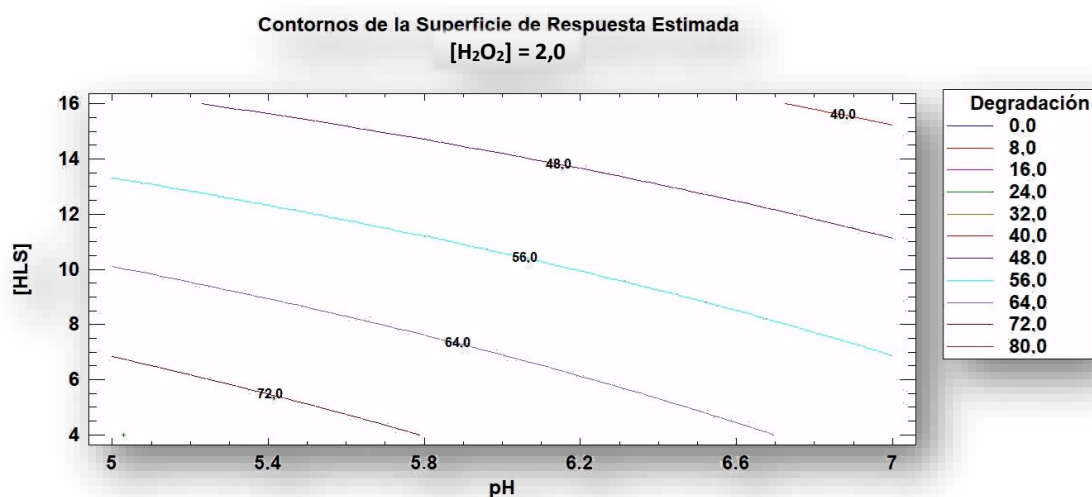
Tal y como se observa en la gráfica anterior, el porcentaje de degradación de contaminantes viene expresado de forma colorimétrica de manera que, cuanto más cercano sea el color al rojo, más favorable será la degradación (siendo el máximo del 80%), mientras que, si tiende hacia colores más azulados, el proceso será menos eficaz. De esta manera, se pueden visualizar claramente qué condiciones de pH, $[H_2O_2]$ y [HLS] son las más favorables y cuáles las más desfavorables para llevar a cabo el proceso foto-Fenton de degradación de contaminantes.

A partir de esta superficie de respuesta en color, se pueden seleccionar fácilmente las condiciones más adecuadas para llevar a cabo el proceso foto-Fenton a gran escala. A primera vista se detecta un problema, y es que el máximo porcentaje de degradación se encuentra situado en un extremo, a pH 5. Era de esperar que, cuanto más ácido, el proceso tienda a ser más eficiente, pero ese valor de pH óptimo es demasiado extremo y no es lo más conveniente trabajar con él en una aplicación real. En lo que se refiere al H_2O_2 , en esta superficie se observa claramente que, al aumentar su concentración, la eficacia en la degradación tiende a aumentar. De esta manera, el porcentaje de degradación máximo se conseguirá cuando la concentración de peróxido de hidrógeno sea de 2 veces la estequiométrica. Finalmente, en cuanto a las sustancias tipo húmicas o HLS, teniendo en cuenta que la zona rojiza es la más eficaz, es preferible trabajar con bajas concentraciones de HLS, en torno a 4 o 6 mg/L, porque a partir de cierta cantidad empeora el proceso de degradación. Esto puede deberse a que mayores cantidades de extracto provocan competencia entre contaminantes y materia orgánica por los radicales.

Lo descrito anteriormente sería la tendencia general. Pero, teniendo en cuenta que en la zona óptima no es conveniente trabajar a gran escala por el pH extremadamente ácido, se tiene que escoger otra zona que también permita operar con buenos resultados. En este caso se podrían mantener las condiciones óptimas de concentración de peróxido, que sería la máxima ensayada (el doble de la estequiométrica), y de concentración de HLS, que debe ser baja de en torno a 4 o 6 mg/L, pero el pH ha de ser menos ácido que el óptimo de 5, por ejemplo, con un valor de 6. Con esto, se puede estimar que las condiciones más apropiadas para trabajar a gran escala son las del experimento 13, con un pH= 6, $[H_2O_2]$ = 2 veces la estequiométrica y $[HLS]$ =6 mg/L. A pesar de tener toda la superficie representada en la **Gráfica 12**, se ha optado por centrar la atención en un experimento en concreto, ya que de este se han podido extraer más datos que pueden resultar útiles a la hora de hacer el escalado, como pueden ser el tiempo de reacción, el peróxido consumido (que no tiene por qué ser el total añadido al inicio del experimento), etc. En relación con esto último, puede tener especial relevancia porque el peróxido es el responsable de que, a partir de su descomposición, se generen los radicales hidroxilo extremadamente oxidantes que degradan los contaminantes. Entonces, el peróxido consumido puede dar una idea de la eficacia del proceso porque, teóricamente, se habrán degradado más contaminantes cuanto más peróxido se haya consumido. Por el contrario, si se consume poco peróxido, es porque probablemente el hierro no ha actuado correctamente, no se ha descompuesto el peróxido generando radicales hidroxilo y, por tanto, los contaminantes siguen presentes en el agua.

Contornos de la superficie de respuesta estimada

Una alternativa a la superficie de respuesta en color, y que también permite conocer las condiciones óptimas del proceso para poder llevarlo a gran escala, son los contornos de la superficie de respuesta estimada. Si la función depende de tres o más variables, como es este caso, la visualización sólo es posible si una o más variables se establecen en un valor constante.

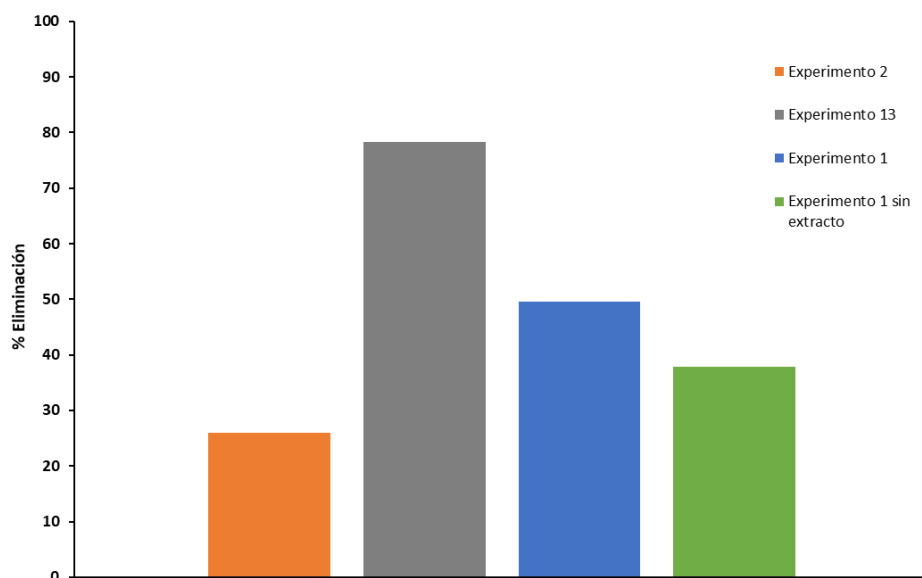


Gráfica 13. Contornos de la Superficie de Respuesta Estimada

Al igual que, en otra serie de experimentos, se hacen representaciones de isobaras o isotermas, en este caso se fija la concentración de peróxido óptima comentada anteriormente (2 veces el estequiométrico) y se obtienen líneas de porcentaje de degradación en función del pH y de la [HLS].

Todos los puntos que están por debajo de la línea del 72% consiguen un porcentaje de degradación igual o mayor al 72%. De la misma manera, todos los puntos bajo la línea del 64% presentan un 64% de degradación o más. Los puntos situados entre estas dos líneas tienen una degradación intermedia entre el 64% y el 72%. Se podrían haber representado más líneas, pero se ha optado por una frecuencia de manera que la diferencia de porcentaje de degradación entre líneas sea del 8%.

Al igual que con la superficie de respuesta en color, se puede observar con los contornos de la superficie que las condiciones más favorables para estos experimentos son pH y [HLS] bajos. Por tanto, se reafirma que las condiciones más apropiadas para trabajar a gran escala son las del experimento 13, en el que se consiguen degradaciones suficientemente grandes, tal y como se observa en el siguiente gráfico de barras:



Gráfica 14. Gráfico de barras del porcentaje de eliminación de contaminantes

En la gráfica anterior se pueden observar barras rectangulares de longitud proporcional al porcentaje de eliminación de contaminantes mediante el proceso foto-Fenton. Según el color de las barras, se hace referencia a un experimento o a otro, todos ellos con diferentes condiciones experimentales de pH, [HLS] y [H₂O₂]. El experimento 2, coloreado de **naranja**, presenta un bajo porcentaje de eliminación, en torno al 27% aproximadamente. Esto tiene sentido si se tiene en cuenta lo deducido en los gráficos anteriores, ya que este experimento se da a pH 7 (y el óptimo se ha visto que es de 5), la [HLS]= 10 mg/L (y son preferibles concentraciones más bajas, en torno a 4 o 6) y la [H₂O₂] es de 1.5 veces la estequiométrica, cuando lo ideal es que sea el doble de esta. En cuanto al experimento 1, coloreado de **azul**, consigue un mayor porcentaje de eliminación, de aproximadamente un 50%, es decir, un valor medio. Esto es debido muy probablemente a que, en este caso, el pH se ha reducido a un valor de 6, manteniendo constantes [HLS] y [H₂O₂] respecto al caso anterior. Si se repite este experimento, pero sin introducir extracto, el porcentaje de eliminación de contaminantes se ve ligeramente reducido, pero no en gran medida, por lo que se deduce que las variables que realmente crean gran impacto en este proceso son el pH y [H₂O₂]. Y, finalmente, el experimento 13 de color **gris**, llevado a cabo a pH 6, con una [HLS]= 6 mgC/L y [H₂O₂] el doble a la estequiométrica, se puede comprobar que efectivamente es adecuado para llevarlo a gran escala porque presenta un porcentaje de eliminación de contaminantes elevado, de en torno al 78%, teniendo en cuenta que la concentración inicial introducida de contaminantes es un poco alta. En todos los experimentos se ha utilizado una concentración de 5 mg/L de la mezcla de contaminantes para poder seguir bien el proceso de degradación mediante foto-Fenton e identificar fácilmente las variaciones en función de las condiciones. Pero, en un agua de salida de una depuradora, la suma de todos los contaminantes puede llegar en torno a 0,1 mg/L, una cantidad tan reducida que sería muy difícil de medir y de seguir en el laboratorio. Dado que a la salida de una depuradora la concentración es, como mínimo, un orden de magnitud menor a la utilizada a nivel de laboratorio, es de esperar que el porcentaje de eliminación de contaminantes se incremente al llevar el proceso a gran escala, consiguiendo valores incluso mayores al 80%.

4.4. Determinación del hierro en disolución

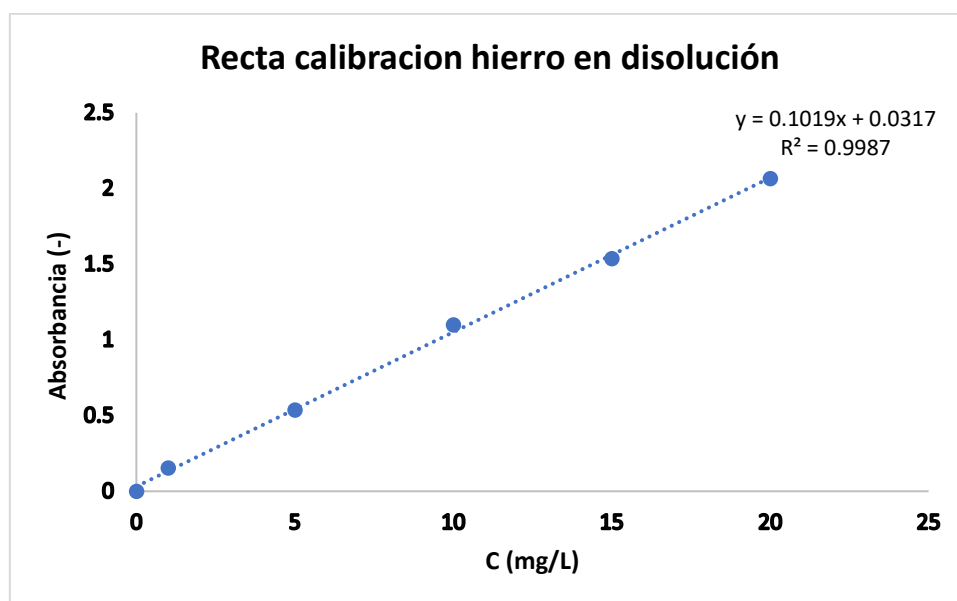
Una vez realizada la prueba de la o-fenantrolina, cuya finalidad es medir la cantidad de hierro en disolución, se procede a analizar los resultados obtenidos.

En cuanto a las medidas de absorbancia de disoluciones de concentración conocida de hierro, los resultados se presentan a continuación:

Tabla 25. Valores de absorbancia de distintas disoluciones en función de su concentración de hierro

C (mg/L)	Absorbancia (-)
0	0
1	0,153
5	0,536
10	1,098
15	1,536
20	2,066

A partir de los datos anteriores, ya es posible obtener la recta de calibrado que relaciona la absorbancia con la concentración de hierro presente en disolución:



Gráfica 15. Recta de calibrado del hierro presente en disolución

Al representar la absorbancia (eje de ordenadas) frente a la concentración de hierro (eje de abscisas), se obtiene una recta de calibrado con un coeficiente de determinación R^2 de 0.9987. Este valor es muy próximo a 1, lo cual es un indicador de que el modelo se ajusta en gran medida a los datos experimentales observados.

Dicho esto, se puede afirmar que los datos experimentales se ajustan a una recta cuya ecuación es $y = 0.1019x + 0.0317$. Con esta expresión, donde "y" hace referencia a la absorbancia a 510 nm y "x" a la concentración, se puede determinar la concentración de hierro (en mg/L) de las

disoluciones de los 15 experimentos a partir de su absorbancia a 510 nm. Para ello, se despeja la concentración (variable x) de la ecuación anterior, obteniendo que $x = \frac{y-0.0317}{0.1019}$ y se sustituye la “y” por el valor de absorbancia en cada caso. De esta manera, se consiguen los siguientes resultados:

Tabla 26. Resultados de hierro en disolución al empezar y al acabar cada experimento

Número experimento	Valores experimentales			Concentración (mg/L)	
	X1 (5 niveles) pH	X2 (7niveles) [HLS]	X3 (3niveles) [H ₂ O ₂]	Inicial	Final
1	6	10	1.5	6.5	5.8
2	7	10	1.5	6.0	3.6
3	6.5	16	1.5	11.9	5.3
4	6.5	12	2	6.7	6.0
5	5	10	1.5	6.6	6.1
6	5.5	4	1.5	4.0	1.9
7	5.5	8	1	4.1	3.8
8	6.5	4	1.5	2.9	0.8
9	6.5	8	1	5.5	5.3
10	5.5	16	1.5	5.9	4.9
11	6	14	1	7.4	2.9
12	5.5	12	2	6.8	6.2
13	6	6	2	6.5	5.9
14	6	10	1.5	6.0	3.0
15	6	10	1.5	5.4	4.9

En la tabla anterior se muestran los valores de concentración de hierro en disolución obtenidos para cada uno de los experimentos en la prueba de la o-fenantrolina. La concentración inicial se refiere a la de la muestra antes de someterse al proceso foto-Fenton (recipiente 2) y la concentración final se corresponde con la de la muestra tomada a los 60 minutos de iniciar el proceso foto-Fenton (recipiente 3).

A la vista de los resultados, en todos los experimentos se obtiene una mayor concentración inicial que final. Dicho de otro modo, la cantidad de hierro en disolución es superior antes de que tenga lugar el proceso foto-Fenton que tras 60 minutos de haber iniciado el proceso. Esta disminución en la concentración de hierro en disolución puede estar debida a una posible precipitación del hierro y su consecuente inactivación. No obstante, en la mayoría de los casos el valor de concentración no disminuye bruscamente, lo cual era de esperar porque la finalidad de añadir el extracto de bagazo de uva es precisamente complejar con el hierro para mantenerlo activo y en disolución a los pH de trabajo que son cercanos a la neutralidad.

Si se analizan los resultados según las condiciones de operación se puede observar que, generalmente, cuanto mayor es el pH, la concentración es ligeramente inferior. Esto es debido a que el hierro es estable y presenta su máxima solubilidad a pH en torno a 2.8-3. De esta manera, si aumenta este valor de pH, el hierro tiende a precipitar e inactivarse, por tanto, es normal que la concentración de hierro en disolución disminuya cuanto mayor sea el pH. Sin embargo, a pesar de estas ligeras diferencias observadas, en la mayoría de los experimentos los valores de

concentración al inicio y al final son muy similares entre sí al actuar el extracto de bagazo de uva como agente complejante del hierro que permite mantenerlo en disolución a pH elevados.

Por otra parte, en cuanto a la concentración de HLS, también se puede apreciar que los valores de concentración aumentan con el incremento de esta. Esto tiene sentido ya que, tal y como se ha indicado anteriormente, el extracto de bagazo de uva lo que permite es mantener el hierro en disolución al formar un complejo con este. Por tanto, cuanto más cantidad de extracto haya, más probabilidad de formar complejo tendrá el hierro y mayor será la concentración de este en disolución.

Finalmente, se va a analizar si los valores de concentración de hierro en disolución están en concordancia con las degradaciones obtenidas y explicadas en el apartado anterior. Tal y como indica la **Tabla 15** y como también se puede observar en la **Gráfica 11**, el máximo porcentaje de eliminación de contaminantes se consigue en el experimento 13, seguido del 5, del 10 y del 1. Según la **Tabla 26**, en todos ellos la concentración de hierro permanece prácticamente inalterada durante todo el experimento, lo cual tiene sentido ya que este actúa como catalizador, y precipita sólo una pequeña cantidad que es la responsable de que la concentración disminuya ligeramente al final de estos experimentos.

En cuanto a los experimentos con peores resultados de degradación, que son el 2, 11, 8 y 14, se puede observar claramente en la **Tabla 26** que la concentración de hierro en disolución disminuye bruscamente en todos ellos. Al final de los experimentos las concentraciones de hierro en disolución son minúsculas al haber precipitado la mayor parte él, perdiendo así su actividad catalítica. Debido a esto, el H_2O_2 no se descompone con facilidad y no se degradan los contaminantes de manera efectiva, con lo cual, concuerdan los resultados.

4. Escalado a Planta Industrial

4.1. Escalado del equipo y reactivos

En los últimos años, el uso de aguas residuales recuperadas para el riego de cultivos se ha convertido en una acción impulsada por el mercado para hacer frente a la creciente demanda de agua, especialmente en tierras secas con estrés hídrico. En este sentido, la Organización Mundial de la Salud ha enfatizado la importancia de garantizar una alta calidad del agua regenerada para evitar riesgos para la salud pública y el medio ambiente asociados a su reutilización. Por ello, la Comisión Europea aprobó un nuevo reglamento (UE 2020/741) que establece los requisitos mínimos para la reutilización del agua y que define diferentes clases de calidad (clases A, B, C y D) en función de su uso final. [71]

El reglamento entró en vigor en los países de la UE en junio de 2023 e incluye un plan de evaluación de riesgos en el que también se consideran los contaminantes de preocupación emergente (CEs) que, como se ha comentado a lo largo de este trabajo, no se eliminan de manera eficiente en las EDAR convencionales. En este sentido, también se ha presentado una nueva propuesta sobre el Tratamiento de Aguas Residuales Urbanas (Directiva COM (2022) 541) para reducir la liberación de estas sustancias y su acumulación en los sistemas agrícolas que podrían tener efectos adversos sobre la salud humana y el medio ambiente. Para cumplir con estas calidades de agua requeridas, la mayoría de las EDAR se han visto obligadas a mejorar sus instalaciones mediante la integración de nuevas tecnologías. Entre los procesos de oxidación avanzados ha destacado el proceso foto-Fenton solar por su alta eficiencia en términos de descontaminación y desinfección. [71]

Uno de los inconvenientes más importantes del foto-Fenton solar es la inviabilidad de tratar grandes cantidades de aguas residuales debido al tipo de fotorreactores que tradicionalmente se emplean en aplicaciones fotocatalíticas solares (por ejemplo los Colectores Parabólicos Compuestos, CPC). En este contexto, los reactores de estanque con canal de rodadura o reactores Raceway Pond (RPR), normalmente utilizados para el cultivo de algas a gran escala bajo radiación solar, han surgido como una opción escalable de bajo costo para su uso en el tratamiento solar foto-Fenton de CEs. [72]

Por primera vez, se ha demostrado la eliminación de CEs mediante foto-Fenton solar en condiciones operativas reales, allanando el camino para su aplicación comercial. Concretamente se ha investigado a escala piloto la recuperación del efluente secundario de una EDAR (la principal de Almería, España) para la reutilización en riego agrícola mediante foto-Fenton solar de flujo continuo en un RPR (Raceway pond reactor) de **100 m² de superficie** dividido en **dos canales de 26 m de largo x 2 m de ancho** [71,73]. En un RPR, un estanque se divide en canales y el agua se pone en movimiento y se mezcla mediante una rueda de paletas, que produce un flujo turbulento con el que funcionan normalmente los RPR solares foto-Fenton. En este sentido, cabe considerar el impacto de la velocidad de rotación de la rueda de paletas, que en esta planta es de **22 rpm**, presentando un patrón de flujo oscilatorio con una velocidad de circulación media de **0.16 m/s**. [72]

Se exploraron las calidades del agua tratada en este reactor bajo dos estrategias operativas (pH ácido y neutro) en términos de profundidad del líquido, fuente de hierro, concentraciones de reactivos y tiempo de residencia hidráulica durante tres días consecutivos de operación.

Considerando el Reglamento UE 2020/741, la operación a pH neutro, utilizando el ácido nitriloacético (NTA) como agente quelante del Fe^{3+} , sólo alcanzó la clase de calidad D y el 50% de eliminación de CEs con la condición más oxidante evaluada. [71,73]. Es por ello que, a la hora de hacer el escalado de este trabajo final de grado, se tomará como referencia este reactor RPR a escala piloto de Almería y se adaptarán los reactivos, las cantidades de los reactivos y el tiempo de tratamiento según las condiciones óptimas deducidas experimentalmente en este TFG a escala de laboratorio.

De esta manera, el escalado se va a llevar a cabo partiendo de las condiciones del experimento 13, el que ha presentado mejores resultados consiguiendo eliminar en **1 h** el 78% de los contaminantes presentes en el agua, y se ha llevado a cabo a pH 6, $[HLS] = 6 \text{ mg C/L}$ y $[H_2O_2] = 2$ respecto a la cantidad estequiométrica. Este ensayo se ha realizado en el laboratorio utilizando como reactor un vaso de precipitados con un volumen de 250 mL, una altura o profundidad de 9,5 cm y un diámetro de 6,5 cm. La intensidad de irradiación emitida por el simulador se ha medido con el radiómetro y es de 3.29 mW/cm^2 , es decir, 32.9 W/m^2 . En cambio, si se pone el radiómetro bajo del reactor para medir la radiación que llega después de atravesar la muestra, a nivel de laboratorio da un resultado de 0.38 mW/cm^2 . Esto supone una absorción de la radiación del 89 %, lo que indica que la profundidad del líquido podría aumentarse para alcanzar una absorción completa de la luz. No obstante, una radiación promedio de 33 W/m^2 puede ser algo elevada ya que, aunque en verano esta radiación puede alcanzar valores cercanos a 40 W/m^2 , en otoño e invierno es difícil superar los 25 W/m^2 . [72,73]. Por ello, se estima que una **profundidad del líquido o paso óptico de 10 cm** puede ser adecuado para el promedio de radiaciones anual. Como el tiempo de tratamiento para una profundidad de unos 10 cm es de 1 hora y la superficie del reactor que se va a utilizar es de 100 m^2 , el caudal que se va a tratar es de:

$$\text{Caudal} = \frac{\text{Volumen}}{\text{Tiempo}} = \frac{\text{Superficie} \cdot \text{Profundidad}}{\text{Tiempo}} = \frac{100 \text{ m}^2 \cdot 0.1 \text{ m}}{1 \text{ h}} = 10 \text{ m}^3/\text{h}$$

Por tanto, se van a escalar los datos del experimento 13 teniendo en cuenta que el caudal que se va a tratar en el RPR descrito anteriormente es de $10 \text{ m}^3/\text{h}$ y que se ha establecido la profundidad del líquido y el tiempo de retención hidráulico (TRH) a 10 cm y 60 min, respectivamente. Dicho esto, se concluye que se pueden tratar **10 m^3 por lote**, y que cada lote requiere un tiempo de **60 min** para eliminar los contaminantes.

En la siguiente tabla se presentan las características del reactor raceway que se está empleando actualmente en las últimas investigaciones, y que ha sido adaptado con el fin de emplearlo en el escalado de este trabajo final de grado [71,72,73]:

Tabla 27. Características básicas del reactor RPR empleado

Caudal tratado (m^3/h)	10
Dimensión canal (hay 2)	26 m largo x 2 ancho
Superficie RPR (m^2)	100
Profundidad RPR (cm)	16
Volumen RPR (m^3)	16
Tiempo de retención hidráulico (TRH) (min)	60
Velocidad de rotación de la rueda paletas (rpm)	22
Velocidad de circulación media (m/s)	0.16

Como se puede observar, la profundidad del reactor es 6 cm superior al paso óptico o profundidad del líquido, dejando así un margen de seguridad para evitar posibles derrames de agua, que está en continuo movimiento y agitación.

Al incrementar el tamaño del reactor con respecto al del laboratorio, se van a incrementar las cantidades necesarias tanto de catalizador (Fe^{3+}), como de agente oxidante H_2O_2 , de extracto HLS y de ácido sulfúrico.

Por una parte, la cantidad de catalizador Fe^{3+} utilizada a nivel de laboratorio ha sido de 5 mg/L, por lo que para un experimento de 250 mL se han necesitado 1.25 mg de Fe^{3+} , los cuales han sido aportados añadiendo 9.06 mg de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

$$\begin{aligned} \text{Masa } \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \text{ experimental} &= \\ &= 1.25 \text{ mg } \text{Fe}^{3+} \cdot \frac{10^{-3} \text{ g } \text{Fe}^{3+}}{1 \text{ mg } \text{Fe}^{3+}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{Fe}^{3+}}{55.8 \text{ g } \text{Fe}^{3+}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol } \text{Fe}^{3+}} \cdot \frac{404 \text{ g } \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol } \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} \\ &\cdot \frac{10^3 \text{ mg } \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ g } \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = 9.06 \text{ mg } \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \end{aligned}$$

Para este nuevo tamaño de reactor, la cantidad a usar de catalizador se puede obtener teniendo en cuenta el volumen tratado por lote en el reactor raceway:

$$5 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{Fe}^{3+} \cdot 10 \text{ m}^3 \cdot \frac{1000 \text{ dm}^3}{1 \text{ m}^3} \cdot \frac{1 \text{ L}}{1 \text{ dm}^3} = 50000 \text{ mg} = 50 \text{ g } \text{Fe}^{3+}$$

Así, la cantidad necesaria de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ se calcula como:

$$\begin{aligned} \text{Masa } \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \text{ planta} &= 50 \text{ g } \text{Fe}^{3+} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{Fe}^{3+}}{55.8 \text{ g } \text{Fe}^{3+}} \cdot \frac{1 \text{ mol } \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol } \text{Fe}^{3+}} \cdot \frac{404 \text{ g } \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol } \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} \\ &= 362 \text{ g } \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \end{aligned}$$

Luego en el reactor RPR se tendrá que suministrar una cantidad de $\text{Fe}(\text{III})$ correspondiente a 362 gramos de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

La cantidad de peróxido a utilizar depende en gran medida de la carga real de contaminantes presentes en el agua a tratar. La suma de los contaminantes a la salida de una depuradora está en el orden de 0.1 mg/L y la cantidad de contaminantes utilizada a nivel de laboratorio es de 5 mg/L. Sin embargo, la presencia de sales u otros compuestos orgánicos (metabolitos de los fangos activos) en las aguas a la salida de una EDAR hacen que el tratamiento se dificulte, por lo que se va a tomar el valor de referencia del experimento 13 con el que se consiguieron los mejores resultados de degradación. Esta cantidad de peróxido se corresponde con el doble de la estequiométrica que, para 250 mL de agua a tratar, venía a ser de 297 μL H_2O_2 . Luego, teniendo en cuenta que se va a tratar un volumen de agua de 10 m^3 por lote, la cantidad necesaria de peróxido de hidrógeno a gran escala es de:

$$\text{Volumen } \text{H}_2\text{O}_2 = \frac{297 \mu\text{L } \text{H}_2\text{O}_2}{250 \text{ mL agua contaminada}} \cdot 10 \text{ m}^3 \text{ agua contaminada} \cdot \frac{10^3 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} \cdot \frac{10^3 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{10^{-6} \text{ L}}{1 \mu\text{L}} = 11.88 \text{ L } \text{H}_2\text{O}_2$$

Según los cálculos, la cantidad necesaria de peróxido de hidrógeno para tratar aguas con el reactor de tipo raceway elegido es de 11.88 L.

En cuanto a la cantidad de HLS, se procede de igual manera al caso anterior, partiendo de las condiciones del experimento 13. La [HLS] para este experimento es de 6 mgC/L que, teniendo en cuenta las características del extracto obtenido, se corresponde con un volumen de 170 μL de extracto de bagazo de uva. De esta manera, teniendo en cuenta el nuevo volumen de agua tratada, se tiene que:

$$\text{Volumen HLS} = \frac{170 \mu\text{L HLS}}{250 \text{ mL agua contaminada}} \cdot 10 \text{ m}^3 \text{ agua contaminada} \cdot \frac{10^3 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} \cdot \frac{10^3 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{10^{-6} \text{ L}}{1 \mu\text{L}} = 6.8 \text{ L H}_2\text{O}_2$$

El volumen necesario de extracto para tratar 10 m³ de agua contaminada es de 6.8 L, que equivale a 60 g C.

Respecto al volumen de ácido sulfúrico necesario para ajustar el pH a 6, puede variar dependiendo de la composición del agua residual a tratar, pero se estima que el agua procedente de una EDAR suele estar a un pH de 7.5-7.8. Con lo cual, teniendo en cuenta que se da la condición más desfavorable (agua a pH 7.8) y sabiendo que el objetivo es reducir el pH a 6, se puede calcular la cantidad de H₂SO₄ necesaria (suponiendo que no haya efecto tampón de los carbonatos).

Para ello, inicialmente se calcula la concentración de iones H⁺ en el agua a tratar (a pH 7.8)

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

$$7.8 = -\log [\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+] = 1.58 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

Si se hace lo mismo para el agua a pH objetivo:

$$6 = -\log [\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

La diferencia entre ambas concentraciones de iones será lo que se ha de añadir:

$$[\text{H}^+] = 1.58 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-6} = 9.84 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

Teniendo en cuenta lo anterior, se calcula el volumen necesario de disolución de H₂SO₄ al 40% en peso para tratar 1 litro de agua:

$$\text{Volumen H}_2\text{SO}_4 = 9.84 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol H}^+}{\text{L}} \cdot \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{2 \text{ mol H}^+} \cdot \frac{98.08 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{100 \text{ g disolución}}{40 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ disolución}}{1.3 \text{ g disolución}} \cdot \frac{10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ disolución}}{1 \text{ cm}^3 \text{ disolución}} \cdot \frac{1 \text{ L disolución}}{1 \text{ dm}^3 \text{ disolución}} = 9.28 \cdot 10^{-8} \text{ L}$$

Luego, para tratar 10 m³ (o, lo que es lo mismo, 10000 L) de agua equivalentes a un lote:

$$\text{Volumen H}_2\text{SO}_4 = 9.28 \cdot 10^{-8} \text{ L} \cdot 10000 = 9.28 \cdot 10^{-4} \text{ L} = 0.928 \text{ mL}$$

Se necesitan 928 μL de H₂SO₄ por lote.

Agrupando todas las cantidades de reactivos necesarias para tratar 10 m³ de agua contaminada (un lote), se obtiene la siguiente tabla:

Tabla 28. Cantidades necesarias de reactivos por lote

Masa Fe(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O (g)	362
Volumen de H ₂ O ₂ (L)	11.88
Volumen de HLS (L)	6.8
Volumen de H ₂ SO ₄ (μL)	928

4.2. Descripción del proceso completo

Una vez definido el tipo de reactor a emplear, con sus dimensiones y propiedades más importantes, y halladas las cantidades necesarias de los reactivos a añadir, se describirá el diseño del proceso completo, cuyo diagrama de flujo se puede observar en el apartado **8.1. Plano 1:**

Diagrama de flujo de la planta industrial

En el diagrama de flujo del diseño conceptual de la planta de tratamiento se puede observar todo el equipamiento necesario para llevar a cabo el proceso a gran escala con un reactor tipo raceway, que operará en las condiciones óptimas deducidas en el diseño experimental de este TFG.

La planta solar foto-Fenton debe estar provista de un tanque vertical de 10000 L de capacidad (denominado tanque de acondicionamiento) para el pretratamiento del efluente proveniente del tratamiento secundario de la EDAR. En este tanque, se dosifica la cantidad necesaria de H_2SO_4 para ajustar el pH del agua contaminada alrededor de 6. La mezcla dentro del tanque de acondicionamiento se realiza mediante un soplador y el efluente pretratado se bombea continuamente a través de una tubería de PVC de \varnothing 75 mm hasta el interior del reactor. Tanto el H_2O_2 como la fuente de hierro (complejo formado por Fe^{3+} y HLS procedentes del extracto de bagazo de uva) se dosifican en la misma tubería de entrada al RPR que el efluente secundario. El efluente tratado se almacena en un segundo tanque vertical. Finalmente, aguas abajo el agua almacenada se filtra según demanda antes de ser reutilizada pasando por un filtro de arena de sílice para retener el hierro precipitado. Respecto al hierro precipitado, el filtro dispone de un programa de retrolavado cada hora para eliminar el hierro retenido en el lecho. Esta agua de lavado es recirculada a la cabecera de la EDAR para su tratamiento.

Además, la planta debe estar equipada con elementos de control como son sondas de conductividad, temperatura y pH, así como turbidímetros y un radiómetro UVA global conectado a un sistema de control y adquisición de datos (SCADA). La radiación UVA incidente (W/m^2) se mide en línea utilizando un radiómetro UVA global - LP UVA 02 (Delta OHM, Padua, Italia) con un rango espectral de 327 a 384 nm que se coloca cerca del reactor. En los tanques de acondicionamiento y almacenamiento se miden variables como pH, temperatura y conductividad. Las sondas están conectadas a un módulo transmisor (Multimeter 44, Crison, Barcelona, España). La turbidez también se mide en línea en las corrientes de entrada y salida mediante Ultraturb seawater sc (Hach, Loveland, CO, EE. UU.). Se utiliza la tarjeta de adquisición de datos LabJack®U12 y el software DAQFactory® (Azeotech, Ashland, AZ, EE. UU.) para configurar un SCADA propietario. Con todo esto, estas variables permiten comprobar la calidad del agua antes y después del tratamiento.

Dado el potencial del tratamiento descrito, el siguiente paso debe ser un estudio económico del proceso a gran escala.

5. Estudio económico y presupuesto

La evaluación económica del proceso es importante para la implantación del proceso foto-Fenton o de otros tratamientos que limiten el coste, el cual se ve reducido al haber optimizado el proceso gracias al diseño experimental con el empleo de la matriz Doehler.

Dicho esto, se procede a llevar a cabo el estudio económico, un análisis preliminar destinado a cuantificar los costes operativos del proceso y los costes de inversión para la adquisición de los materiales necesarios. El propósito principal de este apartado es calcular el coste por metro cúbico de agua tratada.

5.1. Costes de inversión

A continuación, se describen los equipos necesarios para la realización del proceso foto-Fenton a gran escala:

RPR [73, 75]

El equipo que se va a utilizar para la degradación de los contaminantes, ya mencionado en el apartado anterior, es un reactor tipo RPR (Raceway pond reactor) de 100 m² de superficie dividido en dos canales de 26 m de largo x 2 m de ancho.

El RPR está fabricado con polietileno de alta densidad (Geomembrana Alvatech 5002, 1 mm de espesor, Sotrafa, Almería, España). Estacas alrededor del reactor sostienen la geomembrana hasta una altura de pared de 16 cm en este caso. El agua se pone en movimiento mediante una rueda de paletas con 8 aspas de 1.9 m de ancho x 0.92 m de diámetro. Este sistema está propulsado por un motor eléctrico trifásico de 1 hp (0.75 kW, Cemer Motors, Crespià, España) controlado por un inversor de frecuencia Delta VFD-EL (Delta Electronics, Chachoengsa, Tailandia) que permite controlar y registrar el consumo eléctrico.

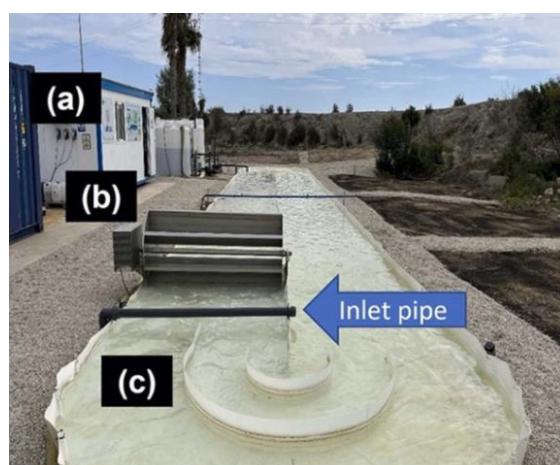


Figura 86. Ejemplo de reactor RPR en una planta de tratamiento solar foto-Fenton. (a) bombas dosificadoras, (b) rueda de paletas, (c) reactor de estanque con canal de rodadura. [73]

Bomba suministro aguas residuales [76]

Para el efluente secundario se utilizan tres bombas centrífugas con las siguientes características:

Modelo: Lanco MP-40Rx

Capacidad máxima: 75 L/min.

Potencia: 65 W = 0.065 kW

Bomba dosificadora de reactivos ECO-PLUS [78]

Para el suministro de reactivos se instalan dos bombas dosificadoras (Veneto Eco-Plus) para agregar soluciones de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ +HLS y H_2O_2 al tubo de entrada del RPR. Además, se utilizará otra para añadir el H_2SO_4 al tanque de acondicionamiento.

Potencia: 12 W = 0.012 kW

Soplador [80]

La mezcla dentro del tanque de acondicionamiento se realiza mediante un soplador con las siguientes características:

Potencia: 0.2 kW

Casa comercial: Gardner Denver Iberia, Sevilla, España

Tanque de acondicionamiento y almacenamiento [81]

Se trata de un depósito vertical para agua y otros líquidos, con fondo plano y con una capacidad de 10000 L.

Medidas del depósito: diámetro 2.12 m, altura 2.96 m, altura con boca 3.16 m

Depósito provisto de boca de hombre superior 800mm. Conexiones de entrada y salida del agua, según requerimientos del cliente (no afecta al precio).

Material de fabricación: prfv (poliéster reforzado con fibra de vidrio).

Depósito 1000 L [82]

El depósito IBC GRG (Gran Recipiente para Granel) es un contenedor de plástico reutilizable diseñado para el almacenamiento y transporte de líquidos a granel. Este contenedor tiene una capacidad de 1000 litros y está construido con materiales resistentes y duraderos que cumplen con los estándares de seguridad y calidad.

El depósito IBC GRG está equipado con una válvula de descarga en la parte inferior que permite la extracción controlada del líquido contenido en su interior. Además, su diseño modular y apilable facilita su manipulación y almacenamiento en almacenes y áreas de producción.

Este contenedor es ampliamente utilizado en diversas industrias, como la química, farmacéutica, alimentaria y agrícola, para el almacenamiento y transporte seguro de productos líquidos. Su versatilidad, capacidad de reutilización y facilidad de manejo lo convierte en una opción popular para el manejo de líquidos a granel en entornos industriales y comerciales.

Medidas: Alto 1170 mm. Base 1000 x 1200 mm.

Tapa superior diámetro 150 mm. Válvula de salida de 2 pulgadas.

En este caso se utilizará para almacenar la mezcla de HLS y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$. Al tener una gran capacidad de almacenamiento, se podrá utilizar este depósito durante un mes aproximadamente sin necesidad de sustituirlo. Lo mismo sucederá con los depósitos de almacenamiento de H_2O_2 y H_2SO_4 , los cuales no se comprarán aparte como en este caso, sino que se utilizarán los que vienen de fábrica al comprar cada reactivo.

Filtro de arena de sílice [75]

El agua tras el tratamiento foto-Fenton se filtra según demanda antes de ser reutilizada pasando por un filtro de arena de sílice para retener el hierro precipitado. El filtro dispone de un programa de retrolavado cada hora para eliminar el hierro retenido en el lecho.

En la siguiente tabla se muestran los equipos necesarios y el precio correspondiente a cada uno de ellos. [75, 77, 79, 80, 81, 82].

Tabla 29. Costos de equipamiento

Nombre	Imagen	Precio/ud (€)	Unidades	Precio total (€)
RPR		1780	1	1780
Bomba centrífuga		372.50	3	1117.5

Bomba dosificadora ECO-PLUS		295.48	3	886.44
Soplador		103.35	1	103.35
Tanque acondicionamiento o y almacenamiento (10000L)		1502.82	2	3005,64
Depósito 1000L		295	1	295
Filtro de arena de sílice		5507	1	5507

Como se ha podido comprobar, se han considerado como principales costos de equipamiento (CE) el costo del RPR, bombas para suministro de aguas residuales y dosificación de reactivos, soplador, tanques y depósitos de almacenamiento y equipos de filtración, lo que suma un total de 12694.9 €. El coste de inversión de capital inicial (I_0) se calcula suponiendo que el coste de cimentaciones e ingeniería civil sea 86% CE, tuberías hidráulicas sea 47% CE, control e instrumentación sea 18% CE, construcción sea 18% CE e instalación eléctrica sea 11% CE [75]. En consecuencia, I_0 se calcula como:

$$I_0 = CE + 1.8 \cdot CE = 2.8 \cdot CE = 2.8 \cdot 12694.9 = 35545.8 \text{ €}$$

Dicho esto, el valor de los costes de una planta con reactor RPR para foto-Fenton solar es de aproximadamente 35545.8 €.

La vida útil de la planta industrial, según BOE-A-2014-12328, es de 20 años. [83] Para calcular el gasto de inversión de una planta industrial como esta, se aplica la siguiente fórmula:

$$GI = \frac{I_0}{V_u}$$

Donde:

I_0 = Coste de inversión de capital inicial

V_u = Vida útil de la planta (años)

$$GI = \frac{35545.8}{20} = 1777.29 \text{ €/año}$$

Por lo tanto, el gasto de inversión es de 1777.29 €/año. Para saber el valor de este coste por m^3 de agua tratada, es necesario saber cuántos m^3 de agua se tratan en un año. El volumen tratado anual (V_t) viene definido por la siguiente expresión:

$$V_t = V_c \cdot \frac{t_w}{t_t} \cdot D$$

Los resultados experimentales se han escalado para una planta con un RPR de 100 m^2 de superficie y 10 cm de profundidad del líquido, lo cual se corresponde con un volumen a tratar, V_c , de 10 m^3 por lote, con un tiempo de retención hidráulico de 1 h.

El tratamiento de operación varía dependiendo del mes de trabajo y de las condiciones meteorológicas, pero los costes se van a estimar en base a un valor promedio. Se ha estimado un trabajo de 8 horas diarias, t_w , con un tiempo por experimento t_t de 2 horas (1h para conseguir la eliminación de contaminantes y 1h para llenar el reactor completamente). La planta funcionará 252 días al año, D , que son los días laborables según el calendario de días inhábiles para el año 2024 establecido por la Secretaría de Estado de Función Pública en la resolución del 23 de octubre de 2023, publicada en el Boletín Oficial del Estado. [85] Con todo esto, sustituyendo en la expresión anterior se obtiene lo siguiente:

$$V_t = 10 \cdot \frac{8}{2} \cdot 252 = 10080 \text{ m}^3/\text{año}$$

Dicho esto, el gasto de inversión por metro cúbico tratado es de:

$$GI = 1777.9 \frac{\text{€}}{\text{año}} \cdot \frac{1 \text{ año}}{10080 \text{ m}^3} = 0.18 \text{ €/m}^3$$

Con lo cual, el gasto de inversión calculado previamente como 1818.66 €/año equivale a **0.18 €/m³**.

5.2. Costes fijos

Los costes fijos son aquellos gastos que no están relacionados con la producción o actividad de la empresa. Estos deben ser abonados periódicamente y no suelen variar a corto plazo.

5.2.1. Gastos en personal

Para la operación de una planta como la descrita anteriormente se requiere la atención de un operario, pero no a tiempo completo, sino a tiempo parcial para que, cada cierto tiempo controle el proceso asegurando así un correcto funcionamiento del sistema. El operario no sólo supervisa el funcionamiento de la planta y resuelve problemas, sino que realiza tareas como son el llenado y vaciado de tanques y depósitos, la puesta en marcha del reactor, el control y gestión de reactivos y la limpieza de equipos, dedicando aproximadamente tres horas diarias para ello.

El salario de cada trabajador se establece en el convenio laboral de las empresas relacionadas con el ciclo integral del agua, publicado en el Boletín Oficial del Estado. Según este convenio, el operario dispone de un salario base anual por 8 horas diarias de 20165.08 €, ya que pertenece al grupo profesional 2-B, con formación de grado medio o certificado de profesionalidad equivalente, y realiza tareas siguiendo instrucciones específicas bajo supervisión directa. [84]

Además de los salarios base, la empresa debe realizar pagos adicionales proporcionales al salario de cada trabajador para cubrir los costes de la Seguridad Social. Estos costes, expresados en porcentaje del salario base, son: contingencias comunes (23.60 %), desempleo para contrato indefinido (5.50 %), fondo de garantía salarial (0.20 %) y formación profesional (0.70 %). La suma de todos ellos son el 30% del salario base, por lo que los costes totales en personal se calcularán como:

$$C_p = \text{salario base} + 0.3 \cdot \text{salario base} = 1.3 \cdot \text{salario base}$$

Teniendo en cuenta el convenio laboral mencionado anteriormente, el salario base del operario es de 20165.08 €/año. Si se sustituye en la ecuación anterior, se obtiene un coste salarial total de 26214.60 €/año para el operario.

Para determinar el coste salarial relacionado con el proceso foto-Fenton, se debe establecer la proporción del sueldo total del trabajador atribuida a esta operación. Según las horas diarias dedicadas a este proceso, se estima que el 37.5 % del sueldo del operario corresponde a esta actividad. Con esto, se obtienen el coste del operario:

$$\text{Coste del operario} = 26214.6 \cdot 0.375 = 9830.47 \text{ €/año}$$

De esta manera, el coste total en personal para la realización del proceso foto-Fenton a gran escala, que se corresponde con el coste del operario, es de 9830.47 €/año. Teniendo en cuenta que al año se tratan 10080 m³, este coste equivale a **0.97 €/m³**.

5.2.2. Gastos de amortización

Los gastos de amortización (GA) para el proceso foto-Fenton se hallan según la siguiente expresión:

$$GA = \frac{GI}{V_t}$$

Donde:

GI = Coste de inversión (€/año)

V_t = Volumen tratado anual (m^3 /año)

El coste de inversión (GI) y el volumen tratado anualmente (V_t) ya se han calculado anteriormente y tienen un valor de 1793.55 €/año y de 10080 m^3 /año, respectivamente. Con esto, ya se tienen los datos necesarios para calcular los gastos de amortización:

$$GA = \frac{GI}{V_t} = \frac{1777.29}{10080} = 0.18 \text{ €/m}^3$$

Así pues, el gasto de amortización es de **0.18 €/m³**.

5.2.3. Gastos de mantenimiento

Estos costes se destinan a mantener los equipos en buen estado operativo, y excluyen los gastos asociados a las reparaciones por defectos de fábrica, que están cubiertos por la garantía del producto.

Los gastos de mantenimiento de la planta solar se establecen como el 2% de los costes de amortización. Así pues, estos gastos se corresponden a 3.6×10^{-3} €/m³, o lo que es lo mismo, 36.29 €/año.

5.3. Costes variables

Los costes variables se refieren a todos aquellos gastos que varían en función de la actividad de la empresa, siendo directamente proporcionales al volumen de producción de la misma. En este estudio, estos costes aumentarán de forma proporcional al volumen de agua tratada.

5.3.1. Gastos energéticos

Los gastos energéticos se calculan a partir de la ecuación siguiente:

$$GE = \frac{P_E \cdot W \cdot t_W \cdot D}{V_t}$$

Donde:

P_E = Coste de la potencia (€/kWh)

W = Potencia del equipo para bombear el agua (kW)

t_w = Trabajo diario (h/día)

D = Días laborables al año (días)

Vt = Volumen tratado anual (m³)

El coste la potencia según ENDESA es de 0.1 €/kWh. [86]

La potencia de la planta industrial en conjunto es de 1.181 kW. Para llegar a este valor, se ha tenido en cuenta la potencia correspondiente al motor eléctrico trifásico del RPR (0.75 kW), la potencia del soplador (0.2 kW), la potencia de las 3 bombas dosificadoras ECO-PLUS (0.012 kW cada una) y la potencia de las tres bombas centrífugas (0.065 kW cada una).

$$GE = \frac{0.1 \cdot 1.181 \cdot 8 \cdot 252}{10080} = 0.024$$

Los gastos energéticos son de **0.024 €/m³**.

5.3.2. Gastos en productos químicos

En el coste de los reactivos se considera el volumen a tratar. Como se ha descrito en el escalado, se van a tratar 10 m³ por lote, para lo cual son necesarias las cantidades de los reactivos indicadas en la **Tabla 28**. Se utilizan 11.88 L de peróxido de hidrógeno, 6.8 L de HLS, 928 µL de H₂SO₄ y 0.362 kg de sal de hierro.

El gasto unitario de los reactivos en base a la empresa Vadequímica de productos químicos es:

H₂O₂ [87]

Peróxido de hidrógeno (H₂O₂) – 30% - 25L

Ref. 16035T-00/C01

H₂SO₄ [88]

Ácido sulfúrico (H₂SO₄) - 40% - 25L

Ref. 15350T-00/B02

Concentración: 40% en peso

Fe(NO₃)₃ · 9 H₂O [89]

Peso Molecular: 404 g/mol

pH aproximado: 1.3




El Nitrato Férrico es un sólido cristalino, sin olor, de color violeta, verde o blanco grisáceo pálidos soluble en agua. Se emplea para colorear textiles, en curtumbre y como inhibidor de la corrosión.


HLS

El precio del extracto se ha determinado en base a otro proyecto en el que también se ha realizado una extracción similar a la de este estudio. El precio que se ha utilizado como referencia se ha estimado en un proyecto anterior en el que se hace el proceso de extracción del mismo extracto tratado en este estudio, pero que además cuenta con un proceso de purificación mediante membranas. Por esta razón, se han revisado los cálculos para adecuarlos a las necesidades de este estudio. Se ha aplicado una reducción del coste porque en el presente trabajo no se lleva a cabo un proceso de purificación, lo cual encarecería bastante el proceso. De esta manera, según los valores calculados y teniendo en cuenta que el proceso se ha simplificado por la no utilización de membranas, se estima un precio de extracto concentrado de 30 €/kg. [74]

A continuación, se muestra una tabla con los reactivos necesarios y el precio correspondiente a cada uno de ellos. [87, 88, 89, 74].

Tabla 30. Productos químicos y su correspondiente coste por lote

Nombre	Imagen	Precio (€/cant)	Cantidad	Precio total (€)
H ₂ O ₂		1.8 €/L	11.88 L	21.38
H ₂ SO ₄		1.04 €/L	928 µL	9.65·10 ⁻⁴
Fe(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O		22.5 €/kg	0.362 kg	8.15

HLS		30 €/kg	60 g	1.8
-----	---	---------	------	-----

A la vista de los resultados, el coste del ácido sulfúrico es despreciable frente al del resto de los productos químicos, por lo que no se tendrá en cuenta. De esta manera, el gasto total en productos químicos por lote (10 m³) es de 31.33 €, lo que equivale a **3.13 €/m³**.

5.4. Costes de operación

Los costes o gastos de operación se calculan mediante la siguiente ecuación:

$$GO = GP + 0.02 \cdot GA + GE + GPQ$$

Donde:

GP = Gastos en personal

GA = Gastos de amortización

GE = Gastos energéticos

GPQ = Gastos de los productos químicos

Luego, sustituyendo los valores obtenidos para cada uno de estos gastos, se tiene:

$$GO = 0.97 + 0.02 \cdot 0.18 + 0.024 + 3.13 = 4.13 \text{ €/m}^3$$

Se obtiene un gasto de operación de **4.13 €/m³**. Teniendo en cuenta que al año se tratan 10080 m³, este coste equivale a 41630.4 €/año.

5.5. Costes totales

Los costes o gastos totales de tratamiento corresponden a la suma de los gastos de operación y los gastos de inversión.

$$GT = GO + GI = 4.13 + 0.18 = 4.31 \text{ €/m}^3$$

El resultado es de **4.31 €/m³** o, lo que es lo mismo, 43444.8 €/año

6. Conclusiones

Con la realización de este trabajo final de grado se ha conseguido alcanzar el objetivo general planteado. Se ha comprobado que el proceso foto-Fenton para la degradación de contaminantes presentes en aguas residuales procedentes de depuradoras puede realizarse a pH cercanos a la neutralidad.

El objetivo anterior se ha conseguido dando valor añadido a residuos orgánicos, adicionando al proceso foto-Fenton sustancias tipo húmicas extraídas del bagazo de uva como agentes complejantes del hierro, colaborando así a la consecución de una economía circular mediante la revalorización de residuos. Con esto, se ha podido evaluar la efectividad de las HLS procedentes del extracto como agentes complejantes del hierro, con lo que se ha alcanzado uno de los objetivos específicos propuestos.

Por otra parte, los ensayos se han realizado a diferentes condiciones de pH, [HLS] y $[H_2O_2]$ con el fin de optimizar los experimentos utilizando como herramienta las matrices Doehler, consiguiendo así adquirir un conocimiento más amplio sobre el uso de estas matrices que era otro de los objetivos específicos planteados. Con esto se ha comprobado que, al aumentar la cantidad de peróxido de hidrógeno, la eficacia en la degradación tiende a aumentar, siendo la concentración óptima el doble de la estequiométrica, ya que con esta se consigue eliminar un 78% de contaminantes presentes en el agua. En cuanto al pH, cuanto más ácido, el proceso tiende a ser más eficiente, pero el valor de pH óptimo de 5 es demasiado extremo para trabajar con él en una aplicación real. Finalmente, es preferible trabajar con bajas concentraciones de HLS, en torno a 4 o 6 mg/L, porque a partir de cierta cantidad empeora el proceso de degradación, lo cual se puede deber a que mayores cantidades de extracto provocan competencia entre contaminantes y materia orgánica por los radicales.

En relación con lo anterior, se han elegido unas condiciones óptimas para llevar a cabo el proceso foto-Fenton de degradación de contaminantes a gran escala, alcanzando así otro de los objetivos específicos propuestos en este trabajo. Teniendo en cuenta que en la zona óptima descrita anteriormente no es conveniente trabajar a gran escala por el pH extremadamente ácido, se ha escogido otra zona que también permite trabajar con buenos resultados. Se han mantenido las condiciones óptimas de concentración de peróxido y de concentración de HLS, pero con un pH de 6, menos ácido que el óptimo de 5.

Finalmente, se ha conseguido llevar el proceso a gran escala con un reactor RPR operando con las condiciones del experimento 13, es decir, con un pH= 6, $[H_2O_2]= 2$ veces la estequiométrica y $[HLS]=6$ mg/L, y se han estimado los costes del proceso. Respecto al estudio económico, el tratamiento se puede llevar a cabo afrontando unos costes de 4.31 €/m³, que equivalen a 43444.8 €/año teniendo en cuenta que se tratan 10080 m³ de agua al año. En comparación con otras plantas de tratamiento foto-Fenton solar que utilizan reactores como los CPC, el diseño elaborado en este TFG con reactores RPR conlleva menores costos de inversión, por lo que se considera una muy buena alternativa para la depuración a gran escala de aguas procedentes de EDAR. Además, el montaje del proceso es interesante desde el punto de vista medioambiental y de economía circular ya que permite eliminar contaminantes de preocupación emergente revalorizando un residuo de la industria agrícola como es el bagazo de uva.

Para finalizar, cabe destacar la clara relación existente entre el ODS 6 y el propósito de este TFG, ya que ambos se centran en el agua limpia y saneamiento. Concretamente, lo que se pretende

en ambos casos es fomentar medidas como la reutilización de aguas residuales tratadas para abordar la escasez del agua en el mundo. En este sentido, la reutilización de aguas para riego indirectamente afecta a otros objetivos de desarrollo sostenible como es el ODS 12, centrado en garantizar modalidades de consumo y producción sostenible y el ODS 2: Poner fin al hambre, lograr la seguridad alimentaria y la mejora de la nutrición y promover la agricultura sostenible. La agricultura y el sector alimentario son esenciales para erradicar el hambre y la pobreza, sin embargo, la tierra y el agua de océanos y ríos están siendo degradadas y sufren los efectos de la sobreexplotación. Por tanto, es crucial reformar el sistema agrario y alimentario a nivel global para asegurar que todas las personas que padecen hambre puedan tener acceso a los alimentos. Por otra parte, también se puede establecer una relación con el ODS 14: Conservar y utilizar de forma sostenible los océanos, los mares y los recursos marinos para el desarrollo sostenible. Los mares y océanos no solo son una fuente de vida, sino también fundamentales para el comercio y el transporte. Sin embargo, en la actualidad, la contaminación y la acidificación están provocando cambios en los ecosistemas. Para proteger los mares y océanos, es crucial implementar una regulación efectiva que controle la sobrepesca y la contaminación. Además, en relación con el ODS 9, es importante señalar que la innovación es fundamental para que exista una industria más productiva y menos contaminante. Finalmente, cabe destacar el ODS 3: Garantizar una vida sana y promover el bienestar para todos en todas las edades. Este objetivo es fundamental, ya que garantizar y promover la salud y el bienestar es esencial para alcanzar el resto de los ODS. Para cumplir con este objetivo, es necesario impulsar iniciativas que erradiquen ciertas enfermedades, financiar los sistemas de salud, aumentar el acceso a los servicios médicos y mejorar el saneamiento produciendo agua limpia o reutilizable en el ambiente aplicando procesos como el foto-Fenton estudiado en este trabajo final de grado.

7. Bibliografía

- [1] Fernandez, C., Calancha, F., Otero, S.F., Esteve, J. (2018). La gestión del agua en España. Análisis y retos del ciclo urbano del agua. Inf. téc. PricewaterhouseCoopers Asesores de Negocios, S.L. doi: [gestion-agua](#)
- [2] Shiklomanov, I., Rodda, J. (2003). World wáter resources at the beginnin of the Twenty-First Century.
- [3] PNUMA, E. (2007). Perspectivas del medio ambiente mundial: GEO 4 medio ambiente para el desarrollo. Nairobi
- [4] Página oficial de las Naciones Unidas: [undp.org/es](#)
- [5] Sciscenko, I.M. (2021). Emerging Photochemical Processes Involving Iron for Wastewater Treatment. Universitat Politècnica de València, Valencia (Spain). doi: [10251/177357](#)
- [6] Sala-Garrido, R., Molinos-Senante, M., Fuentes Pascual, R., Hernández-Sancho, F. (2020). Reutilización de agua: estado actual y perspectivas
- [7] Schweitzer, Linda y James Noblet (2018). “Water contamination and pollution”. Green chemistry. Elsevier.
- [8] Arques, A., Amat, A.M., González, M.C., Mártire, D.O. (2009). Procesos químicos y fotoquímicos ambientalmente benignos para la degradación de efluentes acuosos industriales, Vol·I
- [9] [Directiva 76/464/CEE del Consejo, de 4 de mayo de 1976, relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad](#)
- [10] Bueno, J., Sastre, H. y. (1997). Contaminación e Ingeniería Ambiental: Vol III, Contaminación de las Aguas.
- [11] Orozco, C., Pérez, A. (2004). Contaminación ambiental: una visión desde la química.
- [12] Degrémont, Albert (1979). Manual técnico del agua.
- [13] A. Rodríguez, P. Letón, R. Rosal, M. Dorado, S. Villar, J. M. Sanz. (2006). CITME. Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. Madrid, España. Elecé Industria Gráfica.
- [14] Troconis, Alejandra (2010). Tratamiento de Aguas Residuales. Belzona Inc.
- [15] R.S. Ramalho (2003). Tratamiento de aguas residuales. Editorial Reverté.
- [16] Bernabeu, A., Vercher, R. F., Santos-Juanes, L., Simón, P. J., Lardín, C., Martínez, M. A., et al. (2011). Solar photocatalysis as a tertiary treatment to remove emerging pollutants from wastewater treatment plant effluents. Catalysis Today. doi: [10.1016/j.cattod.2010.09.025](#)
- [17] Maletz, S., Floehr, T., Beier, S., Klümper, C., Brouwer, A., Behnisch, P., et al. (2013). In vitro characterization of the effectiveness of enhanced sewage treatment processes to eliminate endocrine activity of hospital effluents. Water Research.

- [18] Gadipelly, C., Pérez-González, A., Yadav, G. D., Ortiz, I., Ibáñez, R., Rathod, V. K., et al. (2014). Pharmaceutical Industry Wastewater: Review of the Technologies for Water Treatment and Reuse. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. doi: [10.1021/ie501210j](https://doi.org/10.1021/ie501210j)
- [19] Murray, K. E., Thomas, S. M., Bodour, A. A. (2010). Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment. *Environmental Pollution*. doi: [10.1016/j.envpol.2010.08.009](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.08.009)
- [20] N. de la Cruz González. “Estudio de la contaminación de contaminantes emergentes en aguas mediante Procesos de Oxidación Avanzados”. 2013. Tesis doctoral. Universidad de Barcelona.
- [21] Miriam Janet Gil, Adriana María Soto, Jorge Iván Usma, Omar Darío Gutiérrez (2012). Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos.
- [22] K.Chen, J.L.Zhou. (2014). Occurrence and behavior of antibiotics in water and sediments from the Huangpu River, Shanghai, China. Volume 95.
- [23] Rodriguez-Mozaz, S., Chamorro, S., Marti, E., Huerta, B., Gros, M., Sánchez-Melsió, A., et al. (2015). Occurrence of antibiotics and antibiotic resistance genes in hospital and urban wastewaters and their impact on the receiving river. *Water Research*. doi: [10.1016/j.watres.2014.11.021](https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.11.021)
- [24] Ferro, G., Guarino, F., Castiglione, S., Rizzo, L. (2016). Antibiotic resistance spread potential in urban wastewater effluents disinfected by UV/H₂O₂ process. *Science of the Total Environment*. doi: [10.1016/j.scitotenv.2016.04.047](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.047)
- [25] Gramatica, P., Cassani, S., Sangion, A. (2016). Aquatic ecotoxicity of personal care products: QSAR models and ranking for prioritization and safer alternatives’ design. *Green Chemistry*.
- [26] Zhang, J., Zhang, J., Liu, R., Gan, J., Liu, J., Liu, W. (2016). Endocrine-disrupting effects of pesticides through interference with human glucocorticoid receptor. *Environmental Science & Technology*. doi: [10.1021/acs.est.5b03731](https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03731)
- [27] Köck-Schulmeyer, M., Villagrasa, M., López de Alda, M., Céspedes-Sánchez, R., Ventura, F., Barceló, D. (2013). Occurrence and behavior of pesticides in wastewater treatment plants and their environmental impact. *Science of the Total Environment*. doi: [10.1016/j.scitotenv.2013.04.010](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.010)
- [28] Costa, L.G., Giordano, G. (2007). Developmental neurotoxicity of polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants. *Neurotoxicology*. doi: [10.1016/j.neuro.2007.08.007](https://doi.org/10.1016/j.neuro.2007.08.007)
- [29] Xiang, N., Chen, L., Meng, X.-Z., Li, Y.-L., Liu, Z., Wu, B., et al. (2014). Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and dechlorane plus (DP) in a conventional wastewater treatment plant (WWTP) in Shanghai: seasonal variations and potential sources. *Science of the Total Environment*.
- [30] <https://www.immedicohospitalario.es/noticia/43836/la-exposicion-a-retardantes-de-llama-de-esteres-organofosforados-en.html>
- [31] James-Todd, T. M., Chiu, Y.-H., Zota, A. R. (2016). Racial/ethnic disparities in environmental endocrine disrupting chemicals and women’s reproductive health outcomes: epidemiological examples across the life course. *Current Epidemiology Reports*.

- [32] Ferreira, S., dos Santos, W., Quintella, C., Neto, B., Bosque-Sendra, J. M. (2004). Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry – review. *Science Direct*.
- [33] García, E., Fernández, I., Fuentes, A. Determinación de polifenoles totales por el método de Folin-Ciocalteu. *Universitat Politècnica de València, Valencia (Spain)*.
- [34] Scheurer, M., Brauch, H.-J., Lange, F. T. (2009). Analysis and occurrence of seven artificial sweeteners in German waste water and surface water and in soil aquifer treatment (SAT). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*.
- [35] Buerge, I. J., Buser, H.-R., Kahle, M., Müller, M. D., Poiger, T. (2009). Ubiquitous occurrence of the artificial sweetener acesulfame in the aquatic environment: an ideal chemical marker of domestic wastewater in groundwater. *Environmental Science & Technology*.
- [36] Brillas, E., Sirés, I., Oturan, M. A. (2009). Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chemical Reviews*. doi: [10.1021/cr900136g](https://doi.org/10.1021/cr900136g)
- [37] Esplugas, S., Giménez, J., Contreras, S., Pascual, E., Rodríguez, M. (2002). Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*. doi: [10.1016/S0043-1354\(01\)00301-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00301-3).
- [38] Prieto-Rodríguez, L., Spasiano, D., Oller, I., Fernandez-Calderero, I., Agüera, A., Malato, S. (2013). Solar photo-Fenton optimization for the treatment of MWTP effluents containing emerging contaminants. *Catalysis Today*. doi: [10.1016/j.cattod.2013.01.002](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.01.002)
- [39] Li, H., Liu, J., Qian, J., Li, Q., Yang, J. (2014). Preparation of bi-doped TiO₂ nanoparticles and their visible light photocatalytic performance. *Chinese Journal of Catalysis*. doi: [cjccatal.com/EN/abstract/abstract21387](https://doi.org/cjccatal.com/EN/abstract/abstract21387)
- [40] Miranda-García, N., Suárez, S., Sánchez, B., Coronado, J. M., Malato, S., Maldonado, M. I. (2011). Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO₂ in a solar pilot plant. *Applied Catalysis B: Environmental*. doi: [10.1016/j.apcatb.2011.01.030](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.01.030).
- [41] Kovacic, M., Salaeh, S., Kusic, H., Suligoj, A., Kete, M., Fanetti, M., et al. (2016). Solar-driven photocatalytic treatment of diclofenac using immobilized TiO₂-based zeolite composites. *Environmental Science and Pollution Research*. doi: [researchgate.net/publication/303780625](https://doi.org/researchgate.net/publication/303780625)
- [42] Wang, C.-Y., Zhang, X., Song, X.-N., Wang, W.-K., Yu, H.-Q. (2016). Novel Bi₁₂O₁₅Cl₆ photocatalyst for the degradation of bisphenol A under visible-light irradiation. *ACS Applied Materials & Interfaces*.
- [43] Xiao, J., Xie, Y., Cao, H., Nawaz, F., Zhang, S., Wang, Y. (2016). Disparate roles of doped metal ions in promoting surface oxidation of TiO₂ photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*.
- [44] Asignatura 4^º Ingeniería Química: Aplicaciones industriales de los procesos fotoquímicos. Profesor: Antonio Arques Sanz.
- [45] Joseph, C. G., Li Puma, G., Bono, A., Krishnaiah, D. (2009). Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: a short review. *Ultrasonics Sonochemistry*. doi: [10.1016/j.ultsonch.2009.02.002](https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.02.002).

- [46] Rayaroth, Manoj P, Usha K Aravind y Charuvila T Aravindakumar (2017). "Ultrasound based AOP for emerging pollutants: from degradation to mechanism". Environmental Science and Pollution Research.
- [47] Rodríguez, A., Letón, P., Rosal, R., Dorado, M., Villar, S., Sanz, J.M. (2006). Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. Confederación Empresarial de Madrid-CEOE.
- [48] Miralles-Cuevas, S., Oller, I., Agüera, A., Llorca, M., Sanchez, J.A., Malato, S. (2016). Combination of nanofiltration and ozonation for the remediation of real municipal wastewater effluents: acute and chronic toxicity assessment. Journal of Hazardous Materials.
- [49] Vallés, I.; Santos-Juanes, L.; Amat, A.M.; Moreno-Andrés, J.; Arques, A. (2021). Effect of Salinity on UVA-Vis Light Driven Photo-Fenton Process at Acidic and Circumneutral pH. Water. doi: [10498/24991/2021_367](https://doi.org/10.4988/24991/2021_367)
- [50] Sandy, M., Butler, A. (2009). Microbial iron acquisition: Marine and terrestrial siderophores. Chem. Rev.
- [51] Clarizia, L., Russo, D., Di Somma, I., Marotta, R., Andreozzi, R. 2017. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: a review. App. Catal. B: Environ.
- [52] Fenton, H.J.H. 1894. LXXIII. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. J. Chem. Soc. Trans.
- [53] Haber, F. & Weiss, J. 1934. The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts. Proceedings of the Royal Society A.
- [54] García, J. C. (2014). Procesos Fenton y Foto-Fenton para el tratamiento de aguas residuales de laboratorio microbiológico empleando Fe₂O₃ soportado en nanotubos de carbono. Tesis. Pontificia Universidad Javeriana.
- [55] Gernjak, W., Fuerhacker, M., Fernández-Ibañez, P., Blanco, J., Malato, S. (2006). Solar photo-Fenton treatment—Process parameters and process control. Appl. Catal-B-Environm.
- [56] Santos-Juanes, L., Amat, A.M., Arques, A. (2017). Strategies to drive Photo-Fenton process at Mild Conditions for the Removal of Xenobiotics from Aqueous Systems. Current Organic Chemistry. doi: <https://dx.doi.org/10.2174/1385272821666170102150337>
- [57] Årstøl, E.; Hohmann-Marriott, M.F. (2019). Cyanobacterial siderophores—Physiology, structure, biosynthesis, and applications. Mar. Drugs, 17.
- [58] Gledhill, M.; Buck, K.N. (2012). The organic complexation of iron in the marine environment: A review. Front. Microbiol, 3.
- [59] Avdeef, A.; Sofen, S.R.; Bregante, T.L.; Raymond, K.N., (1978). Coordination chemistry of microbial iron transport compounds. 9.1 Stability constants for catechol models of enterobactin. J. Am. Chem. Soc. 100.
- [60] García-Negueroles, P.; García-Ballesteros, S.; Amat, A.M.; Laurenti, E.; Arques, A.; Santos-Juanes, L., (2019). Unveiling the dependence between hydroxyl radical generation and performance of fenton systems with complexed iron. ACS Omega, 4.
- [61] Huang, X.; Peng, Y.; Xu, J.; Wu, F.; Mailhot, G., (2021). Iron(III)-induced photooxidation of arsenite in the presence of carboxylic acids and phenols as model compounds of natural organic matter. Chemosphere, 263.

- [62] Whitby, H.; Planquette, H.; Cassar, N.; Bucciarelli, E.; Osburn, C.L.; Janssen, D.J.; Cullen, J.T.; González, A.G.; Völker, C.; Sarthou, G., (2020). A call for refining the role of humic-like substances in the oceanic iron cycle. *Sci. Rep.* 10.
- [63] García-Ballesteros, S.; Grimalt, J.; Berto, S.; Minella, M.; Laurenti, E.; Vicente, R.; López-Pérez, M.F.; Amat, A.M.; Bianco Prevot, A.; Arques, A., (2018). New route for valorization of oil mill wastes: Isolation of humic-like substances to be employed in solar-driven processes for pollutants removal. *ACS Omega*, 3. doi: [10.1021/acsomega.8b01816](https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01816)
- [64] Ateia, M., Ran, J., Fujii, M., Yoshimura, Y. 2017. The relationship between molecular composition and fluorescence properties of humic substances. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 14.
- [65] Thurman E.M., 1985. *Organic geochemistry of natural waters*. Dr W. Junk Publishers, Dordrecht, Holanda.
- [66] MacCarthy, P. 2001. *The principles of humic substances: An introduction to the first principle*. E. A. Ghabbour y G. Davies. The Royal Society of Chemistry, Gateshead.
- [67] Caram, B., García-Ballesteros, S., Santos-Juanes, L., Arques, A., Garcia Einschlag, F. S. (2018). Humic like substances for the treatment of scarcely soluble pollutants by mild photo-Fenton process. *Chemosphere*, 198, 139-146. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.074>
- [68] Tonelli, D., Seeber, R., Ciavatta, C., & Gessa, C. (1997). Extraction of humic acids from a natural matrix by alkaline pyrophosphate. Evaluation of the molecular weight of fractions obtained by ultrafiltration. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 359. doi: [10.1007/s002160050631](https://doi.org/10.1007/s002160050631)
- [69] Saar, R. A., Weber, J. H. (1982). Fulvic acid: modifier of metal-ion chemistry. *Environmental science & technology*.
- [70] Rice, J.A. (2001). *Humin*. Soil Science.
- [71] Gualda-Alonso, E., Pichel, N., Soriano-Molina, P., Olivares-Ligero, E., Cadena-Aponte, F.X., Agüera, A., Sánchez, J.A., Casas, J.L. (2023). Continuous solar photo-Fenton for wastewater reclamation in operational environment at demonstration scale. *Journal of Hazardous Materials*. doi: [science/article/pii/S0304389423013845](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.03.045)
- [72] Peralta, R., Cabrera, A., Soriano, P., Sánchez, J.A., Li, G. (2021). Computational fluid dynamics (CFD) modeling of removal of contaminants of emerging concern in solar photo-Fenton raceway pond reactors. *Chemical Engineering Journal*. doi: [science/article/abs/pii/S1385894720335166](https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128516)
- [73] Gualda-Alonso, E., Soriano-Molina, P., Casas, J.L., García, J.L., Plaza-Bolaños, P., Agüera, A., Sánchez, J.A. (2022). Large-scale raceway pond reactor for CEC removal from municipal WWTP effluents by solar photo-Fenton. *Applied Catalysis B: Environmental*. doi: [science/article/pii/S0926337322008499?via%3Dihub#bib8](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.309263)
- [74] Jaume, R. G. (s.f.). Obtención de sustancias tipo húmicas a partir de residuos sólidos de la industria del aceite de oliva.
- [75] Sánchez, J.A., Arzate, S., Soriano-Molina, P., García, J.L., Casas, J.L., Plaza-Bolaños, P. (2020). Neutral or acidic pH for the removal of contaminants of emerging concern in wastewater by solar photo-Fenton? A techno-economic assessment of continuous raceway pond reactors. *Science of The Total Environment*. doi: [science/article/pii/S0048969720332010?via%3Dihub](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141810)

- [76] https://www.auxilab.es/controles/ObtenerPDF.ashx?f=%5c00%5c03%5ceb%5ckx_F_BOMB_ASCENTRIFUGA_I.pdf
- [77] <https://www.comecta.es/model/152>
- [78] https://www.bombasveneto.com/archivos/catalogo_pdf/Catalogo_2015/BombasVeneto_Dosificacion_2015.pdf
- [79] <https://www.corefluid.es/product/bomba-dosificadora-electromagnetica-seko-tekna-aks600nhp0000-25-8-lts-h-20-bar-230-v/>
- [80] [Soplador de vórtice Industrial de 200w, bomba de aire de alta presión, bomba de vacío centrífuga, ventilador de succión de vórtice, aireador de estanque de peces de acuicultura \(aliexpress.com\)](#)
- [81] <https://tiendahidroserver.es/deposito-vertical-fondo-plano/215-depositos-para-agua-potable-10000-litros.html>
- [82] https://www.zetatrades.com/contenedor-deposito-1000-litros-palet-plastico?VID=16037&gad_source=1&gclid=Cj0KCQjw0_WyBhDMARIsAL1Vz8uydXW8YGrDjCkXcOpixVSBE5Q2GcW6LCC66o7dkjXY7ribkfh0rccaAvqYEALw_wcB
- [83] Impuestos sobre la Sociedad, Boletín Oficial del Estado. Real Decreto BOE-A-2014-12328. <https://www.boe.es/buscar/pdf/2014/BOE-A-2014-12328-consolidado.pdf>
- [84] <https://boe.es/boe/dias/2024/03/23/pdfs/BOE-A-2024-5871.pdf>
- [85] Boletín Oficial del Estado, con resolución el 23 de Octubre de 2023, de la Secretaría de Estado de Función Pública, por la que se establece, a efectos de cómputos de plazos, el calendario de días inhábiles en el ámbito de la Administración General del Estado para el año 2024. <https://www.boe.es/boe/dias/2023/10/27/pdfs/BOE-A-2023-22014.pdf>
- [86] <https://www.endesa.com/es/luz-y-gas/luz>
- [87] https://www.vadequimica.com/agua-oxigenada-5-litros.html?c2c_concentraciones=35-1000l-ibc
- [88] https://www.vadequimica.com/acido-sulfurico-25-litros.html?c2c_concentraciones=40-25l
- [89] <https://www.tiendasmr1866.com/product/hierro-nitrato-iii-9-hidrato-qp-1-k/>
- [90] Santos-Juanes, L. MEMORIA DE ACTIVIDADES REALIZADAS Y RESULTADOS OBTENIDOS (INFORME DE PROGRESO Y SEGUIMIENTO). AGROALNEXT/2022/041.
- [91] Sciscenko, I., Arques, A., Micó, P., Mora, M., García-Ballesteros, S. (2022). Emerging applications of EEM-PARAFAC for water treatment: a concise review. Chemical Engineering Journal Advances. doi: [science/article/pii/S2666821122000473?via%3Dihub](https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.100047)

8. Planos

En este apartado se incluyen los planos de la planta de tratamiento foto-Fenton diseñada en este trabajo final de grado.

En el primero de ellos se plasma el diseño de la planta industrial, con todos y cada uno de los elementos y equipos necesarios para llevar a cabo el proceso foto-Fenton a gran escala.

Respecto al segundo plano, contiene las tres vistas más significativas del reactor RPR utilizado: el alzado, la plana, y el perfil izquierdo. Además, en ellas se indican las cotas (referidas a metros) necesarias para el correcto dimensionamiento del reactor. Como se puede comprobar, el reactor mide 4 metros de ancho que, según la escala 1:200 utilizada, se corresponden con $4/200 = 0.02$ m en el plano o, lo que es lo mismo, 2 cm.

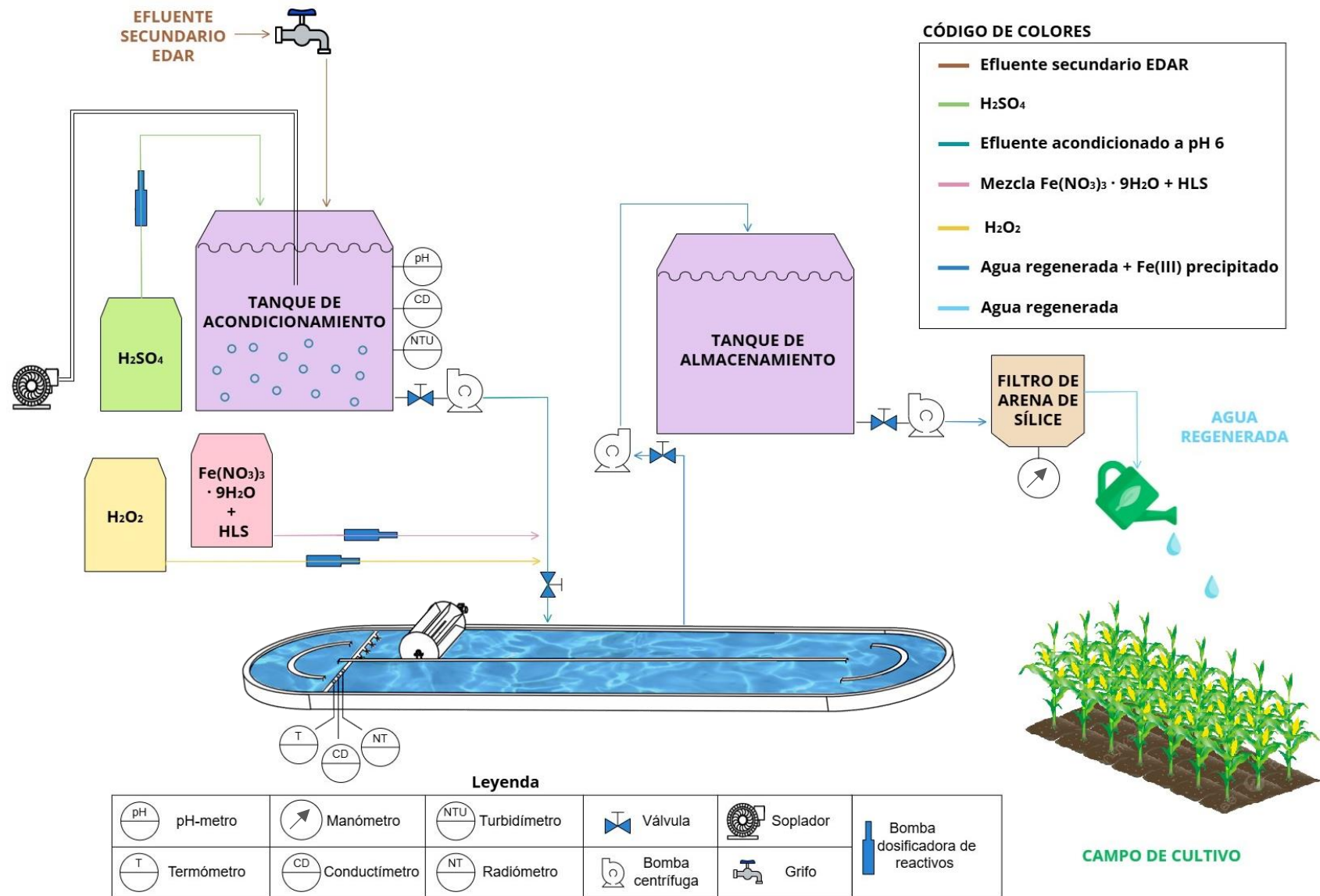
Por otra parte, se observa que el reactor tiene una profundidad de 0.16 m. En este TFG se ha trabajado y se han hecho los cálculos suponiendo una profundidad del líquido o paso óptico de 10 cm, que se corresponde con un volumen de 10 m^3 ya que la superficie del reactor es de 100 m^2 . Pero la altura del reactor conviene que sea un poco más elevada, y por ello se ha hecho de 16 cm, para evitar que, por efectos de turbulencia y movimiento del agua o por oscilaciones generadas por el agitador, el líquido sobrepase el límite del reactor y salga al exterior.

8.1. Plano 1: Diagrama de flujo de la planta industrial

El diagrama de flujo de la planta industrial es un medio muy útil para describir el diseño del proceso completo, ya que cuenta con todo el equipamiento necesario para llevar a cabo el proceso foto-Fenton a gran escala.

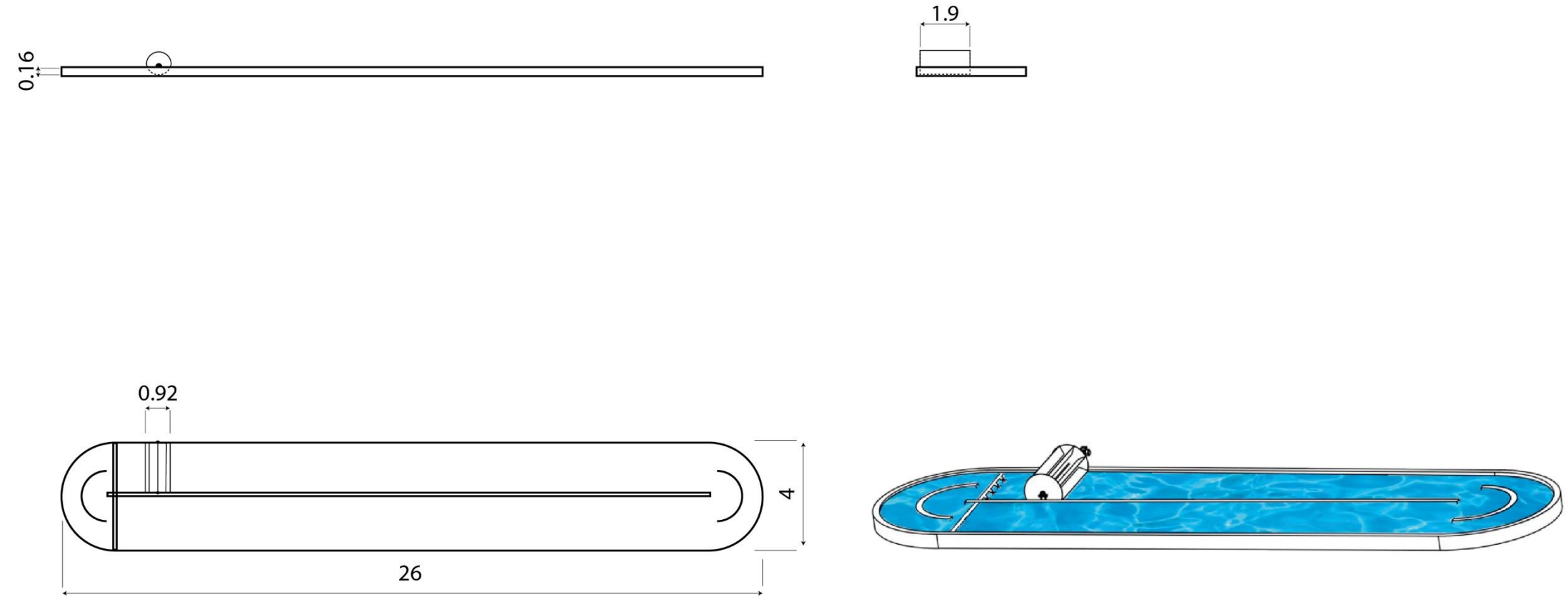
Como se puede observar a continuación, la planta solar foto-Fenton está provista de un **tanque de acondicionamiento** en el que se dosifica la cantidad necesaria de H_2SO_4 para ajustar alrededor de 6 el pH del **agua** proveniente del tratamiento secundario de la EDAR. La mezcla dentro del tanque de acondicionamiento se realiza mediante un **soplador** y el efluente pretratado se bombea continuamente hasta el interior del **reactor RPR**. Tanto el H_2O_2 como la **fuerza de hierro** se dosifican en la misma tubería de entrada al RPR que el efluente secundario. El efluente tratado se almacena en un segundo tanque denominado **tanque de almacenamiento**. Finalmente, se observa el **filtro de arena de sílice**, donde se filtra el agua almacenada antes de ser reutilizada, reteniéndose el hierro precipitado. Tras esto, el **agua regenerada** ya se encuentra en las condiciones apropiadas para ser reutilizada como agua de riego de un **campo de cultivo**.


Por otra parte, como se indica en el plano, la planta está equipada con elementos de control como son sondas de conductividad, temperatura y pH, así como turbidímetros y un radiómetro UVA global conectado a un sistema de control y adquisición de datos (SCADA). Con todo esto, estas variables permiten comprobar la calidad del agua antes y después del tratamiento.



TRABAJO FINAL DE GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA	UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA CAMPUS D'ALCOI	Proyecto: Optimización del uso de extractos de bagazo de uva como complejantes para procesos tipo Fenton a pHs suaves	Plano: Diagrama de flujo	Fecha: Junio 2024	Nº Plano: 1
			Autora: Mónica Pérez Bernabeu		

8.2. Plano 2: Vistas del reactor RPR



TRABAJO FINAL DE GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA	 UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA CAMPUS D'ALCOI	Proyecto: Optimización del uso de extractos de bagazo de uva como complejantes para procesos tipo Fenton a pHs suaves	Plano: Vistas del reactor RPR	Fecha: Junio 2024	Escala: 1 : 200	Nº Plano: 2
			Autora: Mónica Pérez Bernabeu			