



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Politécnica Superior de Alcoy

Optimización de la profundidad de un reactor fotoquímico solar para tratar aguas de riego

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería Química

AUTOR/A: Silvestre Botella, Jordi

Tutor/a: Arques Sanz, Antonio

Cotutor/a: Micó Tormos, Pau

Cotutor/a: Mora Carbonell, Margarita

Director/a Experimental: Vallés Ferrer, Ivan

CURSO ACADÉMICO: 2023/2024

Resumen

El objetivo de este proyecto es el diseño de un reactor solar para el tratamiento de aguas residuales utilizando el proceso foto-Fenton, el cual se encarga de la oxidación de los contaminantes gracias a la formación del radical hidroxilo. Para optimizar este reactor se hizo un estudio exhaustivo del efecto que tenían la profundidad del reactor, la concentración de hierro y la relación molar de catecol en la eliminación de los contaminantes. Para alcanzar este objetivo se ha seguido un enfoque que incluye diferentes etapas.

Al principio del proyecto se comentan todos los conceptos teóricos y antecedentes necesarios para la realización del proyecto, una vez se tenían claro los objetivos se pasaba a la parte experimental. En esta parte experimental se llevó a cabo un estudio estadístico utilizando matrices *Doehlert* para examinar el efecto de las tres variables operacionales. Este análisis se realizó mediante una serie de experimentos en los que se aplicaba el proceso foto-Fenton, utilizando radiación de simulador solar, sobre disoluciones que contenían seis contaminantes CECs. Además, también se analizó el efecto de los valores del VRPA en la eliminación de los contaminantes.

Una vez se conocía el resultado de todos los experimentos y el efecto de las variables operacionales y los valores del VRPA, se pasó al diseño del reactor. Los resultados mostraron que la única variable que no afectaba a la degradación de los contaminantes era la profundidad del reactor, y es por esta razón por la que se escogió la profundidad más grande para conseguir de esta manera tratar mayores volúmenes. Para este diseño se buscó optimizar las tres variables con el fin de conseguir el mayor porcentaje de eliminación. Una vez se había diseñado el reactor se siguió con el escalado del mismo, donde se consiguió escalar un reactor solar de tipo *raceway* con un volumen de 7,5 m³.

Palabras clave: aguas residuales, riego, Doehlert, solar, foto-Fenton, fotones

Resum

L'objectiu d'este projecte és el disseny d'un reactor solar per al tractament d'aigües residuals utilitzant el procés foto-Fenton, el qual s'encarrega de l'oxidació dels contaminants gràcies a la formació del radical hidroxil. Per a optimitzar este reactor es va fer un estudi exhaustiu de l'efecte que tenien la profunditat del reactor, la concentració de ferro i la relació molar de catecol en l'eliminació dels contaminants. Per a aconseguir este objectiu s'ha seguit un enfocament que inclou diferents etapes.

Al principi del projecte es comenten tots els conceptes teòrics i antecedents necessaris per a la realització del projecte, una vegada es tenien clar els objectius es passava a la part experimental. En esta part experimental es va dur a terme un estudi estadístic utilitzant matrius Doehlert per a examinar l'efecte de les tres variables operacionals. Esta anàlisi es va realitzar mitjançant una sèrie d'experiments en els quals s'aplicava el procés foto-Fenton, utilitzant radiació de simulador solar, sobre dissolucions que contenien sis contaminants CECs. A més, també s'analitza l'efecte dels valors del VRPA en l'eliminació dels contaminants.

Una vegada es coneixia el resultat de tots els experiments i l'efecte de les variables operacions i els valors del VRPA, es va passar al disseny del reactor. Els resultats van mostrar que l'única variable que no afectava la degradació dels contaminants era la profunditat del reactor, i és per esta raó per la qual es va triar la profunditat més gran per a aconseguir d'esta manera tractar majors volums. Per a este disseny es busque optimitzar les tres variables amb la finalitat d'aconseguir el major percentatge d'eliminació. Una vegada s'havia dissenyat el reactor es va seguir a l'escalat d'este, on es va aconseguir escalar un reactor solar de tipus *raceway* amb un volum de 7,5 m³.

Paraules clau: aigües residuals, Doehlert, reg, solar, fotoFenton, fotons

Abstract

The objective of this project is the design of a solar reactor for wastewater treatment using the photo-Fenton process, which oxidises pollutants through the formation of the hydroxyl radical. To optimise this reactor, an exhaustive study was made of the effect of reactor depth, iron concentration and catechol molar ratio on pollutant removal. In order to achieve this objective, an approach involving different stages was followed.

At the beginning of the project, all the theoretical concepts and background necessary to carry out the project were discussed, and once the objectives were clear, the experimental part was started. In this experimental part, a statistical study was carried out using Doehlert matrices to examine the effect of the three operational variables. This analysis was carried out by means of a series of experiments in which the photo-Fenton process was applied, using solar simulator radiation, on solutions containing six CECs pollutants. In addition, the effect of the VRPA values on the removal of the pollutants was also analysed.

Once the results of all the experiments and the effect of the operating variables and the VRPA values were known, the design of the reactor was carried out. The results showed that the only variable that did not affect the degradation of the pollutants was the depth of the reactor, and it is for this reason that the largest depth was chosen in order to treat larger volumes. For this design, the three variables were optimised in order to achieve the highest percentage of elimination. Once the reactor had been designed, the next step was to scale up the reactor, where a *raceway* type solar reactor with a volume of 7.5 m³ was scaled up.

Key words: waste water, irrigation, Doehlert, solar, photo-Fenton, photons

Contenido

Resumen.....	1
Resum	2
Abstract	3
Abreviaturas	6
1. Introducción.....	11
1.1. Contaminación del agua.....	11
1.1.1. Tratamientos convencionales aguas residuales.....	12
1.2. Contaminantes de preocupación emergente (CECs).....	16
1.2.1. Productos farmacéuticos y de cuidado personal (PhACs).....	16
1.2.2. Disruptores endocrinos	18
1.2.3. Retardantes de llama.....	18
1.2.4. Pesticidas	18
1.2.5. Edulcorantes artificiales	18
1.2.6. Contaminantes parte experimental	19
1.3. Procesos de tratamientos contra CECs.....	21
1.3.1. Procesos químicos de oxidación avanzada.....	22
1.3.2. Procesos fotocatalíticos de oxidación avanzada	23
1.3.3. Procesos fotoquímicos de oxidación avanzada.....	24
1.3.4. Reactores fotoquímicos.....	26
2. Objetivos	28
3. Procedimiento experimental.....	29
3.1. Reactivos.....	29
3.2. Reactores.....	32
3.2.1. Simulador solar.....	32
3.2.2. Reactor solar.....	33
3.3. Reacciones.....	33
3.3.1. Proceso Foto-Fenton	33
3.3.2. Determinación de la concentración de hierro.....	36
3.3.3. Determinación de la concentración de peróxido	37
3.4. Análisis.....	37
3.4.1. Equipo de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).....	37
3.4.2. Espectrofotómetro	40
3.5. Tratamiento de datos	40
3.5.1. Cálculo de la tasa volumétrica de absorción de fotones (VRPA).....	40

3.5.2.	Tratamiento estadístico de datos.....	41
4.	Resultados.....	44
4.1.	Matriz Doehlert	44
4.2.	Espectros disolución	45
4.3.	Espectro lámpara.....	51
4.4.	Medidas reactor	51
4.5.	Proceso foto-Fenton.....	51
4.5.1.	Tiempo de retención	51
4.5.2.	Evolución contaminantes	52
4.5.3.	Evolución del pH.....	58
4.5.4.	Evolución concentración de Fe.....	59
4.5.5.	Evolución concentración de H ₂ O ₂	60
4.5.6.	Valores VRPA	61
4.5.7.	Superficie de respuesta matriz Doehlert.....	61
5.	Diseño del reactor.....	67
5.1.	Escalado reactor	67
5.2.	Escalado productos químicos	69
5.3.	Descripción del proceso	70
6.	Estudio económico.....	71
6.1.	Presupuesto inversión (Obra civil).....	71
6.2.	Costes fijos.....	74
6.2.1.	Gastos en personal	74
6.3.	Costes variables.....	75
6.3.1.	Gastos en productos químicos	75
6.3.2.	Gastos energéticos	75
6.3.3.	Gastos en montaje y mantenimiento.....	76
6.4.	Costes de operación	76
6.5.	Costes totales	76
7.	Conclusiones	77
8.	Anexos.....	78
8.1.	Normativa.....	78
8.2.	Planos	81
8.2.1.	Plano vistas reactor <i>raceway</i>	81
8.2.2.	Diagrama de flujo sistema.....	82
9.	Referencias.....	83

Abreviaturas

EDAR: estación depuradora de aguas residuales

CECs: *contaminants of emerging concern*

DBO: demanda biológica de oxígeno

PhACs: *pharmaceutically active compounds in surface waters*

AMOX: amoxicilina

ACF: cacetominofén

AMP: acetamiprid

Ac. CFB: ácido clofíbrico

CAF: cafeína

CMC: carbamazepina

CAT: catecol

RPR: *raceway pond reactor*

CPC: colector parabólico compuesto

VRPA: *volumetric rate of photon absorption*

PPCPs: *pharmaceuticals and personal care products*

EDCs: *endocrine-disrupting chemicals*

Índice de figuras

Figura 1: Recursos renovables de agua dulce por persona en 2019 ^[38]	11
Figura 2: Etapas comunes en el tratamiento del agua residual ^[6]	13
Figura 3: Número de productos farmacéuticos en países detectados en aguas superficiales, aguas profundas, agua corriente y/o agua potable del país en el año 2016 ^[10]	17
Figura 4: Estructura química amoxicilina	19
Figura 5: Estructura química acetaminofén	19
Figura 6: Estructura química acetamiprid	20
Figura 7: Estructura química Ácido clofíbrico.....	20
Figura 8: Estructura química cafeína.....	20
Figura 9: Estructura química carbamazepina.....	21
Figura 10: Ejemplo de reactor CPC ^[32]	27
Figura 11: Ejemplo de reactor RPR ^[34]	27
Figura 12: Estructura de amoxicilina (A), acetaminofeno (B), acetamiprid (C), ácido clofíbrico (D), cafeína (E) y carbamazepina (F)	29
Figura 13: Reactivos químicos: amoxicilina (A), acetaminofeno (B), acetamiprid (C), ácido clofíbrico (D), cafeína (E) y carbamazepina (F).....	30
Figura 14: Balanza analítica.....	30
Figura 15: Dispensador agua destilada	31
Figura 16: Estructura nitrato de hierro (III) nonahidratado	31
Figura 17: Reactivo nitrato de hierro (III) nonahidratado.....	31
Figura 18: Estructura catecol	32
Figura 19: Reactivo de catecol	32
Figura 20: Estructura peróxido de hidrógeno	32
Figura 21: Reactivo de peróxido de hidrógeno	32
Figura 22: Simulador Solar	33
Figura 23: Reactor solar a escala laboratorio.....	33
Figura 24: Medidor de pH	36
Figura 25: Agitador magnético.....	36
Figura 26: HPLC utilizado en el proyecto.....	38
Figura 27: Espectrofotómetro	40
Figura 28: Esquema del diseño Doehlert	41
Figura 29: Espectro de absorción de la disolución del experimento 1 del proceso foto-Fenton	45
Figura 30: Espectro de absorción de la disolución del experimento 2 del proceso foto-Fenton	46
Figura 31: Espectro de absorción de la disolución del experimento 3 del proceso foto-Fenton	46
Figura 32: Espectro de absorción de la disolución del experimento 3 del proceso foto-Fenton	46
Figura 33: Espectro de absorción de la disolución del experimento 5 del proceso foto-Fenton	47
Figura 34: Espectro de absorción de la disolución del experimento 6 del proceso foto-Fenton	47
Figura 35: Espectro de absorción de la disolución del experimento 7 del proceso foto-Fenton	47
Figura 36: Espectro de absorción de la disolución del experimento 8 del proceso foto-Fenton	48
Figura 37: Espectro de absorción de la disolución del experimento 9 del proceso foto-Fenton	48
Figura 38: Espectro de absorción de la disolución del experimento 10 del proceso foto-Fenton	48
Figura 39: Espectro de absorción de la disolución del experimento 11 del proceso foto-Fenton	49
Figura 40: Espectro de absorción de la disolución del experimento 12 del proceso foto-Fenton	49
Figura 41: Espectro de absorción de la disolución del experimento 13 del proceso foto-Fenton	49
Figura 42: Espectro de absorción de la disolución del experimento 14 del proceso foto-Fenton	50
Figura 43: Espectro de absorción de la disolución del experimento 15 del proceso foto-Fenton	50

Figura 44: Espectro de la lámpara del simulador solar	51
Figura 45: Cromatograma HPLC de la mezcla contaminantes con una concentración de 5 mg/L	52
Figura 46: Porcentaje de eliminación de los seis contaminantes en el experimento 1 del proceso foto-Fenton. Concentración inicial de contaminantes 5 mg/L.....	53
Figura 47: Porcentaje de eliminación de los seis contaminantes en el experimento 2 del proceso foto-Fenton. Concentración inicial de contaminantes 5 mg/L.....	53
Figura 48: Porcentaje de eliminación de los seis contaminantes en el experimento 3 del proceso foto-Fenton. Concentración inicial de contaminantes 5 mg/L.....	53
Figura 49: Porcentaje de eliminación de los seis contaminantes en el experimento 4 del proceso foto-Fenton. Concentración inicial de contaminantes 5 mg/L.....	54
Figura 50: Porcentaje de eliminación de los seis contaminantes en el experimento 5 del proceso foto-Fenton. Concentración inicial de contaminantes 5 mg/L.....	54
Figura 51: Porcentaje de eliminación de los seis contaminantes en el experimento 6 del proceso foto-Fenton. Concentración inicial de contaminantes 5 mg/L.....	54
Figura 52: Porcentaje de eliminación de los seis contaminantes en el experimento 7 del proceso foto-Fenton. Concentración inicial de contaminantes 5 mg/L.....	55
Figura 53: Porcentaje de eliminación de los seis contaminantes en el experimento 8 del proceso foto-Fenton. Concentración inicial de contaminantes 5 mg/L.....	55
Figura 54: Porcentaje de eliminación de los seis contaminantes en el experimento 9 del proceso foto-Fenton. Concentración inicial de contaminantes 5 mg/L.....	55
Figura 55: Porcentaje de eliminación de los seis contaminantes en el experimento 10 del proceso foto-Fenton. Concentración inicial de contaminantes 5 mg/L.....	56
Figura 56: Porcentaje de eliminación de los seis contaminantes en el experimento 11 del proceso foto-Fenton. Concentración inicial de contaminantes 5 mg/L.....	56
Figura 57: Porcentaje de eliminación de los seis contaminantes en el experimento 12 del proceso foto-Fenton. Concentración inicial de contaminantes 5 mg/L.....	56
Figura 58: Porcentaje de eliminación de los seis contaminantes en el experimento 13 del proceso foto-Fenton. Concentración inicial de contaminantes 5 mg/L.....	57
Figura 59: Porcentaje de eliminación de los seis contaminantes en el experimento 14 del proceso foto-Fenton. Concentración inicial de contaminantes 5 mg/L.....	57
Figura 60: Porcentaje de eliminación de los seis contaminantes en el experimento 15 del proceso foto-Fenton. Concentración inicial de contaminantes 5 mg/L.....	57
Figura 61: Diagrama de Pareto estandarizado para las 3 variables experimentales sobre la eliminación de los contaminantes a los 5 minutos	62
Figura 62: Diagrama de Pareto estandarizado para las 2 variables experimentales para la eliminación de los contaminantes a los 5 minutos	63
Figura 63: Gráfica de efectos principales de la variable B y la variable C para la eliminación de los contaminantes a los 5 minutos	63
Figura 64: Contornos de la superficie de respuesta para las variables experimentales B y C para el % de eliminación de contaminantes a los 5 minutos. Volumen de la muestra= 250 mL	64
Figura 65: Diagrama de Pareto estandarizado para las 3 variables experimentales para la tasa de absorción de fotones de las muestras	64
Figura 66: Superficie de respuesta estimada Superficie de respuesta para las variables experimentales A y C para el VRPA (W). Relación molar de catecol=2.....	65
Figura 67: Gráfica de efectos principales de la variable C para el VRPA.....	65
Figura 68: Correlación entre el porcentaje de eliminación de los contaminantes a los 5 minutos y los valores del VRPA	66
Figura 69: Prototipo de reactor raceway pond reactor para el proyecto ^[38]	71

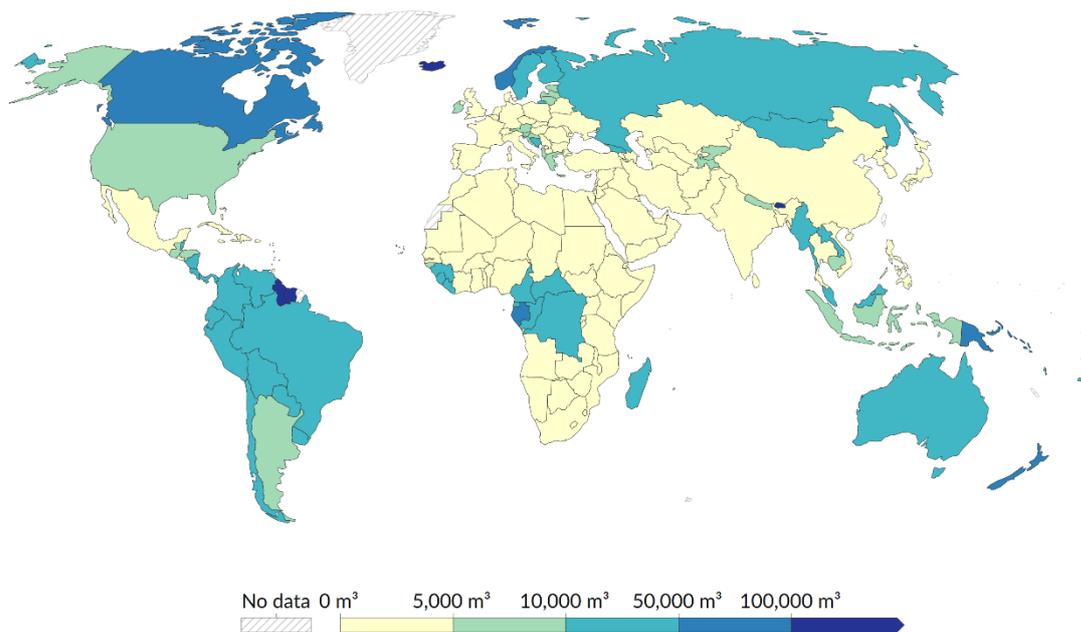
Figura 70: Bomba centrífuga.....	72
Figura 71: Bomba dosificadora de catecol y hierro.....	72
Figura 72: Bomba dosificadora de peróxido	72
Figura 73: Tanque de acondicionamiento.....	73

Índice de tablas

Tabla 1: Parámetros de caracterización del agua	13
Tabla 2: Resumen de los valores de las variables experimentales	35
Tabla 3: Tabla resumen de los valores de las variables experimentales de los experimentos previos para averiguar el tiempo de residencia.	38
Tabla 4: Tabla resumen de los valores reales de los experimentos previos realizados para averiguar el tiempo de residencia.	39
Tabla 5: Gradiente de eluyentes empleando en el HPLC.....	40
Tabla 6: Valores codificados de la matriz Doehlert para tres variables.....	42
Tabla 7: Valores codificados y experimentales de los experimentos del proceso foto-Fenton	44
Tabla 8: Cantidades reales para los experimentos del proceso foto-Fenton	45
Tabla 9: Altura del volumen de mezcla en el reactor	51
Tabla 10: Medidas reactor simulado.....	51
Tabla 11: Tiempo de retención contaminantes	52
Tabla 12: Tabla resumen del porcentaje de eliminación de los contaminantes.....	58
Tabla 13: Evolución del ph en el proceso foto-Fenton	59
Tabla 14: Evolución de la concentración de hierro en el proceso foto-Fenton	60
Tabla 15: Evolución de la concentración de peróxido en el proceso foto-Fenton	60
Tabla 16: Valores VRPA de los distintos experimentos en el proceso foto-Fenton.....	61
Tabla 17: Condiciones experimentales del reactor simulado a escala de laboratorio	67
Tabla 18: Características reactor escalado.....	68
Tabla 19: Características técnicas del reactor utilizado para el escalado	69
Tabla 20: Reactivos necesarios para tratar un lote.....	70
Tabla 21: Lista de precios inversión inicial	73
Tabla 22: Lista de precios trabajadores	75
Tabla 23: Tabla resumen de los gastos en productos químicos.....	75
Tabla 24: Tabla resumen de los gastos energéticos.....	75

1. Introducción

El agua es un recurso fundamental y es esencial para la vida en la Tierra. No solo es fundamental para la supervivencia del ser humano, sino que también desempeña un papel irremplazable en el mantenimiento de los ecosistemas y el desarrollo económico. Desde el agua potable que consumimos, el riego agrícola y los numerosos usos industriales, por lo que el agua es un recurso vital para las sociedades modernas. De toda el agua que se encuentra en la tierra un 97% es salada y solo un 3% es agua dulce, además dentro de esta agua dulce el 77% se encuentra en los glaciares y el 23% restante es el agua continental la cual se divide en un 97% en las aguas subterráneas y en un 3% en las aguas superficiales. Pese a que un tercio de la población utiliza las aguas subterráneas la principal fuente utilizada por los seres humanos son las aguas superficiales. ^[1]



Data source: Food and Agriculture Organization of the United Nations (via World Bank) OurWorldInData.org/water-use-stress | CC BY

Figura 1: Recursos renovables de agua dulce por persona en 2019^[38].

Para superar la creciente escasez de agua a nivel mundial debida a las actividades humanas, es crucial considerar las aguas residuales domésticas como un recurso hídrico prometedor en lugar de tratarlas simplemente como desechos. Es por esta razón que se requiere más investigación sobre este tema para poder abordar esta escasez. La opción más utilizada son las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR), donde después el agua es reutilizada en distintas industrias. El principal problema de esta agua reutilizada es que contienen Contaminantes de Preocupación Emergente (CECs) y muy pocas plantas depuradoras cuentan con la tecnología necesaria para su eliminación. En cambio, existen una serie de procesos de oxidación avanzada que se presentan como una de las mejores soluciones para eliminar los CECs y desinfectar el agua.

1.1. Contaminación del agua

Desde que el ser humano dejó de ser nómada se empezó a producir una alteración del medio ambiente, viéndose incrementada sobre todo a partir de la revolución industrial del siglo XVIII y la cual perdura hasta el día de hoy, donde debido al modelo de sociedad actual el ser humano tiene que hacer frente a diversos problemas ambientales, uno de ellos la contaminación del agua. ^[2]

Según la Ley de Aguas (Ley N° 29,1985) se describe la contaminación del agua como “la acción y el efecto de introducir materias o formas de energía, o introducir condiciones en el agua que, de modo directo o indirecto,

impliquen una alteración perjudicial de su calidad en relación con los usos posteriores, con la salud humana, o con los ecosistemas acuáticos o terrestres directamente asociados a los acuáticos; causen daños a los bienes, y deterioren o dificulten el disfrute y los usos del medio ambiente”.[3]

La contaminación del agua es un problema a nivel mundial, el cual aumenta con el crecimiento demográfico debido a la gran demanda por parte tanto de la población como de las industrias generando de esta manera cada vez más residuos. La contaminación de las aguas naturales puede tener dos orígenes distintos, de manera natural o de manera antropogénica. La contaminación por parte de las fuentes naturales es debida a procesos o fenómenos naturales causados por el medio ambiente, en cambio la contaminación antropogénica es toda aquella contaminación que proviene de cualquier actividad humana, siendo esta la contaminación con mayor preocupación.

La categorización de los contaminantes presentes en el agua puede hacerse de diversas maneras, debido a que el número posibles de agentes contaminantes es extremadamente alto. Una de estas calificaciones, considera la naturaleza física, química o biológica de los agentes y es la siguiente [4]:

- Agente físico: como el calor
- Compuestos químicos inorgánicos: dentro de este grupo se encuentran las sales, los ácidos y bases, los elementos tóxicos (metales y no metales), elementos radiactivos, gases y las especies minerales no disueltas
- Compuestos químicos orgánicos: en este caso se encuentran los hidratos de carbono, aminoácidos, proteínas, aceites y grasas, hidrocarburos, jabones y detergentes, pesticidas y policlobifenilos,
- Bionutrientes: aquí se encuentran los compuestos nitrogenados y los fosforados
- Microorganismos: bacterias, virus, hongos y algas.

Además, es posible examinar la calidad del agua clasificándolos según la naturaleza de la propiedad o componente que se evalúa. Dependiendo del parámetro que caracterice el agua el tratamiento de la misma será diferente. Dentro de esta clasificación tenemos parámetros de carácter físico, químico, radiactivo, microbiológico y tóxico. La toxicidad hace referencia al perjuicio que puede producir en los seres vivos la presencia de determinados contaminantes en el agua, esta propiedad está determinada por la concentración del contaminante y la duración de la exposición del organismo al mismo. Es por esta razón que este parámetro cuenta con una regulación especial en las legislaciones de vertidos, España forma parte de los 87 estados que conformaron el Convenio de Londres, un convenio realizado en 1996 sobre la prevención de la contaminación del medio marino por vertimiento de desechos y otras materias [5].

1.1.1. Tratamientos convencionales aguas residuales

Todas las aguas residuales tienen que ser tratadas tanto para proteger la salud pública como para preservar el medio ambiente, pero antes de tratarlas es importante saber la composición de la misma. Esto se conoce como caracterización del agua que nos permite saber que elementos químicos y biológicos están presentes y así diseñar una planta depuradora apropiada al agua que se está produciendo. Los parámetros de caracterización de agua residuales son los siguientes [4]:

Parámetros físicos	Parámetros químicos	Otros parámetros
Temperatura	pH	Sustancias químicas especiales
Color	Materia orgánica	Organismos patógenos
Olor	Nitrógeno	Toxicidad
Turbidez	Fósforo	

Sólidos		
Conductividad		

Tabla 1: Parámetros de caracterización del agua

El proceso de tratamiento de las aguas residuales urbanas se realiza en una estación depuradora de aguas residuales (EDAR), este proceso cuenta con varias etapas con el objetivo de reducir o eliminar los contaminantes presentes en las aguas residuales. Primero se realiza un pretratamiento donde ocurre el desbaste y el desarenado junto con el desengrasado, el objetivo de esta primera etapa es eliminar objetos y contaminantes sólidos de gran tamaño, de partículas abrasivas (gravas y arenas) y de grasas. A continuación, ocurre el tratamiento primario donde se produce la eliminación mediante medios físicos de sólidos suspendidos sedimentables y de la materia orgánica que los acompaña, además también se emplean reactivos químicos para preparar el agua para el tratamiento biológico secundario. En el tratamiento biológico se consigue eliminar la materia orgánica biodegradable, eliminar los sólidos suspendidos no retenidos anteriormente y eliminar los nutrientes.

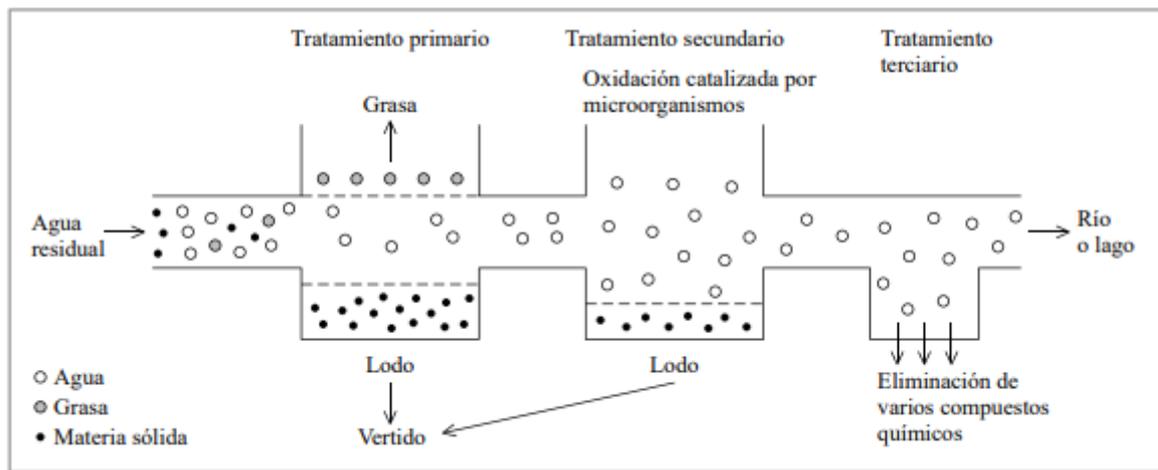


Figura 2: Etapas comunes en el tratamiento del agua residual [6].

En la mayoría de las EDAR la última etapa del tratamiento del agua residual es el secundario o biológico, sin embargo, con la escasez de agua, la necesidad de reutilización de aguas residuales, las exigencias legales cada vez más estrictas y la mayor conciencia de la población por cuidar el medio ambiente hace que algunos municipios y cada vez más opten por un tratamiento terciario. Este tratamiento se encarga de eliminar sustancias específicas del agua consiguiendo de esta manera un agua con más calidad, dependiendo las sustancias que se quieran eliminar y el posterior uso que se le quiera dar se seguirán distintos tratamientos [6]. La necesidad de eliminar sustancias no deseadas del agua se justifica por su potencial dañino para la salud humana, la flora y la fauna. Para abordar esta problemática, existen varios procesos disponibles, cada uno dirigido a eliminar contaminantes de manera específica. A continuación, se ofrecerá un resumen de estos procesos, junto con sus principales ejemplos.

1.1.1.1. Sólidos en suspensión y materia orgánica biodegradable (DBO)

La presencia de estos sólidos se debe a los fangos no eliminados en las cubas de sedimentación secundaria y son los mayores responsables de la DBO residual del agua. Los métodos que se utilizan para reducir tanto los sólidos como el DBO consisten en la adición de un agente coagulante, como sulfato de aluminio o cloruro férrico, al agua que se está tratando. Estos agentes coagulantes generan cargas eléctricas opuestas en las

partículas suspendidas y coloidales presentes en el agua, lo que provoca su aglutinación y formación de flóculos más grandes y pesados. Los métodos más utilizados son la coagulación, la filtración terciaria y las lagunas de afino. Estos flóculos pueden luego ser eliminados más fácilmente mediante procesos de sedimentación o filtración ^[7].

1.1.1.2. *Compuestos orgánicos disueltos no biodegradables (refractarios)*

En el tratamiento secundario o biológico hay veces que nos encontramos con vertidos que contienen determinados compuestos orgánicos que confieren a estos efluentes un carácter refractario en lo relativo a su tratamiento biológico. La presencia de estos compuestos orgánicos en el agua residual puede ser tóxica según su concentración, estos contaminantes incluyen sustancias como hidrocarburos aromáticos polinucleados (PAH), compuestos fenólicos, hidrocarburos halogenados (AOX), BTEX, pesticidas, etc. Los métodos más empleados son:

- **Adsorción sobre carbón activo:** la eliminación de los contaminantes corresponde a un proceso de adsorción física y reversible si se aplica suficiente energía. La característica principal de este sólido es su gran superficie específica, que es de alrededor de 1400 m³/g. A las concentraciones típicas del orden de las ppm a las que suelen encontrarse los contaminantes orgánicos en el agua, cada gramo de carbón activo puede absorber una cantidad significativa de contaminantes orgánicos. Este puede absorber unas pocas unidades porcentuales de su propia masa en contaminantes como el cloroformo y los dicloroetenos. Además, puede absorber masas mucho mayores de otros contaminantes más persistentes y peligrosos como el tricloroetileno (TCE), el tetracloroetileno (PCE) y diversos pesticidas como el dieldrín, el heptacloro y el dicloro-difenil-tricloroetano (DDT) ^[8].
- **Oxidación química:** también se utiliza la oxidación para eliminar estos compuestos orgánicos a través de su oxidación. Esta oxidación se puede producir de varias maneras, utilizando peróxido, ozono o tratamientos de oxidación avanzada los cuales serán de utilidad para este trabajo académico ^[7].

1.1.1.3. *Bionutrientes (compuestos de nitrógeno y fósforo) disueltos*

El fenómeno de la eutrofización ocurre cuando hay un exceso de nutrientes orgánicos, principalmente nitrógeno y fósforo en un ecosistema acuático, produciendo una proliferación descontrolada de algas fitoplanctónicas y provocando efectos adversos en las masas de agua afectadas. Esta proliferación produce la opacidad del agua, obstaculizando la penetración de la luz solar, lo que impide la fotosíntesis de la vegetación y conllevando a su muerte y descomposición. Esta descomposición reduce el oxígeno para la fauna además de que puede fomentar la aparición de algas tóxicas y microorganismos dañinos para el ecosistema. Es por todas estas razones que desde hace unos años se han invertido en la creación de plantas de tratamiento de aguas residuales que sean capaces de eliminar estos nutrientes orgánicos para que de esta manera no alcancen los afluentes y lleguen a cualquier ecosistema acuático. Este tratamiento cuenta con 2 métodos distintos ^[7]:

- **Métodos químicos:** para eliminar el nitrógeno se disocia el ion amonio mediante un medio básico, consiguiendo amoniaco molecular gaseoso el cual se elimina por *stripping* con aire en torres de contacto. En cambio, la eliminación del fósforo se realiza por precipitación de los fosfatos que forman sales insolubles, las cuales se tratan posteriormente con floculación y decantación.
- **Métodos biológicos:** para eliminar nitrógeno hay que tener en cuenta que en las aguas residuales tratadas hay una baja proporción de nitrógeno que se convierte en ion nitrato. Este ion nitrato

contribuye de igual manera a la eutrofización, una estrategia efectiva para la eliminación del nitrógeno en las aguas residuales es la combinación de procesos biológicos de nitrificación y desnitrificación. En la nitrificación se requieren reactores biológicos con altos tiempos de retención y aireación prolongada, en este proceso las bacterias autótrofas involucradas oxidan el amonio a nitrito y luego a nitratos. La desnitrificación en cambio se realiza en condiciones anóxicas, en esta el nitrato es el sustrato que actúa como fuente de energía, este proceso se puede llevar a cabo tanto por bacterias heterótrofas como autótrofas. En este proceso se consigue la reducción de nitratos hasta nitrógeno gas.

Por otra parte, para la eliminación del fósforo se cuenta con dos procesos posibles, pero el objetivo de ambos es desarrollar unas bacterias capaces de eliminar el fósforo, conocidas como organismos PolyP, que acumulan fósforo en forma de polifosfatos en cantidades mucho mayores que las utilizadas en procesos convencionales. Uno de los procesos se conoce como “Phoredox modificado o A²O” que produce la eliminación conjunta de carbono, nitrógeno y fósforo del agua residual. Se compone de un reactor anaerobio en el cual se libera fósforo por las bacterias PolyP, le sigue un reactor anóxico donde se producirá la desnitrificación y una asimilación de fósforo por las bacterias y para acabar el proceso un reactor aerobio donde tiene lugar la nitrificación y la asimilación del fósforo por las bacterias PolyP, formando unos fangos fosfatados y un agua sobrenadante desfosfatada y nitrificada. Finalmente, esta agua pasa por un decantador para separar los fangos. El otro proceso es conocido como “Phoredox” el cual se caracteriza por introducir en una planta convencional de fangos activos un reactor anaerobio previo al reactor aerobio, para este proceso la nitrificación se debe reducir para que la concentración de nitratos en el reactor anaerobio sea lo más baja posible favoreciendo de esta manera el proceso de eliminación del fósforo en el reactor anaerobio.

1.1.1.4. Sales disueltas

Ningún proceso del tratamiento de aguas residuales realizados en las EDAR va dirigido específicamente a la eliminación de sales minerales en disolución, por lo que la concentración de estas en las aguas suele ser alta. Cuando esta agua va a ser reutilizada como agua de riego o para el consumo humano este tratamiento terciario se hace necesario para controlar problemas de salinidad toxicidad o dureza. Los iones más comunes que se mantienen en las aguas residuales después de los tratamientos primarios y secundarios incluyen: Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, HCO₃⁻, Cl⁻, y SO₄²⁻, junto con una amplia gama de otras especies iónicas, incluyendo metales pesados.

En aguas residuales urbanas los procesos más utilizados para la reducción de estas sales son los procesos de membrana, la microfiltración y la ultrafiltración permiten la separación mecánica de sólidos suspendidos o disueltos mediante un tamiz la principal diferencia entre ambos procesos es el tamaño de la membrana. En la ósmosis inversa se utiliza también una membrana semipermeable la cual funciona mediante la aplicación de una presión que supera la diferencia de presión osmótica entre dos disoluciones. La electrodiálisis sin embargo utiliza un campo eléctrico aplicado a través de una serie de membranas selectivas de iones, las cuales consiguen obtener un agua exenta de sales ^[7].

1.1.1.5. Desinfección

Pese a que se realiza previamente un tratamiento biológico para controlar los microorganismos patógenos, es importante realizar una desinfección final si el efluente final aún contiene un contenido notable de gérmenes patógenos y sobre todo en los casos de reutilización de aguas residuales. Pese a que el cloro haya sido el componente más utilizado para desinfectar, existen otros componentes los cuales cada vez son más utilizados y sobre los cuales se muestra un pequeño resumen de ellos a continuación ^[8]:

- Desinfección por irradiación ultravioleta (UVC): se sumergen en el agua las lámparas que emiten la luz ultravioleta capaz tanto de desinfectar como de purificar el agua. La acción germicida de la luz altera el ADN de los microorganismos e impide su replicación, lo que da lugar a la desactivación de las células
- Desinfección por métodos químicos utilizando ozono y dióxido de cloro: tanto el ozono como el dióxido de cloro son agentes oxidantes de microorganismos, pero el principal problema de ambos radica en la posterior formación de productos tóxicos. Cuando el ozono se disuelve en agua libera radicales libres de oxígeno que son los que se encargan de oxidar los microorganismos, de la misma manera funciona el dióxido de cloro, pero con la única diferencia de que este genera muchos menos compuestos orgánicos tóxicos.
- Desinfección por cloración: el agente más utilizado es el ácido hipocloroso (HOCL) el cual mata los microorganismos al atravesar fácilmente las membranas celulares. Además, a nivel molecular también se encarga de desactivar las enzimas esenciales por medio de la oxidación de algunas cadenas laterales.

1.2. Contaminantes de preocupación emergente (CECs)

Como hemos mencionado antes un gran número de contaminantes químicos son vertidos al medio ambiente como consecuencia de las actividades humanas, algunos de ellos son tratados en las EDAR pero solo algunos lo que produce que muchos de los restantes sean liberados y contribuyendo a la contaminación ambiental. Dentro de estos contaminantes que no son tratados ni regulados actualmente en las depuradoras se encuentran los contaminantes de preocupación emergente. Se conoce a un contaminante de preocupación emergente como toda aquella sustancia química por la que existe una creciente preocupación por sus riesgos potenciales para los seres humanos y los ecosistemas, incluida la alteración endocrina y la neurotoxicidad. Gracias al avance que ha experimentado la química analítica en estos últimos años, pueden ser cuantificados en las aguas hasta niveles de concentración muy bajos, no se trata de nuevas sustancias, sino de compuestos que hasta la actualidad no se habían podido determinar.

Pese a que la concentración de la mayoría de ellos es hasta ahora es relativamente baja (ng L^{-1} - $\mu\text{g L}^{-1}$) pueden tener el mismo potencial de exposición que los contaminantes verdaderamente persistentes, es por esta razón que es necesario investigar acerca la distribución ambiental de los mismos, su potencial de bioacumulación, su ecotoxicidad y sobre todo en procesos de tratamiento contra los mismos. Es posible que muchos de estos contaminantes sean regulados en un futuro no muy lejano, se conoce de su existencia desde hace relativamente poco tiempo y es por eso que no sabemos muchos de sus efectos en el ser humano y en los ecosistemas a largo plazo ^[9]. Uno de los problemas de estos contaminantes es que cada año el número de CECs evoluciona continuamente debido a las actividades antropogénicas y las mejoras en las tecnologías analíticas, es por esto que hay diversos grupos en los que se pueden clasificar estos contaminantes, pero los más relevantes serían los productos farmacéuticos y de cuidado personal, los compuestos disruptores endocrinos, los retardantes de llama bromados, los pesticidas y los contaminantes artificiales.

1.2.1. Productos farmacéuticos y de cuidado personal (PhACs)

Los productos farmacéuticos son un grupo diverso de sustancias químicas utilizadas en medicina humana y veterinaria, los cuales tienen unas propiedades fisicoquímicas y biológicas específicas que mejoran calidad de vida de los organismos. Debido a su creciente producción y su consumo global, este grupo se ha convertido en una nueva fuente contaminante para el medio ambiente. Tanto los hogares, los hospitales, las actividades ganaderas y la acuicultura libera productos farmacéuticos a las aguas residuales, los cuales van a los ríos y

después finalmente acaban en el océano. Uno de los rasgos de los productos farmacéuticos es que están diseñados para ser lentamente degradables y resistir la degradación química durante el paso por el cuerpo de los pacientes, es por esta razón que al ser liberados continuamente y ser poco degradables se comportan como compuestos pseudoresistentes.

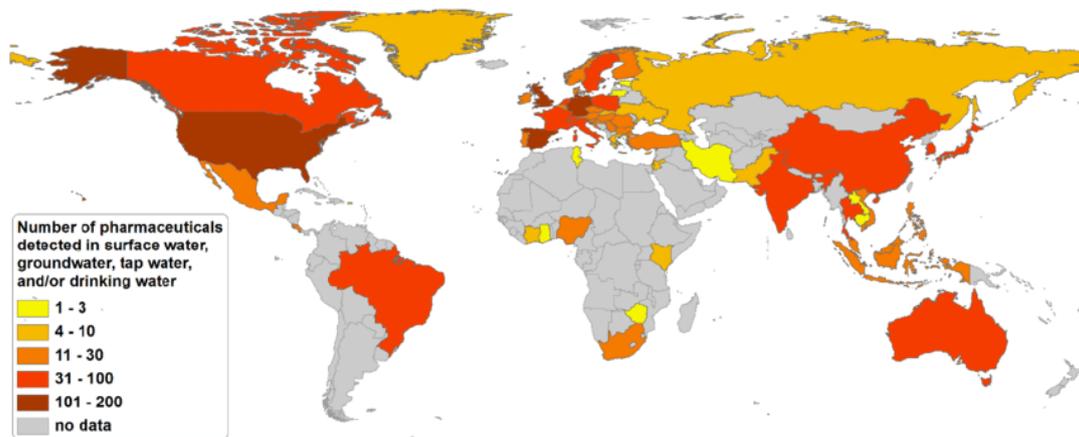


Figura 3: Número de productos farmacéuticos en países detectados en aguas superficiales, aguas profundas, agua corriente y/o agua potable del país en el año 2016 ^[10]

Actualmente la comisión europea cuenta con la Lista de Observación, una lista de vigilancia donde se encuentran posibles contaminantes del agua los cuales deben ser controlados cuidadosamente y estudiados para comprobar tanto su ecotoxicidad como su biodegradabilidad en el medio ambiente ^[11]. Estos productos tienen algunas peculiaridades respecto a los contaminantes convencionales, la primera es por sus efectos biológicos, pese a que las primeras pruebas indicaban que se encontraban en muy pequeña concentración para afectar a los microorganismos, estudios más recientes han indicado que pueden producirse efectos perjudiciales en organismos expuestos a productos farmacéuticos incluso en concentración bajas. La segunda peculiaridad es que los productos farmacéuticos no solo se encuentran en su forma original, sino que también se vierten metabolitos de fármacos que resultan del metabolismo humano/animal lo que hace que sus análisis químicos en las EDAR sean aún más complejos. La tercera característica es que la cantidad y calidad de los numerosos productos farmacéuticos que se compran, usan y desechan, ya que es muy difícil tener un valor de la cantidad mundial de fármacos que son desechados ya que muchas empresas consideran estos datos privados. La cuarta característica es que este grupo es de vital importancia hoy en día, por lo que la prohibición de los mismos no es en ningún caso una opción viable, pero si el estudio de las moléculas que lo forman y su impacto en el medio ambiente.

Los productos de cuidado personal en cambio no tienen ninguna finalidad bioquímica en los organismos, son aquellos productos que, sin tener la consideración legal de cosméticos, biocidas, productos sanitarios o medicamentos, están destinados a ser aplicados sobre la piel, dientes o mucosas del cuerpo humano con la finalidad de higiene o de estética, o para neutralizar o eliminar ectoparásitos. Dentro de este grupo encontramos los dentífricos, los productos de estética, los pediculicidas y los productos de higiene. Este grupo al igual que los fármacos tiene un consumo global diario y su principal problema radica en la capacidad que poseen para bioacumularse debido a la capacidad lipofílicas de muchos, además también preocupa la propensión a causar efectos estrogénicos y endocrinos ^[12].

1.2.2. Disruptores endocrinos

Los compuestos disruptores endocrinos son sustancias químicas naturales o artificiales que pueden imitar, bloquear o interferir con las hormonas del cuerpo, que forman parte del sistema endocrino. Estas sustancias químicas están asociadas a una amplia gama de problemas de salud. Una persona puede estar expuesta a estos disruptores a través de productos de uso cotidiano como alimentos, bebidas, pesticidas o cosméticos ya que estos se pueden encontrar en la alimentación, el aire, la piel y el agua. El problema es que incluso a dosis bajas pueden ser también peligrosas, ya que pueden unirse a los receptores endocrinos del cuerpo humano para activar, bloquear o alterar la síntesis y la degradación normal de hormonas. Esto puede conducir a señales hormonales “falsas”, como la falta de hormonas o señales hormonales anormales que pueden aumentar o inhibir la función endocrina normal ^[13].

1.2.3. Retardantes de llama

Los retardantes de llama son mezclas de productos químicos artificiales que se añaden a una amplia variedad de productos, incluso para su uso industrial y su característica principal es su carácter ignífugo. Estos aditivos tienen una producción anual de alrededor de 200000 toneladas por lo que se utilizan tanto en los plásticos, textiles y equipos eléctricos o electrónicos. A partir del Convenio de Estocolmo muchos países restringieron y prohibiendo algunos tipos de retardantes, sobre todo los retardantes de llama bromados, pero pese a estas restricciones el principal problema de este grupo es su carácter bioacumulativo y que en el agua apenas se diluyen debido a su fuerte hidrofobicidad. Para hacerse una idea de la cantidad de retardantes de llama que acaban vertidos en el mar solo hay que pensar la cantidad de plásticos que contienen estos retardantes y la cantidad de los mismos que acaba en los ecosistemas marinos ^[14].

1.2.4. Pesticidas

Los pesticidas son un grupo de sustancias que se utilizan para prevenir, eliminar, o controlar una plaga o enfermedad de un organismo nocivo o para proteger plantas o productos vegetales durante la producción, el almacenamiento y el transporte. La producción de pesticidas ha experimentado un notable aumento en las últimas décadas, impulsado por la búsqueda de una mayor selectividad y especificidad en una amplia gama de aplicaciones. El uso de plaguicidas sintéticos, en particular los compuestos organoclorados han sido prohibidos o restringidos en muchos países a través del Convenio de Estocolmo en el año 2017 debido a los problemas medioambientales que generaban. Dentro de los pesticidas se clasifican según el organismo que regulen, entre los tipos más utilizados destacan los fungicidas, los insecticidas y los herbicidas. Estos 3 grupos se congregan en uno conocido como los plaguicidas de uso actual (CUPs). Como estos surgieron hace relativamente poco tiempo no se tienen todavía estudios sobre sus efectos en el medio ambiente, a pesar de eso se destaca que dependiendo de la hidrofobicidad de los mismos se acumularán más o menos en la biota, siendo la degradación la única manera de regularlos. Además, también se caracterizan por actuar sobre el sistema nervioso, generando efectos neurotóxicos, y también provocan alteraciones en el sistema endocrino ^[15].

1.2.5. Edulcorantes artificiales

Los edulcorantes artificiales o edulcorantes no nutritivos son sustancias químicas sintetizadas que se utilizan para sustituir la sacarosa y que hoy en día además de para los alimentos y bebidas también se utiliza en formulaciones farmacéuticas, aditivos en la alimentación animal y productos de cuidado personal como la pasta de dientes. El continuo crecimiento en la producción de este grupo es debido a los estilos de vida más saludables, la necesidad de tratar diabetes o tratar la obesidad asociada con una ingesta calórica. Estos

edulcorantes son excretados en forma de heces y orina que finaliza en las aguas residuales donde la mayoría de EDAR apenas tienen equipos para eliminarlos. Uno de los problemas de esta clase de contaminante es que afecta al sistema endocrino de diversos organismos, además de que puede también tener efectos en funciones neurológicas de los organismos expuestos a los mismos, en cambio comparado con el resto de contaminantes tiene una baja capacidad de bioacumulación ^[16].

1.2.6. Contaminantes parte experimental

Para este trabajo se utilizará una mezcla de contaminantes, esta mezcla podría estar presente en cualquier agua residual y es por esa razón que su tratamiento es necesario para evitar los problemas medioambientales mencionados anteriormente. La mezcla está formada por 6 contaminantes de preocupación emergente, los cuales serán: amoxicilina, acetaminofeno, acetamiprid, ácido clofíbrico, cafeína y carbamazepina, los cuales se describirán a continuación.

El principal problema que estos seis contaminantes comparten es el tratamiento convencional que reciben en las plantas depuradoras y la dificultad de las mismas para eliminarlos, lo que conlleva a su vertido en el medio ambiente.

1.2.6.1. Amoxicilina (AMOX)

La amoxicilina es un antibiótico semisintético derivado de la penicilina, es un bactericida por lo que se encarga de tratar un gran número de infecciones producidas por gérmenes. Este antibiótico se utiliza mayormente para tratar la amigdalitis, otitis media aguda, sinusitis, neumonías, infecciones de orina, infecciones de piel e infecciones dentales.^[17] Es un ácido conjugado de la amoxicilina, y es uno de los antibióticos más utilizados a nivel mundial y se introduce en el medio ambiente a través de la excreción metabólica, los procesos de fabricación y los vertidos de las plantas de tratamiento de aguas residuales, donde la mayoría no están diseñadas para eliminar este producto ^[18].



Figura 4: Estructura química amoxicilina

1.2.6.2. Acetaminofén (ACF)

El acetaminofén o mejor conocido como paracetamol, es un fármaco con propiedades analgésicas y antipiréticas, es el analgésico más utilizado a nivel mundial y se utiliza para tratar la fiebre y calmar el dolor leve y moderado ^[19]. Se encuentra entre el grupo de los fenoles, como ocurre con la amoxicilina este producto también es liberado por el cuerpo humano hacia el alcantarillado ^[20].

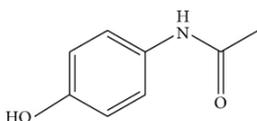


Figura 5: Estructura química acetaminofén

1.2.6.3. Acetamiprid (AMP)

El acetamiprid es un insecticida neonicotinoide que se usa en una variedad de cultivos, particularmente frutas, verduras y té, el cual actúa sobre el sistema nervioso del insecto produciendo su muerte. Este producto es una

carboxamida y su principal problema radica en que contiene una solubilidad muy alta en agua por lo que el desarrollo de tecnologías en las aguas depuradoras para eliminarlo es fundamental ^[21].

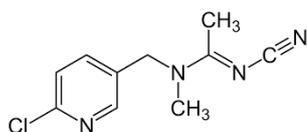


Figura 6: Estructura química acetamiprid

1.2.6.4. Ácido clofíbrico (Ac. CFB)

El ácido clofíbrico es un metabolito del clofibrato y actúa como fármaco reduciendo, fundamentalmente, los niveles de lipoproteínas ricas en triglicéridos y elevando ligeramente los niveles de HDL- colesterol ^[20]. Es un ácido monocarboxílico, al igual que el resto de fármacos presenta una presencia notable en las aguas residuales. El principal problema que presenta es que es un disruptor endocrino por lo que su regulación a través de los tratamientos de aguas residuales también es necesario ^[22].

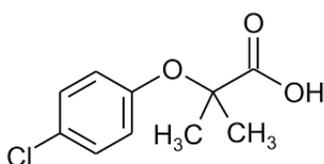


Figura 7: Estructura química
Ácido clofíbrico

1.2.6.5. Cafeína (CAF)

La cafeína es un compuesto químico que pertenece al grupo de las metilxantinas, un grupo de alcaloides estimulantes del sistema nervioso central, se caracteriza por su acción antagonista no selectiva de los receptores de adenosina ^[23]. Esta sustancia en dosis moderadas aumenta el estado de alerta y reduce la somnolencia. La cafeína es utilizada tanto en la industria alimentaria como en la industria farmacéutica y desde hace años que se registran datos sobre su concentración en las aguas residuales, este contaminante incluso en bajas concentraciones puede tener consecuencias negativas tanto para los organismos como para la salud humana ^[24].

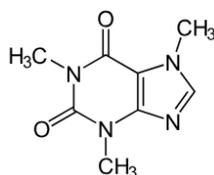


Figura 8: Estructura química cafeína

1.2.6.6. Carbamazepina (CMC)

La carbamazepina es un fármaco anticonvulsivo y analgésico utilizado para controlar las convulsiones y tratar el dolor provocado por la neuralgia del trigémino ^[25]. Es un derivado de la dibenzoazepina y como la mayoría de productos farmacéuticos se excretan sin modificarse a través de la orina y las heces y se introducen directamente en los sistemas de alcantarillado, debido su baja biodegradabilidad esta sustancia puede producir cambios en los organismos que se encuentran presentes en las mismas aguas ^[20].

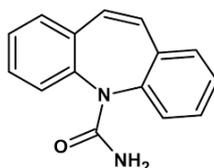


Figura 9: Estructura química carbamazepina

1.3. Procesos de tratamientos contra CECs

Como se ha mencionado anteriormente el tratamiento de este tipo de contaminantes en las plantas de tratamiento de aguas residuales es muy escaso o incluso nulo, ya que muy pocas plantas cuentan con los equipos y las tecnologías necesarias para la eliminación de los mismos. Es por esta razón que es necesario encontrar tratamientos alternativos que consigan su eliminación y de esa manera eviten su posterior vertido al medio ambiente. Dentro de las distintas maneras de tratar las aguas residuales que contienen los CECs se encuentran los procesos de adsorción, las tecnologías de membrana, los procesos biológicos y los procesos de oxidación avanzada.

Los procesos de adsorción son procesos físicos donde se produce la migración de contaminantes de una fase (líquida) a otra (sólida), dentro de este tipo de tratamiento se encuentra la adsorción usando carbón activado, la adsorción utilizando Biochar (carbón vegetal formado a partir de biomasa utilizando pirolisis), la adsorción mediante nanotubos de carbono y la adsorción con minerales arcillosos. Estos procesos de cambio de fase son efectivos, pero son métodos de separación por lo que nunca se produce la eliminación de los contaminantes, el cual es uno de los principales objetivos. Lo mismo ocurre con la tecnología de membranas, otro tipo de proceso de cambio de fase donde las membranas poseen características de filtrado específicas dependiendo del tamaño de poro, hidrofobicidad y la carga superficial entre otras características, determinando el tipo de contaminante que pueden retener. Dentro de las tecnologías de membrana se encuentra la microfiltración, la ultrafiltración, la nanofiltración y la ósmosis tanto directa como inversa.

Los procesos biológicos en cambio si que consiguen eliminar los CECs, los sistemas de lodos activados son los más eficaces y la mayoría de plantas residuales cuentan con este tipo de tratamiento. Pero esta reducción de los contaminantes depende tanto del tipo que sea como de si el proceso es aeróbico o anaeróbico, ya que la presencia de diferentes aceptores de electrones en el medio ambiente afecta a la biodegradabilidad de los contaminantes. Pese a que estos procesos si que se encarguen de eliminar los CECs se encuentran con la dificultad de encontrar metodologías eficientes para analizar, identificar y cuantificar compuestos en matrices complejas [27].

Los procesos que más están siendo estudiados e investigados actualmente son los procesos de oxidación avanzada, estos procesos son alternativas prometedoras a las tecnologías convencionales de tratamientos de aguas debido a su amplia gama de aplicabilidad, alta velocidad y efectividad en la eliminación de muchos de los contaminantes. Estos procesos fisicoquímicos se caracterizan por la generación de radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) y radicales sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$), los cuales son altamente oxidantes, generando una alta degradación de la mayoría de los contaminantes del agua. El radical hidroxilo cuenta con un alto potencial de oxidación que se encuentra entre 1.90-2.70 V, el cual le proporciona la capacidad de reaccionar rápidamente con una variedad de compuestos orgánicos con una constante de velocidad bimolecular en el rango de 10^6 a $10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, descontaminando de manera eficaz el medio ambiente acuático. Estos procesos no solamente dependen del radical hidroxilo ya que hay otros muchos factores que también afectan a la eficiencia de estos procesos, como la intensidad de radiación, la concentración de peróxido inicial, el pH, la concentración de contaminantes a alcanzar, la concentración del catalizador o los efectos de aniones y cationes inorgánicos y la materia orgánica

natural. Los procesos de oxidación avanzada se agrupan en tres grandes grupos los cuales se describirán a continuación, siendo los mismos, los procesos químicos de oxidación avanzada, los procesos fotoquímicos de oxidación avanzada y los procesos fotocatalíticos de oxidación avanzada [27].

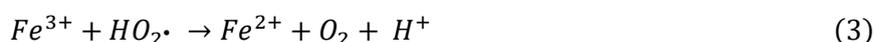
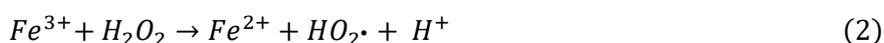
1.3.1. Procesos químicos de oxidación avanzada

Este grupo está formado por:

- **Proceso Fenton:** este proceso se conoce por la combinación del H_2O_2 y el Fe^{2+} , generando el reactivo hidroxilo capaz de la destrucción de una variedad de compuestos orgánicos del agua. La fórmula de la formación de este hidroxilo es la siguiente:

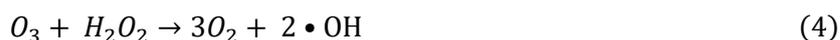


En condiciones ácidas, el proceso de Fenton puede progresar por las propiedades catalíticas del par Fe^{3+}/Fe^{2+} :



El radical $HO_2\bullet$ también es un radical oxidante, pero con un poder de oxidación menor en comparación con el hidroxilo por lo que tiene menos reactividad hacia los compuestos orgánicos. Las ventajas de este proceso incluyen que es una simple y flexible operación, no requiere energía, no requiere equipo especial y además es un procedimiento fácil de manejar. Pero también cuenta con una serie de desventajas como los costes asociados con el almacenamiento y el transporte de H_2O_2 , la acidificación del medio antes de la eliminación de los contaminantes, la neutralización de la solución tratada, la acumulación de hierro el cual necesita una eliminación posterior al tratamiento. Este proceso Fenton se combina con otros métodos como la coagulación, filtración y la biodegradación para conseguir la efectiva eliminación de los contaminantes orgánicos [28]. En algunos casos el proceso también puede utilizar la radiación $h\nu$ para generar los radicales hidroxilos, esto se conoce como proceso foto-Fenton el cual se describirá posteriormente.

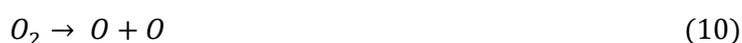
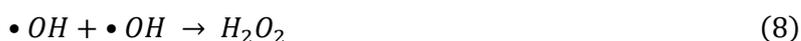
- **Proceso H_2O_2/O_3 :** el emparejamiento de ozono (O_3) con H_2O_2 es conocido como peroxona y este es uno de los métodos más eficientes para la generación del radical hidroxilo. Es la presencia del H_2O_2 lo que produce la descomposición del O_3 y la generación del radical hidroxilo, para acelerar esta descomposición se trabaja en condiciones de pH alto consiguiendo la activación del O_3 por la forma desprotonada del H_2O_2 de acuerdo con las siguientes formulas:



Pese a que el ozono presente una baja solubilidad en agua y el proceso se vea afectado por factores como el pH y la temperatura, este método es uno de los más utilizados para la desinfección ya que es proceso fácil de realizar y además cuenta con una gran actividad sobre las bacterias [27].

- **Ultrasonidos:** la aplicación de ondas ultrasonoras al agua residual genera una reacción fisicoquímica denominada sonólisis, donde se produce la disociación del agua en especies altamente oxidantes

como el radical hidroxilo. Este proceso se caracteriza por producir reacciones químicas catalizadas a muy alta temperatura y a una alta presión generadas por burbujas de cavitación. Es esta alta temperatura y presión y el colapso de las burbujas de cavitación lo que produce la pirólisis de las moléculas de agua que conducen a la producción de $\bullet OH$ y $H\bullet$. Una vez estos radicales han sido generados se producen una serie de reacciones químicas que dan lugar a la formación de radicales peroxilo ($HO_2\bullet$), peróxido de hidrógeno y más radicales hidroxilos. La serie de reacciones que ocurren en este proceso son las siguientes:



Este proceso se combina con otros métodos para conseguir una mayor efectividad de eliminación, pero está estudiado que es más eficiente cuando trabaja a una alta frecuencia de irradiación y a un pH ácido [27].

- **Irradiación de rayos gamma:** esta técnica de tratamiento radica en las reacciones que se producen cuando el agua es expuesta a radiaciones gamma. Estas radiaciones causan la radiólisis del agua, es decir, descomponen las moléculas de agua en productos reactivos. Algunos de estos productos de la radiólisis como el radical hidroxilo son los que interactúan con los contaminantes presentes en el agua produciendo su eliminación. Este proceso es altamente dependiente del pH y además dependiendo del tipo de contaminante la irradiación de rayos gamma puede producir tanto la oxidación como la reducción de las especies [27].

1.3.2. Procesos fotocatalíticos de oxidación avanzada

Dentro de este grupo se encuentra:

- **Proceso UV/TiO₂:** se descubrió que el dióxido de titanio (TiO₂) tiene la capacidad de dividir el agua en hidrógeno y oxígeno en una célula solar fotoelectroquímica. El semiconductor absorbe la luz ultravioleta produciendo la formación del par electrón/hueco. En el caso de que estas especies fotogeneradas no se recombinan, inician reacciones que conducen a la formación de varios radicales oxidantes que luego atacan a los contaminantes, consiguiendo su eliminación. La fotocatalisis de TiO₂ se ha utilizado ampliamente para la eliminación de contaminantes orgánicos, pero la mayor desventaja que presenta el proceso es que funciona generalmente bajo el rango de luz UV, que es solo alrededor del 4% al 6% del espectro solar total [27].
- **Fotoelectrocatalisis:** este es un sistema que combina los procesos foto catalíticos y los procesos electroquímicos. Este proceso contiene 2 electrodos, uno de ellos debe ser un fotoánodo

semiconductor o fotocátodo, sumergido en electrolitos adecuados. Este sistema puede llevar a cabo reacciones redox tanto espontáneas como no espontáneas, generando diversas especies reactivas como $\bullet OH$, $O_2^{\bullet -}$ y H_2O_2 . Además, los huecos fotoexcitados y los electrones pueden participar directamente en la degradación de los contaminantes objetivo. Todas estas reacciones ocurrirán siempre que la superficie del semiconductor esté iluminada con fotones energéticos [27].

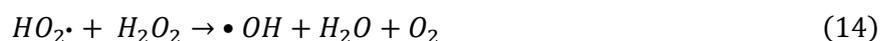
1.3.3. Procesos fotoquímicos de oxidación avanzada

Este grupo cuenta con:

- **Fotólisis directa:** este proceso produce la absorción de la radiación UV que transforma las moléculas del estado fundamental (S_0) a sus estados excitados. Inicialmente, se producen moléculas de estado excitado singlete (S_1) que se convierten rápidamente en el estado excitado triplete (T_1). Estas moléculas excitadas en estado triplete pueden sufrir degradación directa o interaccionar con el oxígeno disuelto (3O_2). La interacción con el oxígeno disuelto puede ocurriendo mediante dos maneras:
 - **Fotooxidación tipo I:** se produce la transferencia de electrones del estado T_1 a 3O_2 , formando aniones radicales muy oxidantes ($O_2^{\bullet -}$).
 - **Fotooxidación tipo II:** se produce la transferencia de energía del estado T_1 a 3O_2 , formando oxígeno singlete (1O_2)

El radical $O_2^{\bullet -}$ además puede producir la formación del H_2O_2 durante la fotólisis de los contaminantes orgánicos, y este peróxido puede conseguir la formación del radical hidroxilo a través de la reacción (), el cual como llevamos mencionando a lo largo de todos los procesos cuenta con un gran potencial de oxidación [27].

- **Proceso UV/ H_2O_2 :** la radiación UV en el rango de 200-300 nm puede ser absorbida por el peróxido de hidrógeno, consiguiendo la rotura del enlace O-O y provocando la formación del radical hidroxilo. Pero este no es el único radical oxidante que se forma en este proceso, ya que se produce una serie de reacciones competitivas ocurren.



Este proceso es conocido por su eficacia en la eliminación de contaminantes orgánicos acuosos. La formación de los radicales libres en este proceso depende de las características de las lámparas UV (espectro de emisión y potencia), las propiedades fisicoquímicas del medio (pH, absorbancia de la radiación UV, turbidez). La única desventaja que presenta es que requiere una concentración relativamente alta de H_2O_2 para conseguir una oxidación efectiva de los contaminantes orgánicos [27].

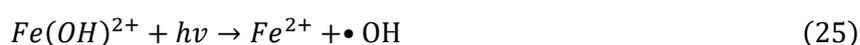
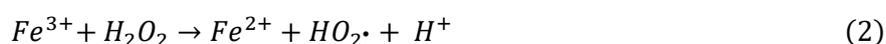
- **Proceso UV/O₃**: este proceso se caracteriza porque el ozono en agua tiene un coeficiente molar máximo de absorción mayor que el peróxido, por lo que el proceso UV/O₃ podría ser más efectivo que el proceso UV/H₂O₂. Este proceso es significativamente más efectivo para la degradación de contaminantes orgánicos en comparación con otros métodos, la formación del radical •OH encargado de la degradación en este proceso ocurre a través de las siguientes reacciones [27]:



- **Proceso foto-Fenton**

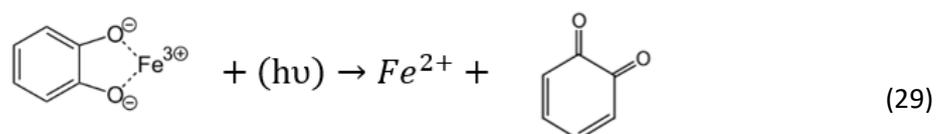
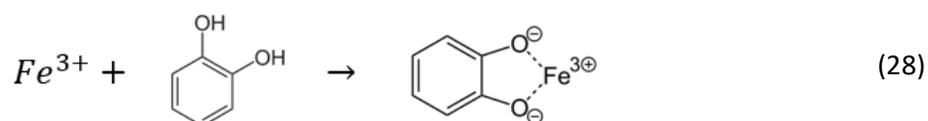
Este proceso será el utilizado para conseguir eliminar los CECs seleccionados para el actual proyecto. Se demostró que el rendimiento de eliminación de los contaminantes en el proceso Fenton podría ser mejorado aplicando fotones sobre la disolución contaminada, siendo el Fe(OH)²⁺ el que presentaba el coeficiente de absorción molar más alto. La irradiación UV y visible comprendería los 200-400 nm y es esta radiación la que aumenta la tasa de regeneración de Fe²⁺ la cual va acompañada con la generación del radical oxidante •OH a través de la reacción (25) [27].

Este proceso depende de varios parámetros los cuales requieren de un control exhaustivo, incluyendo: el tipo y naturaleza de los contaminantes, el impacto de las especies de hierro, el peróxido de hidrogeno necesario, la irradiación y el volumen irradiado o el pH. El pH juega un papel fundamental en el proceso foto-Fenton ya que provoca la reacción de unos productos a otros. Tanto la ecuación (1) como la (2) son las reacciones Fenton en ausencia de luz, como hemos mencionado antes con la irradiación se acelera la regeneración del Fe²⁺ a través de las ecuaciones (23)-(25). A un pH alto la reacción (24) se ve favorecida, lo que provoca la desactivación del Fe³⁺ como catalizador mediante la formación de óxidos de hierro y/o hidróxidos incapaces de participar en el proceso Fenton. En cambio, en presencia de otros ligandos de hierro(L), se producen las reacciones (26) y (27) donde el ligando es capaz de desplazar el OH y reaccionar con el Fe³⁺. Dependiendo de las propiedades del FeL se obtendrán diferentes resultados, si el complejo es capaz de regenerar el Fe²⁺ reduciendo el Fe³⁺ entonces el proceso foto-Fenton se podrá realizar incluso a diferentes valores de pH [28].



1.3.3.1. Ácidos húmicos

No todos los ligandos de hierro favorecen el proceso foto-Fenton, para que este proceso no se detenga una vez se haya formado el complejo (26) y se pueda realizar la regeneración del Fe (II) (27) hace falta la presencia de ligandos orgánicos capaces de formar compuestos fotoactivos con el Fe (III), uno de estos ligandos según estudios recientes podría ser los ácidos húmicos ^[28]. Estos ácidos húmicos contienen cantidades importantes de fracciones fenólicas en su estructura las cuales ayudan a mejorar el proceso foto-Fenton. Uno de estos ácidos húmicos podría ser el catecol, el cual será utilizado como agente complejante en todos los experimentos realizados en este trabajo y es por esa razón por la que será uno de las variables a modificar durante todos los experimentos. El catecol es un compuesto orgánico que se podría encontrar de manera natural en cualquier agua residual, pero en nuestro caso lo añadiremos nosotros para comprobar el efecto de su concentración. Este catecol formará un complejo con el Fe (III) y gracias a su alta fotoreactividad se producirá la oxidación del ligando y la reducción de Fe (III) a Fe(II), lo que podría introducir Fe(II) nuevamente en el ciclo Fenton y como consecuencia aceleraría la eliminación de los contaminantes en el proceso foto-Fenton ^[29]. Estudios recientes demuestran que la presencia de ácidos húmicos como el catecol mejora notablemente la rapidez con la que se eliminan los contaminantes en el proceso foto-Fenton ^{[28][29]}. Las reacciones 26 y 27 si es ligando fuera el catecol serían las siguientes:



1.3.4. Reactores fotoquímicos

Para la eliminación de contaminantes en el agua utilizando la fotocatalisis solar siempre será necesario el diseño de reactores fotoquímicos. Dentro de este tipo de reactores los que más se adecuan al proyecto son los reactores solares, donde se encuentran los colectores parabólicos compuestos (CPC) y los reactores de estanque de canalización (RPR) o reactores *raceway*.

En los procesos de oxidación avanzada son los reactores solares CPC los más utilizados, estos se caracterizan por tener tubos de vidrio de borosilicato colocados en el punto focal de un espejo de aluminio anodizado con forma de colector parabólico compuesto y colocados en una plataforma inclinada a una posición en la que la captación de fotones sea la máxima a lo largo de todo el año ^[30]. Este tipo de reactor presenta un gran rendimiento de eliminación en contaminantes que cuentan con una concentración en el rango de mg/L y donde hay grandes concentraciones de hierro (mg/L), por lo que requiere muy bajas concentraciones de oxidantes en los procesos foto-Fenton, además también se caracterizan por evitar la vaporización de los compuestos volátiles ^[31].

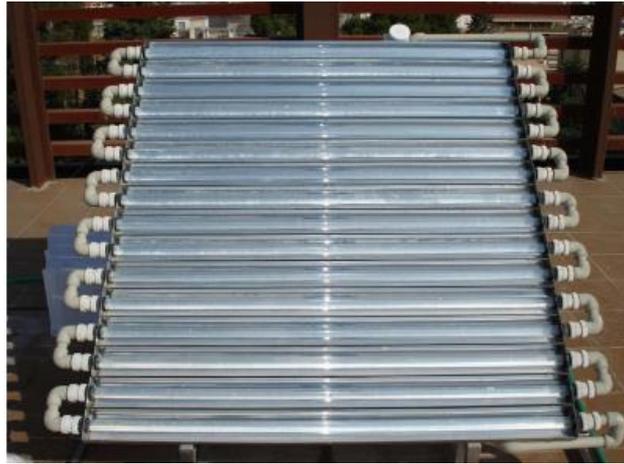


Figura 10: Ejemplo de reactor CPC [32]

Los reactores RPR en cambio son fotoreactores de canal abierto donde el agua se recircula mediante unas paletas, pese a no tener un sistema de captación como lo tienen los CPC este tipo de reactor se caracteriza por necesitar muy poco consumo energético para el tratamiento de las aguas. Este tipo de reactores tienen un coste económico mucho menor que los anteriores y además tienen una mayor relación de volumen de tratamiento por superficie. Los parámetros que jugarán un papel muy importante en este tipo de reactores serán la profundidad del líquido y la concentración de hierro los cuales se podrían ver modificados según la disponibilidad de radiación solar [33].



Figura 11: Ejemplo de reactor RPR [34]

2. Objetivos

El objetivo general del presente trabajo es optimizar un reactor solar de tipo *raceway* para tratar aguas de riego.

Dentro de los objetivos específicos del trabajo se encuentran:

- Estudiar el efecto de las variables operacionales que afectan al proceso foto-Fenton, las cuales serán la profundidad de la muestra, la concentración de hierro y la relación molar de catecol con el hierro.
- Comprobar el efecto del proceso foto-Fenton sobre los CECs seleccionados en el proyecto, estudiando su eliminación con el tiempo.
- Determinar el tiempo de irradiación necesario para eliminar los contaminantes considerados.
- Calcular la relación entre el VRPA y la eliminación de los contaminantes de las muestras.
- Optimizar el efecto de las variables operacionales utilizando matrices de Doehlert con la eliminación de contaminantes y el VRPA como variables.
- Diseñar el proceso, incluyendo el reactor, a partir de los datos obtenidos.
- Hacer un estudio económico para determinar la viabilidad económica del tratamiento presentado en el proyecto.

Además, este trabajo contribuye a la Agenda 2030, un proyecto establecido por la ONU en 2015 el cual establece los objetivos de desarrollo sostenible (ODS). Dentro de los 17 objetivos, los objetivos específicos a los que este proyecto hace referencia son:

- **Objetivo 6:** Garantizar la disponibilidad de agua y su gestión sostenible y el saneamiento para todos. En el siguiente trabajo se diseñará un reactor solar para tratar el agua residual de una depuradora, eliminando distintos contaminantes de preocupación emergente. Esto permitirá obtener una mejor calidad de agua que podrá ser reutilizada para riego, contribuyendo de esta manera a una gestión sostenible del recurso hídrico, además, la eliminación de estos contaminantes protege tanto la salud humana como el medio ambiente.
- **Objetivo 14:** Conservar y utilizar sosteniblemente los océanos, los mares y los recursos marinos. El tratamiento de aguas residuales es uno de los objetivos del siguiente proyecto, consiguiendo reducir la descarga de contaminantes en los cuerpos de aguas naturales, incluyendo ríos y mares. Esto ayuda a prevenir tanto la eutrofización como la contaminación de los ecosistemas marinos, protegiendo tanto la biodiversidad como la sostenibilidad de los ecosistemas marinos

3. Procedimiento experimental

En esta sección, se detalla el enfoque experimental empleado para investigar y validar los aspectos fundamentales del trabajo en cuestión. Se describe tanto el diseño experimental como los procedimientos utilizados para llevar a cabo los distintos experimentos, incluyendo la selección de variables, la preparación de las muestras, la instrumentación empleada y los métodos de análisis de datos.

3.1. Reactivos

Una mezcla de seis contaminantes que pertenecen al grupo de los contaminantes de preocupación emergente (CECs) se utilizó como solución muestra. Estos contaminantes fueron: amoxicilina (AMOX), acetaminofeno (ACF), acetamiprid (AMP), ácido clofíbrico (Ac. CFB), cafeína (CAF) y carbamazepina (CMC). Todos ellos contaban en la mezcla con una concentración de 5 mg/L. Para la preparación de la mezcla con los contaminantes siempre se utilizará agua destilada, esta agua se obtendrá del dispensador de agua mili-Q (figura 11). La evolución de esta concentración se estudiará por separado, debido a que dependiendo del contaminante la reducción de esta será diferente.

Cada contaminante fue estudiado para clasificarlos y para conocer su uso:

- Amoxicilina (PPCPs): medicamento utilizado para tratar infecciones causadas por bacterias.
- Acetaminofeno (PPCPs): medicamento analgésico
- Acetamiprid (EDCs): insecticida agrícola
- Ácido clofíbrico (PPCPs): agente antilipémico que es el metabolito biológicamente activo del Clofibrato, medicamento para la disminución de triglicéridos en sangre.
- Cafeína (PPCPs): estimulante del sistema nervioso central
- Carbamazepina (PPCPs): medicamento antiepiléptico utilizado para controlar cierto tipo de convulsiones.

Todos estos son compuestos orgánicos, los cuales contienen cadenas de carbono enlazadas a diferentes grupos funcionales los cuales son los que les dan el nombre y la función a los compuestos. La estructura de los contaminantes es la siguiente:

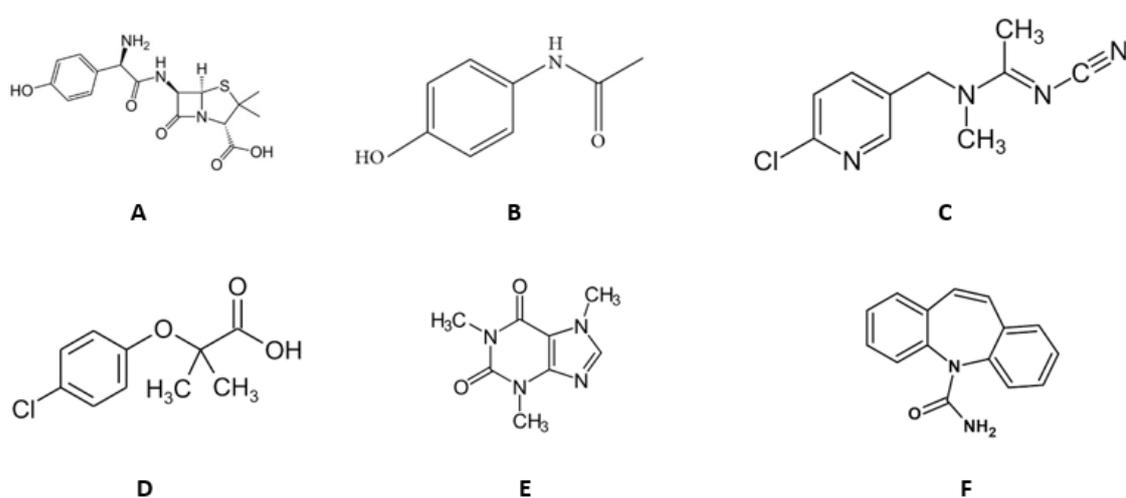


Figura 12: Estructura de amoxicilina (A), acetaminofeno (B), acetamiprid (C), ácido clofíbrico (D), cafeína (E) y carbamazepina (F)



Figura 13: Reactivos químicos: amoxicilina (A), acetaminofeno (B), acetamiprid (C), ácido clofibrico (D), cafeína (E) y carbamazepina (F)

Se utilizo una balanza analítica para pesar con una alta precisión todos los reactivamos mencianos en la anterior figura:



Figura 14: Balanza analítica

El disolvente para preparar la mezcla de contaminantes como hemos dicho antes será agua destilada, esta agua destilada será proporcionada por el sistema de producción de agua destilada Milli-Q utilizada en la preparación tanto de las disoluciones como de la limpieza de los materiales utilizados en la parte experimental.



Figura 15: Dispensador agua destilada

Distintos productos químicos fueron utilizados en los distintos experimentos para la realización de los mismos, además de controlar ciertos parámetros requeridos, los cuales se estudiarán posteriormente.

Para controlar el pH de la disolución que íbamos a tratar en cada experimento, se utilizó ácido sulfúrico (H_2SO_4) e hidróxido de sodio (NaOH). La disolución tanto del ácido como de la base fueron de 0'1 M. El motivo por el que se utilizan estos dos productos fue para regular el valor del pH al principio de cada experimento, este siempre deberá rondar un valor de cinco. Se intentará que las disoluciones de los experimentos ronden un valor de pH 5 para intentar mantener estable el valor del pH durante los experimentos, ya que este valor de pH irá hacia valores más ácidos debido a la precipitación del hierro y la formación de ácidos carboxílicos.

Como fuente de hierro (III) (Fe^{3+}), se utilizará nitrato de hierro (III) nonahidratado ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) 75% puro. Este hierro es necesario para que se pueda producir el proceso foto-Fenton. La concentración de hierro será uno de los parámetros que variaremos en los experimentos para ver su efecto en los mismos, esta concentración rondará desde 1 a 5 mg/L. Como la fuente de hierro no se encuentra de manera pura y se encuentra dentro de un producto químico, se tendrá que calcular la cantidad necesaria de nitrato para conseguir las concentraciones de hierro deseadas teniendo siempre en cuenta el volumen del reactor. Además, se estudiará la evolución de la concentración del hierro al final del experimento utilizando la absorbancia de las muestras finales.

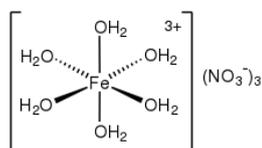


Figura 16: Estructura nitrato de hierro (III) nonahidratado



Figura 17: Reactivo nitrato de hierro (III) nonahidratado

Como agente complejante para mejorar el proceso foto-Fenton se utilizó el catecol, se trata de un ácido húmico que acelera el proceso de eliminación de los contaminantes a través de la regeneración del ion ferroso. La concentración utilizada de catecol también es uno de los parámetros que variará en los experimentos, el parámetro que se modificará será la relación molar de catecol respecto al hierro. Esta relación molar variará de 1'00 a 3'00. Además de actuar como agente complejante también se estudiará la evolución de su concentración con el tiempo ya que también se trata de un agente que puede resultar tóxico.

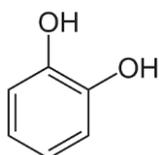


Figura 18: Estructura catecol



Figura 19: Reactivo de catecol

Para conseguir la generación del radical hidroxilo en el proceso Fenton se tendrá que añadir a la disolución de cada experimento peróxido de hidrógeno. Las cantidades de peróxido dependerán del volumen de cada experimento, sabiendo que para 250 mL de disolución harán falta 111 μ L de peróxido de hidrógeno. Al igual que con la concentración del hierro, se estudiará la evolución de la concentración del peróxido a lo largo del proceso a través de la absorbancia de las muestras finales.

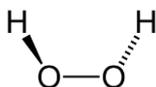


Figura 20: Estructura peróxido de hidrógeno

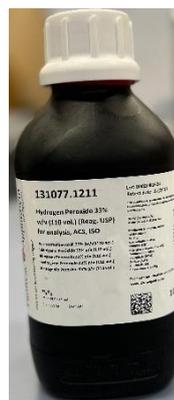


Figura 21: Reactivo de peróxido de hidrógeno

3.2. Reactores

3.2.1. Simulador solar

El equipo encargado de simular la radiación solar fue el Sun 2000 Class ABET, proporcionando una fuente de luz artificial que emitía radiación electromagnética en distintos rangos específicos, esta herramienta permite replicar las condiciones de la luz solar en un entorno controlado. La radiación que se emitía por parte del siguiente dispositivo fue siempre la misma para todos los experimentos, siendo la encargada de dar lugar al reactivo hidroxilo en el proceso Foto-Fenton el cual producía la oxidación de los reactivos. Durante el tiempo de irradiación solo se dejaba de irradiar cuando se tenían que tomar las muestras.



Figura 22: Simulador Solar

3.2.2. Reactor solar

El recipiente donde tendrán lugar las reacciones del proceso foto-Fenton, que simulará a un reactor solar, será un vaso de precipitado de 250 mL, cada experimento tendrá un volumen diferente y se deberá medir la altura del volumen en el reactor para el posterior estudio. Además, el reactor cuenta con un sistema de agitación a través de un agitador magnético para conseguir una mejor dilución, para evitar la emisión de los gases se utilizó un cristalizador que cuenta con una pequeña cantidad de agua destilada, permitiendo de la misma manera la irradiación sobre la disolución.

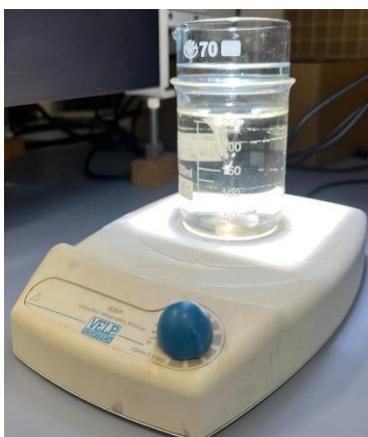


Figura 23: Reactor solar a escala laboratorio

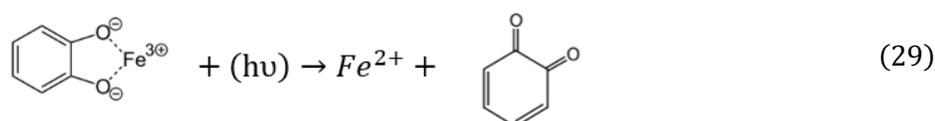
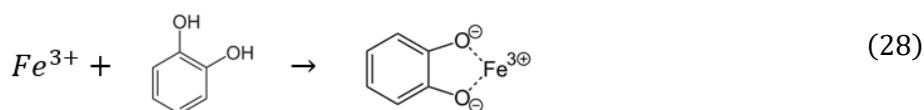
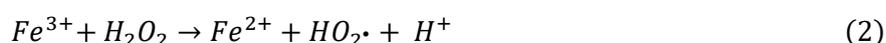
3.3. Reacciones

3.3.1. Proceso Foto-Fenton

El proceso por el que se produce la eliminación de los contaminantes es conocido como Fenton, este proceso se basa en la reacción de Haber-Weiss donde a partir de la descomposición del H_2O_2 y la presencia hierro se consiguen radicales hidróxidos los cuales son muy reactivos, capaces de reducir numerosos contaminantes disminuyendo de esta manera su concentración [28].

La mezcla del ion de hierro (Fe^{3+}) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) se conoce como reactivo de Fenton, este reactivo da lugar al radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) (1). La segunda reacción además de regenerar el ion de hierro (Fe^{2+}) crea un radical oxidante ($\text{HO}_2\cdot$), el cual tiene menor poder de oxidación ($E_0=1.65 \text{ V vs. NHE}$) que el radical

hidroxilo ($E_0=2.80$ V vs. NHE) (2). El proceso Fenton se puede realizar de diversas maneras, pero en este caso se utilizó el proceso Foto-Fenton para conseguir la eliminación de los contaminantes. En este proceso la luz ultravioleta (UV) puede conseguir reducir el ion Fe^{3+} a Fe^{2+} , el cual reacciona con el peróxido (H_2O_2) para generar $\cdot OH$ de acuerdo a la primera reacción (1). Este tipo de proceso tiene la posibilidad de utilizar distintas regiones UV como fuentes de energía lumínica, pero dependiendo de la región la capacidad que tendrá el radical ($\cdot OH$) para oxidar será diferente. La máxima capacidad oxidativa la muestra en la región UVB ($\lambda=285-315$ nm), la luz solar tiene una pequeña fracción dentro de la región UVB aunque la irradiación de la luz solar que se absorberá será limitada. A un pH neutro, la eficiencia del proceso disminuye y es esa la razón por la que se le añade un ligando que en este caso fue el catecol, un ácido húmico. Este ligando forma un complejo estable con Fe^{3+} que a través de la irradiación consigue reducir el ion Fe^{3+} a Fe^{2+} (29).



3.3.1.1. Procedimiento experimental

Los experimentos se realizaron de manera homogénea, la cantidad de los reactivos era siempre la misma y las variables experimentales que variarán serán el volumen de la mezcla de contaminantes, la concentración de hierro y la relación molar entre el catecol y el hierro. A continuación, se muestra una tabla resumen con los valores de las variables para cada experimento, los cuales se decretaron en el apartado 4.1.

Número experimento	Volumen (mL)	R. Molar CAT	Fe^{3+} (mg/L)
1	150	2	3
2	250	2	3
3	200	3	3
4	200	2,33	5
5	50	2	3
6	100	1	3
7	100	1,67	1
8	200	1	3
9	200	1,67	1
10	100	3	3

11	150	2,67	1
12	100	2,33	5
13	150	1,33	5
14	150	2	3
15	150	2	3

Tabla 2: Resumen de los valores de las variables experimentales

En primer lugar, se preparó la disolución un día antes de la irradiación para conseguir la completa dilución de los contaminantes en la disolución. Primero se pesaron las cantidades de cada reactivo en la balanza, después se insertaron en vasos de precipitados con agua destilada y se le aplicó una agitación magnética para diluirlos. Una vez conseguida la dilución se insertó el contenido de todos los vasos en el matraz aforado de un litro y se enrasó con agua destilada. En la disolución cada reactivo tenía una concentración de 5 mg/L.

Una vez la disolución estaba preparada se añadía el volumen indicado al vaso de precipitados, se encendía el simulador solar y a continuación, se pesaban las cantidades de hierro y de catecol indicadas para cada experimento. Se colocaba el vaso de precipitados sobre el agitador magnético y se añadía el catecol y el hierro, una vez se añadía el hierro se tenían que cronometrar 10 minutos. Mientras transcurrían estos 10 minutos se tenía que regular que el pH de la disolución estuviera alrededor de 5 utilizando el tampón y midiendo con el pHmetro, una vez conseguido esto se preparaban los 6 viales donde se insertarían las muestras del experimento. Estos viales se preparaban añadiendo a cada uno 0,5 ml de metanol, el cual servía para frenar la reacción de oxidación del peróxido y así poder observar realmente lo que ocurría en el tiempo en el cual la muestra es extraída.

Transcurridos los 10 minutos al mismo tiempo se añadía el peróxido, se añadía encima del vaso de precipitados el cristizador con un poco de agua destilada y se empezaba a irradiar la disolución, insertando el vaso de precipitados junto con el agitador debajo del simulador solar. Las muestras se obtuvieron a los siguientes tiempos de irradiación: 0, 5 y 10 min, para cada vial se utilizó 1 ml de muestra. Al final de cada experimento además de obtener la muestra final también se midió el pH final para su posterior estudio, además también se obtuvieron 4 ml de muestra para el estudio de la concentración del hierro y 4 ml para el estudio de la concentración del peróxido.

3.3.1.1.1. Condiciones experimentales

En esta parte, se presentan las condiciones experimentales bajo las cuales se llevó a cabo la preparación y caracterización de la disolución en estudio. La disolución problema fue preparada con Milli-Q wáter (agua destilada) para todos los experimentos. Este tipo de agua es usada como disolvente para eliminar todas las posibles impurezas, minerales o iones metálicos que pueda contener el agua del grifo. Utilizando este tipo de agua se asegura que se solo intervengan en el proceso los contaminantes y los productos químicos utilizados para su eliminación. Como se ha comentado al principio del apartado, la concentración de los contaminantes será de 5 mg/L, la disolución se preparó un día antes de la realización de los experimentos para conseguir la dilución completa de los agentes contaminantes.

En todos los experimentos se controló el pH inicial antes de la irradiación, este pH debería rondar el valor de 5, este valor es para conseguir una mejora del proceso foto-Fenton trabajo. Para conseguir regular este valor se utilizaron H₂SO₄ y NaOH 0'1 M como base y como ácido. El valor del pH fue medido con el medidor de pH tanto al principio como al final de cada experimento, este se encarga de medir la concentración de iones de hidrógeno (H⁺) en las distintas disoluciones.



Figura 24: Medidor de pH

Tanto en la preparación de la solución problema como en la realización de los experimentos deberá haber en ambos un proceso de agitación continuo para producir la dilución tanto de los contaminantes como de los agentes químicos encargados de su eliminación en los experimentos.



Figura 25: Agitador magnético

La realización de los experimentos se realizó de la misma manera para todos, las tres variables experimentales que se estudiarán serán el volumen del reactor, la concentración de Fe (III) y la relación molar de catecol respecto al Fe (III).

3.3.2. Determinación de la concentración de hierro

Para estudiar la evolución de la concentración de hierro con el tiempo en los distintos experimentos se utilizará el método de la ortofenantrolina. Para este método hará falta preparar una disolución que contenga:

Determinación de la concentración de hierro

- 1 mL de O-Fernantrolina
- 1 mL tampón acético
- 4 mL de muestra
- Punta de espátula de ácido ascórbico

El volumen de la muestra se obtendrá una vez hubiera transcurrido el tiempo de irradiación de la disolución problema, una vez la disolución estaba preparada se analizaba en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 510 nm. Para conocer la concentración de la medida espectrofotométrica se realizará una recta de calibrado con disoluciones de concentración de Fe (III) conocidos, aplicando la regresión lineal se podrá obtener los valores de la recta de calibrado que en este caso fueron:

$$y = 7,5635 \cdot x + 0,0172 \quad (37)$$

- 'x' corresponde a la absorbancia
- 'y' es la concentración de Fe en mg L⁻¹

Esta recta relaciona la absorbancia (y) obtenida en cada muestra con la concentración de hierro presente en las muestras.

3.3.3. Determinación de la concentración de peróxido

Para estudiar la evolución de la concentración de peróxido con el tiempo en los distintos experimentos se utilizará el método del metavanadato. Para este método hará falta preparar una disolución que contenga:

- 1,05 mL de metavanadato de amonio
- 6 mL agua destilada
- 4 mL de Muestra

El volumen requerido de la muestra al igual que con el hierro se obtendrían una vez hubiera transcurrido el tiempo de irradiación de la disolución problema, una vez la disolución estaba preparada se analizaba en el espectrofotómetro en este caso a una longitud de onda de 450 nm. La ecuación de regresión lineal es la siguiente:

$$y = 10 \cdot \frac{x}{V_{muestra} \cdot 283} \quad (38)$$

- 'x' corresponde a la absorbancia
- 'y' es la concentración de H₂O₂ en mol L⁻¹
- 'V_{muestra}' es el volumen de muestra utilizada en mL

3.4. Análisis

3.4.1. Equipo de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

3.4.1.1. Experimentos previos HPLC

Para poder comprobar el efecto en la concentración de los contaminantes en la disolución se utilizó como técnica la cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC). El primer paso fue obtener el tiempo de retención de cada contaminante en la columna de absorción del HPLC, para ello se analizaron seis muestras, cada muestra pertenecía a un único contaminante. La concentración de los distintos contaminantes será de 5 mg/L y también se utilizará agua destilada para su preparación. Con estos experimentos y gracias al programa se consigue obtener el tiempo que se encuentra cada contaminante en la columna de absorción y también el área bajo la curva de cada uno de los picos de cada contaminante. Una vez se obtuvieron los tiempos de retención de cada contaminante se compararon con valores de experimentos previos que tenía guardado el mismo HPLC, donde se pudo deducir que los resultados obtenidos no eran correctos, ya que los tiempos de retención no eran los mismos, utilizando misma concentración y mismos contaminantes. Para comprobar si era problema de la disolución se inyectaron varios viales de agua destilada, esta no debería de dar señal en el HPLC debido a que se trata de un solvente muy polar y puede eluir rápidamente a través de la columna. Una vez concurre el tiempo de análisis se pudo observar que incluso con agua destilada seguían apareciendo tiempos de retención muy extraños y no acordes a las muestras analizadas.

Gracias a estos experimentos previos se pudo concluir que la columna estaba contaminada y era esa la razón por la que incluso con agua destilada seguía dando señal. Una vez la columna del HPLC se limpió profundamente se realizaron los mismos experimentos y se obtuvieron los tiempos de retención acordes para cada contaminante.



Figura 26: HPLC utilizado en el proyecto

3.4.1.2. Experimentos previos para el tiempo de residencia en el reactor

Antes de empezar con todos los experimentos se necesitaba saber a qué tiempo se conseguía reducir la concentración de los contaminantes, para ello se realizaron varios experimentos previos para conseguir la obtención de este tiempo. La metodología fue la misma para todos, añadíamos en el reactor el volumen necesario de la disolución previamente preparada, le añadíamos el catecol primero y después el hierro y seguidamente regulábamos el pH para conseguir un valor de alrededor de 5 utilizando el ácido y la base. Una vez se había añadido el hierro se cronometraban 10 minutos, cuando el tiempo ya había transcurrido añadíamos el peróxido y se empezaba a irradiar. Como en esta parte no se conocía el tiempo de eliminación de los contaminantes se dejó irradiar cada experimento durante 1 hora, donde se recogieron nueve muestras de la disolución las cuales se introdujeron en los viales para su posterior análisis en el HPLC. Estas nueve muestras se obtuvieron en los siguientes tiempos: 0 min, 2 min, 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 30 min, 45 min y 60 min.

Una vez se analizaron las muestras en el HPLC se pudo concretar que el tiempo de residencia de la disolución en el reactor sería de 10 minutos, se eligió este tiempo debido a que a los 15 min la mayoría de los contaminantes ya habían disminuido su concentración por completo. A continuación, se muestran las tablas de los experimentos previos, la primera tabla muestra los valores de las variables experimentales que se modifican y la segunda tabla es la misma, pero con los valores reales calculados para cada volumen.

Número experimento previo	Volumen (mL)	R.molar CAT	Fe (3+) (mg/L)	Tiempo (min)
1	250	2,00	3,00	60
2	50	2,00	3,00	60
3	150	2,67	1,00	60
4	200	1,67	1,00	60

Tabla 3: Tabla resumen de los valores de las variables experimentales de los experimentos previos para averiguar el tiempo de residencia.

Número experimento previo	Volumen (mL)	Catecol (mg)	Fe (3+) (mg)	Peróxido (μL)	Tiempo (min)
1	250	2,96	5,42	111	60
2	50	0,59	1,08	22,2	60
3	150	0,79	1,08	66,66	60
4	200	0,66	1,44	88,88	60

Tabla 4: Tabla resumen de los valores reales de los experimentos previos realizados para averiguar el tiempo de residencia.

3.4.1.3. Análisis de las muestras

Para conseguir observar los cambios producidos en las concentraciones de los contaminantes durante el transcurso de los experimentos y al final de los mismos se utiliza un equipo de cromatografía líquida de alta resolución. Esta técnica analítica se encarga de separar mezclas de sustancias complejas con el propósito de identificarlas, cuantificarlas y purificarlas. Para separar los componentes de una muestra y detectarlos, utiliza una fase estacionaria la cual se encuentra en la columna y una fase móvil la cual fluye a través de la columna. La columna de este equipo puede trabajar en fase normal o en fase inversa, en fase normal la fase estacionaria de la columna es de naturaleza polar y por lo tanto las sustancias que son apolares se diluirán primero. En cambio, en fase reversa, la fase estacionaria contiene grupos alquilo hidrófobos los cuales pueden formar enlaces hidrófobos por lo que cuando se inyecte la muestra las muestras no polares se retendrán en la columna. En este caso la columna trabajará en fase inversa para todos los experimentos, el proceso por el cual conseguimos tener un control de la concentración de los contaminantes sería el siguiente:

1. Preparación de las muestras: se colocan los viales correspondientes a diferentes tiempos de irradiación dentro de la bandeja preparada para los mismos y se empieza la inyección en el sistema
2. Fase móvil: la fase móvil se suministra a través de una bomba que cuenta con un caudal constante y está formada por la mezcla de dos eluyentes. Las proporciones de estos dos eluyentes dependen de la polaridad de las moléculas en las muestras, en este caso se utilizó uno orgánico, el acetonitrilo el cual cuenta con una alta polaridad y otro inorgánico, el ácido fórmico.
3. Columna cromatográfica (fase estacionaria): a través de la columna pasan la muestra y la fase móvil. Dependiendo de la fase estacionaria tendrá afinidad por los compuestos polares o por los apolares. En este caso como hemos mencionado antes los tiene por los apolares y es aquí donde se produce la separación de los componentes de las muestras.
4. Detector y análisis de datos: una vez la muestra recorre la columna llega al detector, en este caso el detector es UV-visible. Este detector crea un cromatograma en función de las señales que producen los componentes de la muestra. Seguidamente se identifican y analizan los cromatogramas obtenidos para cada muestra, se comparan los tiempos de retención y las áreas de picos del cromatograma con los estándares de referencia de cada contaminante previamente calibrado, consiguiendo de esta manera estudiar la desaparición de los contaminantes <
5. Limpieza del sistema: una vez hemos analizado todas las muestras, se limpia el sistema gracias al último vial el cual estará formado por agua destilada.

Se utiliza una fase reversa debido a que la mayoría de compuestos orgánicos utilizados en los experimentos tienen una polaridad baja. Como se trata de una mezcla la cual contiene seis reactivos diferentes, se llevará a cabo un programa de gradiente donde los porcentajes de los eluyentes variarían durante la medición. El programa fue el siguiente:

Tiempo (min)	% Acido fórmico	% Acetonitrilo	Caudal (mL/min)
0	97	3	1
20	23	77	1
24	97	3	1

Tabla 5: Gradiente de eluyentes empleando en el HPLC

3.4.2. Espectrofotómetro

Este equipo utiliza la técnica de espectroscopía de adsorción UV-visible, esta técnica se basa en estudiar la interacción de la radiación electromagnética con la materia, mide la cantidad de luz absorbida en función de la longitud de onda utilizada para poder realizar análisis tanto cualitativos como cuantitativos. La absorción de radiación UV-visible se basa en las transiciones electrónicas entre niveles energéticos de los átomos de la muestra. Esta técnica es utilizada para la determinación de la concentración tanto de hierro como de peróxido al final de cada experimento, además también se utilizará para obtener los espectros de absorción de cada disolución antes de añadir el peróxido y empezar con la irradiación. Para la medida de todas las absorbancias se utilizará una cubeta de cuarzo de de 1 mm.



Figura 27: Espectrofotómetro

3.5. Tratamiento de datos

3.5.1. Cálculo de la tasa volumétrica de absorción de fotones (VRPA)

La irradiación emitida por el simulador solar es modelada como rayos paralelos perpendiculares a la superficie del reactor de esta manera se facilita el estudio a una sola dimensión. Para averiguar la cantidad de fotones absorbidos por la disolución del reactor se seguirá el procedimiento detallado por Cabrera Reina ^[36]. El primer paso es realizar los espectros de absorción UV-vis de todos los experimentos, este espectro se realiza antes de añadir el peróxido y para su medida se utiliza el espectrofotómetro. Una vez tenemos los espectros correspondientes se calcula el coeficiente de absorción espectral específico promedio utilizando la siguiente ecuación:

$$k = \frac{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} k_{\lambda} I_{\lambda}}{\int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} I_{\lambda}} \quad (35)$$

- $k(mM^{-1}m^{-1})$: coeficiente de absorción espectral específico promedio
- $I_{\lambda}(Wm^{-2})$: potencia de la lámpara a la longitud de onda correspondiente
- $k_{\lambda}(mM^{-1}m^{-1})$: coeficiente de absorción específico de la solución en la longitud de onda correspondiente

- $\lambda_{min}(nm)$: longitud de onda mínima
- $\lambda_{max}(nm)$: longitud de onda máxima

Una vez que se haya obtenido el coeficiente de absorción espectral específico promedio, se puede proceder al cálculo del número de fotones absorbidos mediante la ecuación que aparece a continuación.

$$VRPA = S_R \int_0^x k \cdot C \cdot I_0 \cdot 10^{-k \cdot C \cdot x} dx \quad (36)$$

- $VRPA(W)$: tasa volumétrica de fotones absorbidos
- $S_R(m^2)$: superficie del reactor
- $C(mM)$: concentración de hierro en la solución
- $I_0(Wm^{-2})$: irradiancia en la superficie del reactor
- $x(m)$: distancia desde la superficie del líquido hasta el punto considerado

Como solo se está estudiando una sola dimensión la cantidad de estos fotones absorbidos únicamente dependerá de la profundidad del reactor, el cual es uno de los parámetros a optimizar en este proceso.

3.5.2. Tratamiento estadístico de datos

3.5.2.1. Diseño experimental

Se utilizó la matriz Doehlert para el diseño de los experimentos, este tipo de diseño permite el estudio simultáneo de varias variables de control con pocos experimentos y de manera muy eficiente. El diseño de la matriz describe un dominio experimental esférico y enfatiza la uniformidad en el llenado del espacio, este tipo de diseño se puede aplicar para dos, tres o más variables.

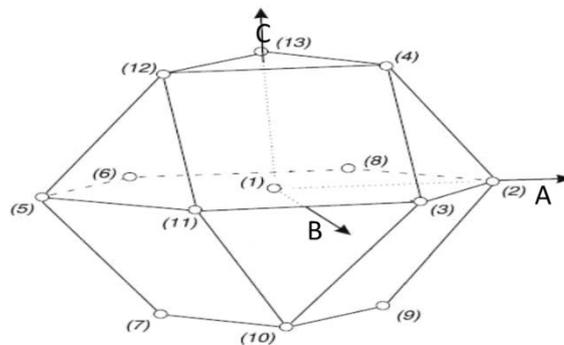


Figura 28: Esquema del diseño Doehlert

Los niveles de cada variable representan los diferentes valores o proporciones que se asignan a cada factor independiente en el experimento, estos se eligen de acuerdo con el rango de variación que se desea explorar para cada variable. Para este proyecto se utilizarán tres variables las cuales serán: el volumen del reactor (A), la concentración de hierro (B) y relación molar del catecol con el hierro (C). La elección de los valores mínimos, máximos al igual que los niveles dependen de los rangos de variación que se deseen investigar. El incremento para los valores de cada variable se calcula dividiendo el rango de variación total de la variable entre el número de niveles deseados. Cada diseño es realizado teniendo en cuenta el número de variables y los valores codificados (C_i) de la matriz experimental [35].

$$C_i = \left\{ \frac{X_i - X_i^0}{\Delta X_i} \right\} \alpha \quad (30)$$

- C_i : es el valor codificado
- X_i : es el valor real en un experimento
- X_i^0 : es el valor central real
- ΔX_i : es el incremento en el valor real
- α : es el valor limite de cada valor codificado

Para obtener el número de experimentos se necesita la siguiente ecuación:

$$N = k^2 + k + C_0 \quad (31)$$

- N : es el número de experimentos
- k : es el número de variables
- C_0 : es el número de puntos centrales

Las réplicas que se realizan a nivel central de las variables son con la finalidad de validar el modelo mediante una estimación de varianza experimental. La matriz Doehlert para tres variables es la siguiente: '

	Experimental variables		
	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

Tabla 6: Valores codificados de la matriz Doehlert para tres variables

Para obtener los valores reales de todos los niveles de las variables habrá que despejar de la formula (28) el término X_i , obteniendo la siguiente fórmula:

$$X_i = \frac{C_i}{\alpha} \cdot \Delta X_i + X_i^0 \quad (32)$$

Donde:

$$\Delta X_i = \frac{X_{m\acute{a}x} - X_{m\acute{i}n}}{2} \quad (33)$$

$$X_i^0 = \frac{X_{m\acute{a}x} + X_{m\acute{i}n}}{2} \quad (34)$$

3.5.2.2. *Cálculo de superficie de respuesta*

Una vez se hayan realizado obtenido los resultados de los experimentos decretados por la matriz Doehelert, se tendrá que calcular la superficie de respuesta de la misma. El programa utilizado para calcular esta superficie de respuesta es Statgraphichs, gracias al diseño experimental con tres variables que se habrá creado se puede obtener una función modelada del proceso que nos permite interpolar los datos y poder optimizar el proceso, consiguiendo un modelo de respuesta en el rango de datos elegidos previamente.

4. Resultados

En esta parte se describirán los resultados obtenidos de los experimentos detallados en el apartado 3.3.1, así como los diferentes parámetros a medir, como el pH, la concentración de hierro, la concentración de peróxido y la concentración de catecol.

4.1. Matriz Doehlert

El primer paso fue obtener los valores de las variables experimentales, para de esta manera saber las condiciones de cada experimento en el proceso foto-Fenton. En este caso se utilizaron tres variables experimentales: (X1) el volumen de la disolución a tratar, (X2) la relación molar de catecol con el hierro, y (X3) la concentración de hierro. La primera variable (X1) tenía 5 niveles, es decir tenía 5 valores posibles los cuales variaban desde 50 mL a 250 mL. La segunda variable en cambio tenía 7 niveles, los cuales variaban de una relación molar de 1,00 a una relación molar de 2,67. La tercera variable contaba con 3 niveles, los cuales variaban de una concentración de Fe (III) de 1 mg/L a 5 mg/L. Los niveles de las variables estaban decretados para una matriz Doehlert de 3 variables, teniendo en cuenta los parámetros a modificar en el experimento y las variaciones de los mismos, los valores de los experimentos para poder optimizar el proceso y obtener la superficie de respuesta son los siguientes:

Número experimento	Valores codificados			Valores experimentales		
	Volumen (X1)	R. Molar Cat (X2)	Fe ³⁺ (X3)	Volumen (mL)	R. Molar CAT	Fe ³⁺ (mg/L)
1	0	0	0	150	2,00	3,00
2	1	0	0	250	2,00	3,00
3	0,5	0,866	0	200	3,00	3,00
4	0,5	0,289	0,817	200	2,33	5,00
5	-1	0	0	50	2,00	3,00
6	-0,5	-0,866	0	100	1,00	3,00
7	-0,5	-0,289	-0,817	100	1,67	1,00
8	0,5	-0,866	0	200	1,00	3,00
9	0,5	-0,289	-0,817	200	1,67	1,00
10	-0,5	0,866	0	100	3,00	3,00
11	0	0,577	-0,817	150	2,67	1,00
12	-0,5	0,289	0,817	100	2,33	5,00
13	0	-0,577	0,817	150	1,33	5,00
14	0	0	0	150	2,00	3,00
15	0	0	0	150	2,00	3,00

Tabla 7: Valores codificados y experimentales de los experimentos del proceso foto-Fenton

Como el volumen del reactor cambia en cada experimento se necesita recalcular los valores de los tres parámetros a modificar para así conseguir las condiciones adecuadas, la cantidad de peróxido vendrá determinada por el volumen de la mezcla, las cantidades para cada experimento fueron las siguientes:

Numero experimento	Volumen (mL)	Cat (mg)	Fe ³⁺ (mg FeNO ₃ ·9H ₂ O)	H ₂ O ₂ (μL)
1	150	1,77	3,26	66,6
2	250	2,96	5,43	111
3	200	3,55	4,34	88,8
4	200	4,6	7,23	88,8

5	50	0,59	1,09	22,2
6	100	0,59	2,17	44,4
7	100	0,33	0,72	44,4
8	200	1,18	4,34	88,8
9	200	0,66	1,45	88,8
10	100	1,77	2,17	44,4
11	150	0,79	1,09	66,6
12	100	2,3	3,62	44,4
13	150	1,97	5,43	66,6
14	150	1,77	3,26	66,6
15	150	1,77	3,26	66,6

Tabla 8: Cantidades reales para los experimentos del proceso foto-Fenton

4.2. Espectros disolución

Los espectros de absorción de cada muestra de disolución son necesarios para poder calcular posteriormente la tasa de absorción de fotones de cada disolución, estos espectros se calculan mediante el espectrofotómetro y se encargan de medir la radiación UV absorbida por cada muestra. La absorbancia de las muestras fue medida entre 250 y 700 nm. A continuación, se muestran los espectros de absorción de todos los experimentos realizados:

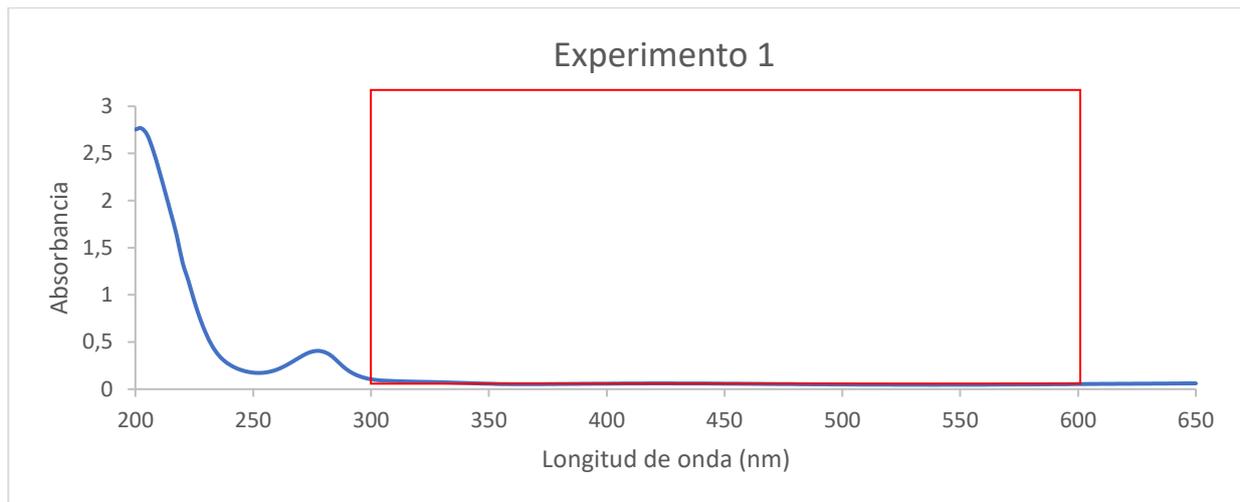


Figura 29: Espectro de absorción de la disolución del experimento 1 del proceso foto-Fenton

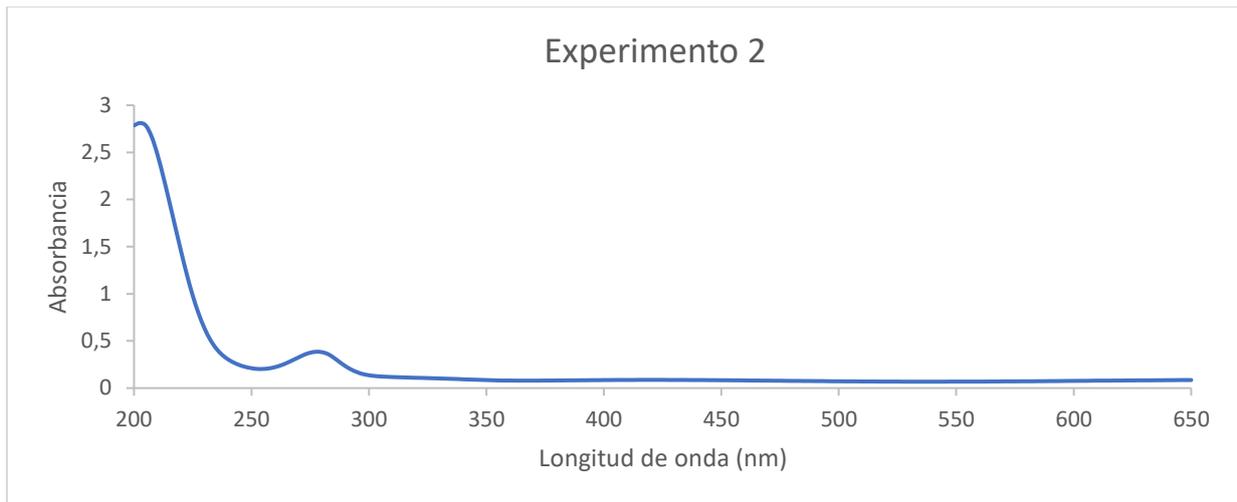


Figura 30: Espectro de absorción de la disolución del experimento 2 del proceso foto-Fenton

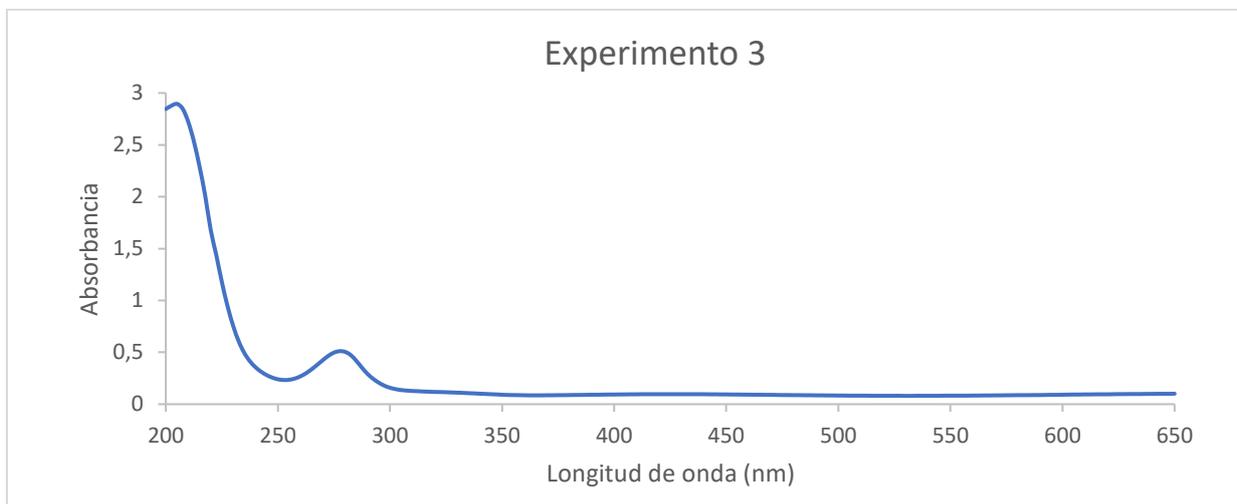


Figura 31: Espectro de absorción de la disolución del experimento 3 del proceso foto-Fenton

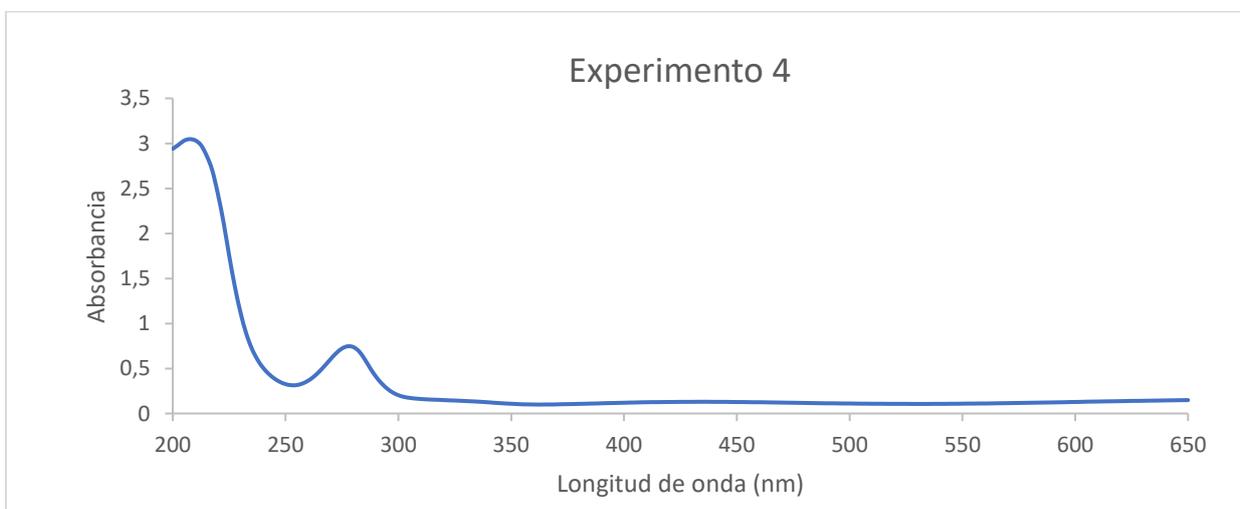


Figura 32: Espectro de absorción de la disolución del experimento 3 del proceso foto-Fenton



Figura 33: Espectro de absorción de la disolución del experimento 5 del proceso foto-Fenton

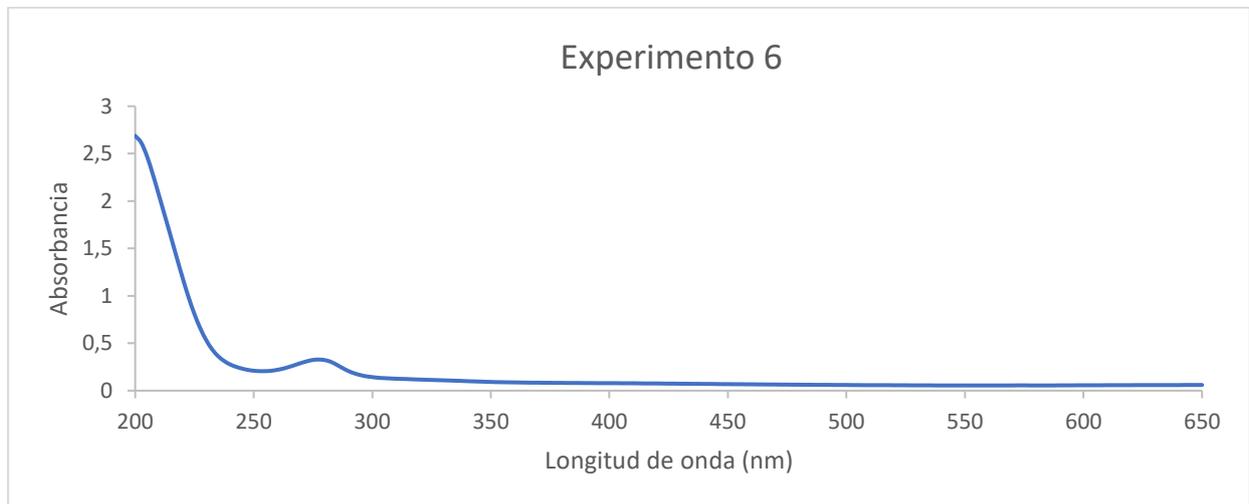


Figura 34: Espectro de absorción de la disolución del experimento 6 del proceso foto-Fenton

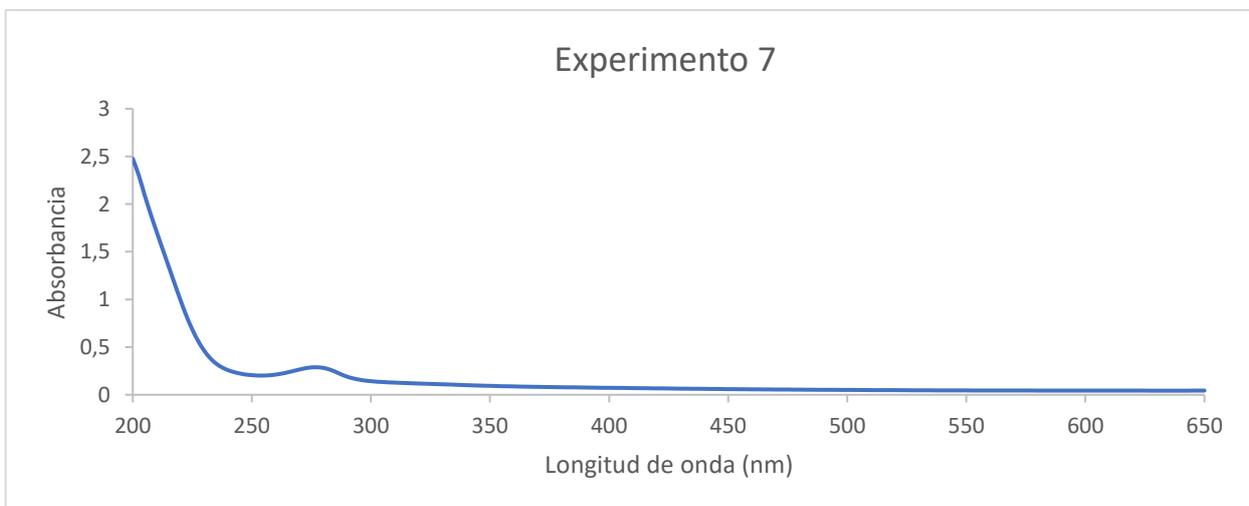


Figura 35: Espectro de absorción de la disolución del experimento 7 del proceso foto-Fenton

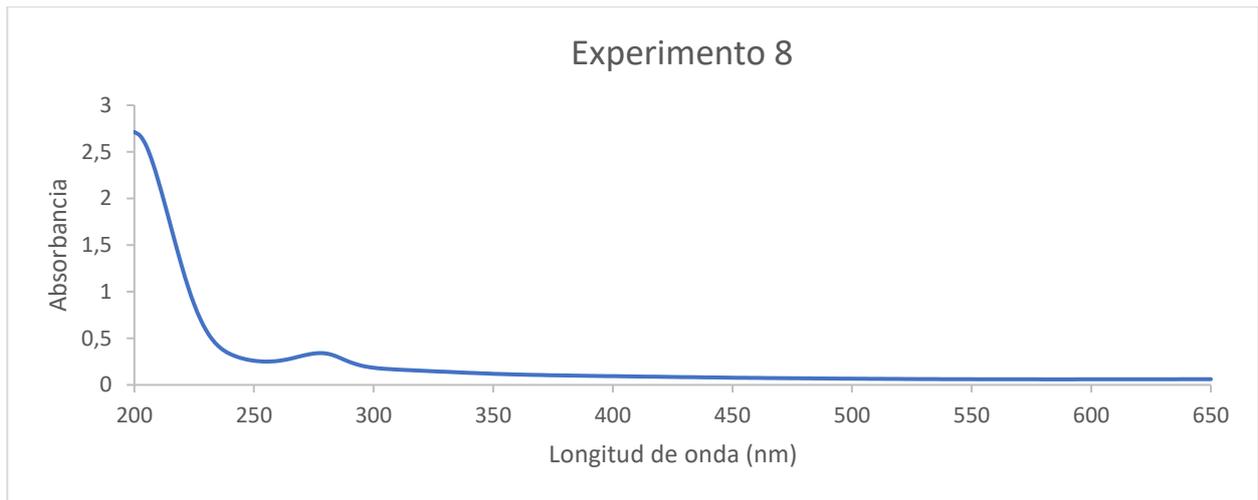


Figura 36: Espectro de absorción de la disolución del experimento 8 del proceso foto-Fenton

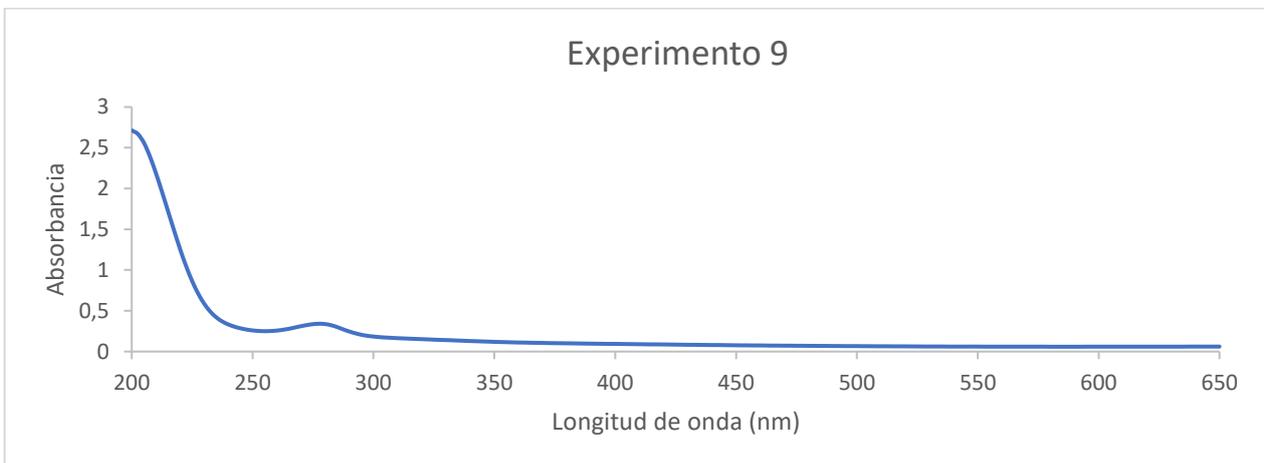


Figura 37: Espectro de absorción de la disolución del experimento 9 del proceso foto-Fenton



Figura 38: Espectro de absorción de la disolución del experimento 10 del proceso foto-Fenton

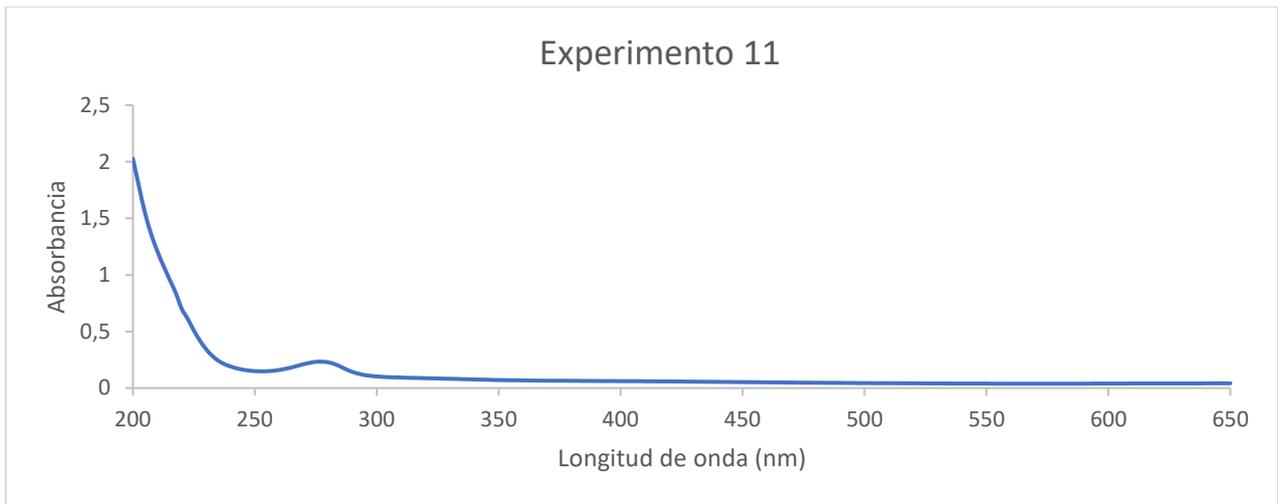


Figura 39: Espectro de absorción de la disolución del experimento 11 del proceso foto-Fenton

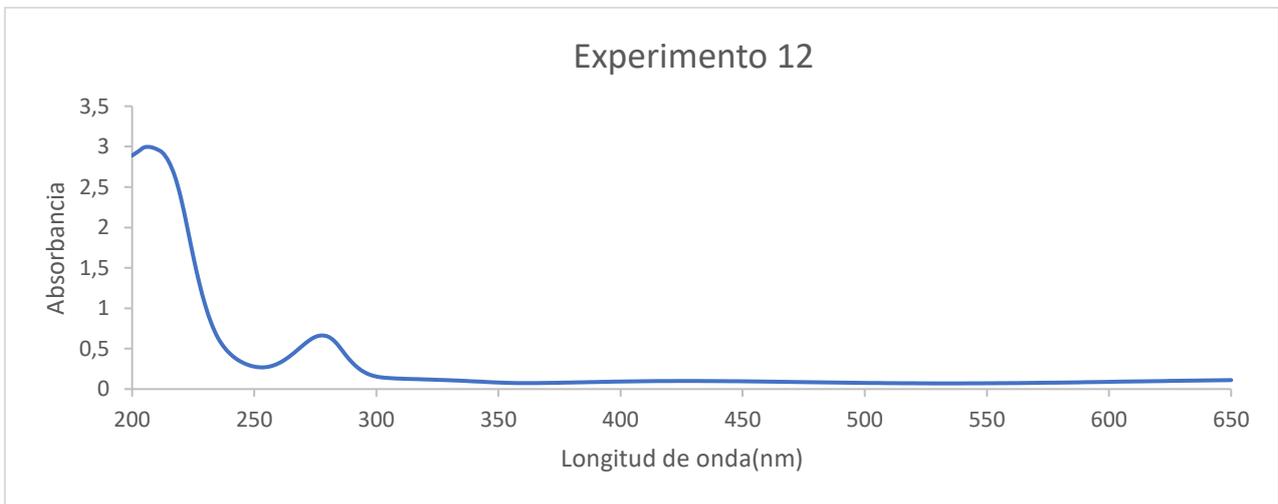


Figura 40: Espectro de absorción de la disolución del experimento 12 del proceso foto-Fenton

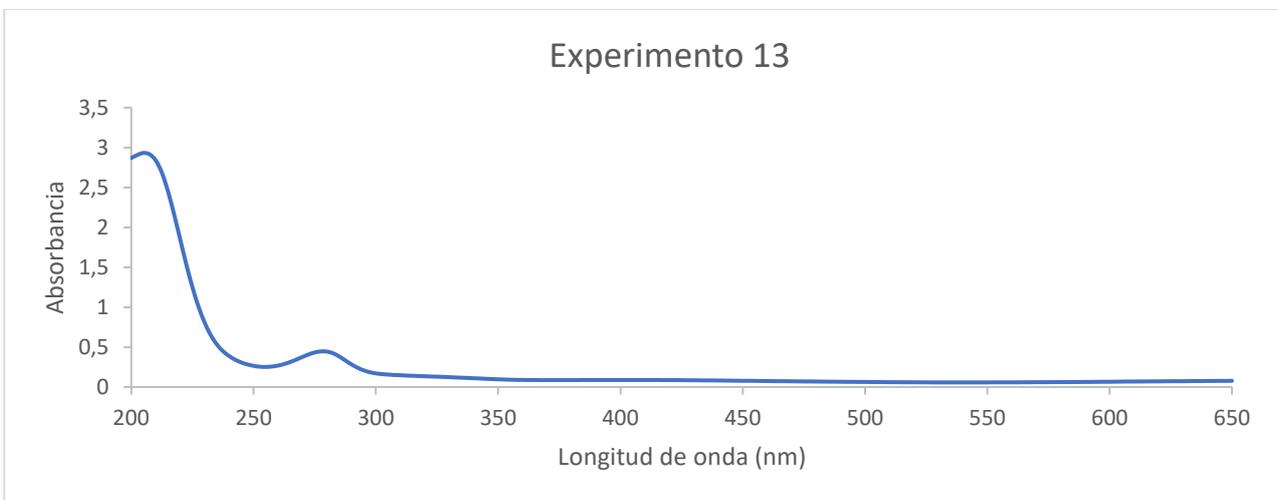


Figura 41: Espectro de absorción de la disolución del experimento 13 del proceso foto-Fenton

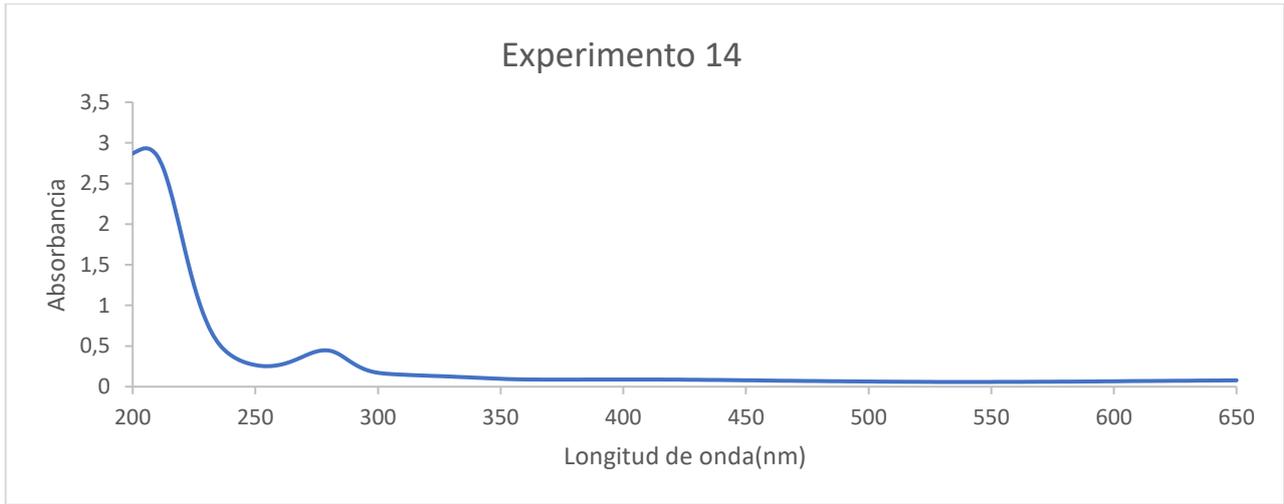


Figura 42: Espectro de absorción de la disolución del experimento 14 del proceso foto-Fenton

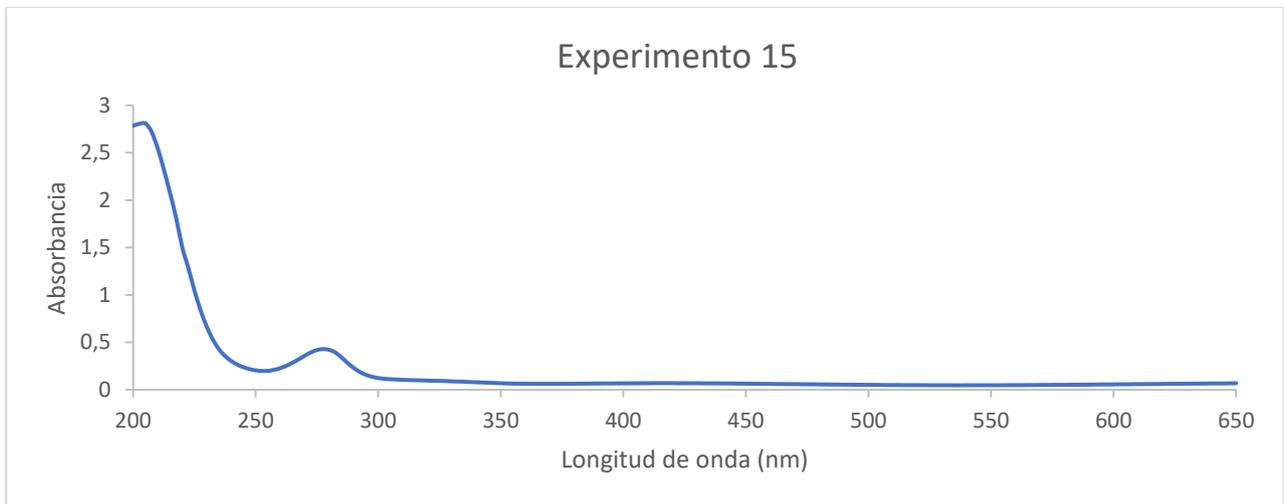


Figura 43: Espectro de absorción de la disolución del experimento 15 del proceso foto-Fenton

4.3. Espectro lámpara

El espectro de la lámpara servirá para poder calcular los valores del VRPA, ya que estos valores serán la intersección entre los espectros de cada muestra y el de la lámpara, de esta manera se consigue saber cuántos fotones son absorbidos por cada muestra.

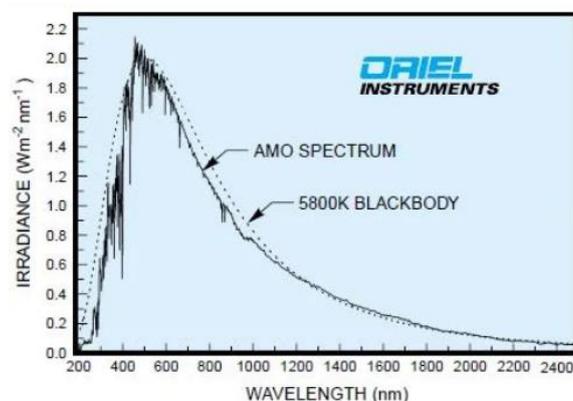


Figura 44: Espectro de la lámpara del simulador solar

4.4. Medidas reactor

Para el diseño del reactor y para poder obtener los valores del VRPA hará falta conocer la profundidad del mismo donde se realizarán todos los experimentos, además del espesor y el diámetro del mismo vaso, obteniendo los siguientes datos

Volumen (mL)	Altura (cm)
50	1,5
100	3
150	4,5
200	6
250	7,5

Tabla 9: Altura del volumen de mezcla en el reactor

Espesor (mm)	Diámetro(cm)
2	6

Tabla 10: Medidas reactor simulado

4.5. Proceso foto-Fenton

4.5.1. Tiempo de retención

Una vez se ha realizado el experimento para obtener los tiempos de retención en la columna del HPLC, se analizarán los gráficos obtenidos por el HPLC para cada contaminante, fijándose en el tiempo de absorción de cada contaminante para así posteriormente poder observar la evolución de la concentración de los mismos en la mezcla. Además, en otro experimento a parte se estudiaba el tiempo de absorción del catecol, para estudiar de la misma manera su evolución en los experimentos. Los tiempos de retención de los contaminantes que se obtuvieron fueron los siguientes:

Contaminantes	Amoxicilina	Acetaminofeno	Cafeína	Acetamiprid	Carbamazepina	Ácido clofíbrico
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Tiempo (min)	9,40	5,63	7,84	12,20	15,18	17,90

Tabla 11: Tiempo de retención contaminantes

El gráfico obtenido de la mezcla de contaminantes a un tiempo 0 sería la siguiente:

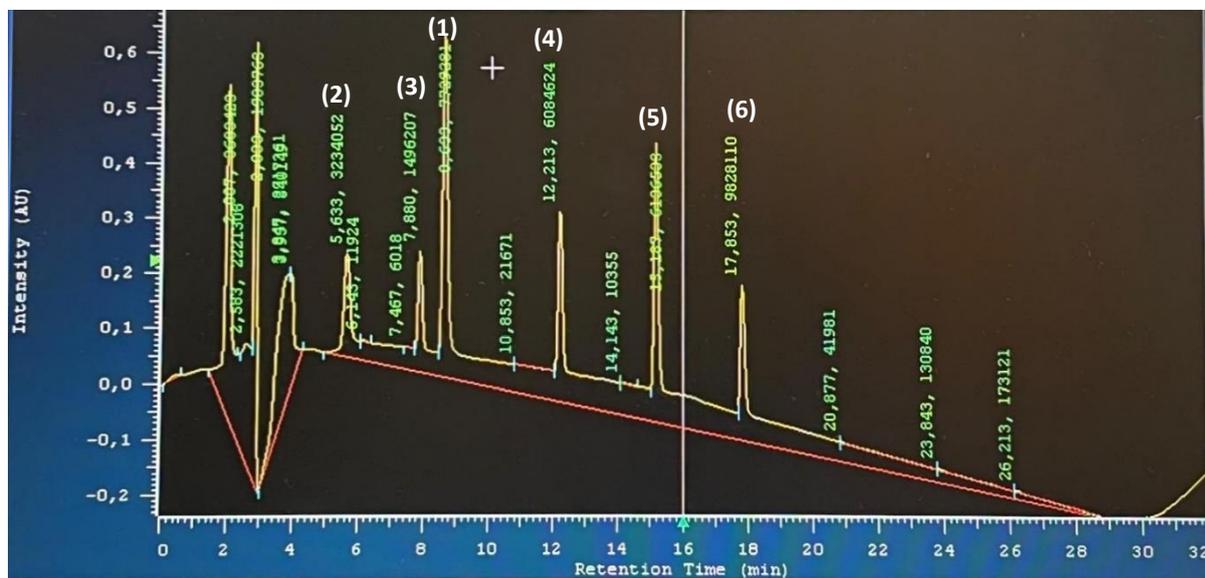


Figura 45: Cromatograma HPLC de la mezcla contaminantes con una concentración de 5 mg/L

4.5.2. Evolución contaminantes

Como hemos mencionado anteriormente se realizarán 15 experimentos, los parámetros que se regularán de los mismos vendrán marcados por la matriz Doehlert la cual nos servirá para poder obtener estudiar todas las posibilidades sin tener que realizar todos los experimentos necesarios. Los parámetros que cambiarán para cada experimento serán: el volumen de la disolución, la concentración de Fe (III) y la relación molar de catecol con el Fe. A continuación, se muestra la evolución de los contaminantes para cada experimento, esta evolución se realiza representado el cociente entre la concentración del contaminante al tiempo que se esté midiendo (C) y la concentración al principio del experimento que en este caso será la misma para todos los experimentos (C_0) respecto al tiempo. La concentración para cada tiempo se obtiene calculando las áreas de pico del cromatograma una vez se conocen los tiempos de retención de cada contaminante, la concentración inicial en cambio siempre será la misma pero también hará falta calcular las áreas de pico para cada contaminante para ver la evolución de los contaminantes. Además, también cabe comentar que el catecol utilizado en todos los experimentos solo da señal en el HPLC en la muestra inicial, ya que a los 5 minutos de irradiación este desaparece por completo de la mezcla en todos los experimentos realizados. Los resultados de los experimentos realizados fueron los siguientes:

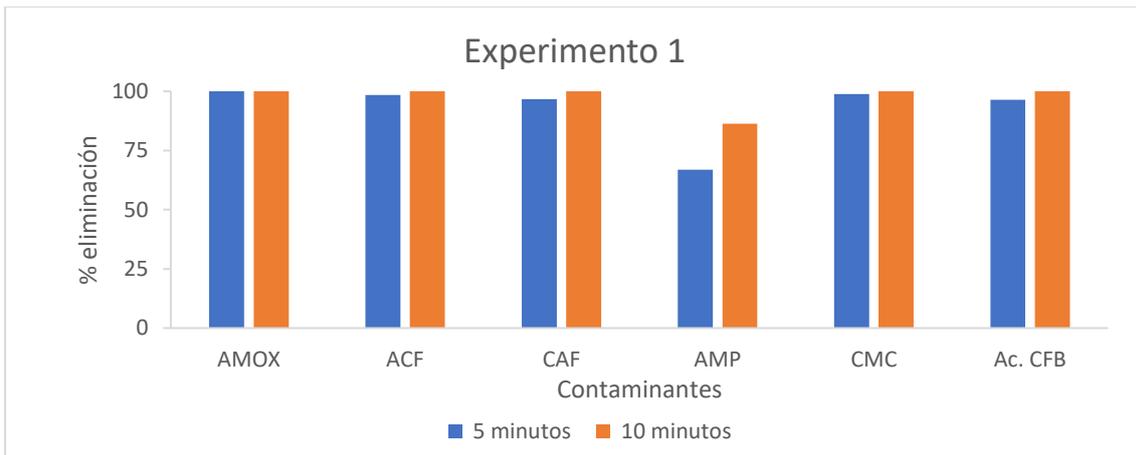


Figura 46: Porcentaje de eliminación de los seis contaminantes en el experimento 1 del proceso foto-Fenton. Concentración inicial de contaminantes 5 mg/L

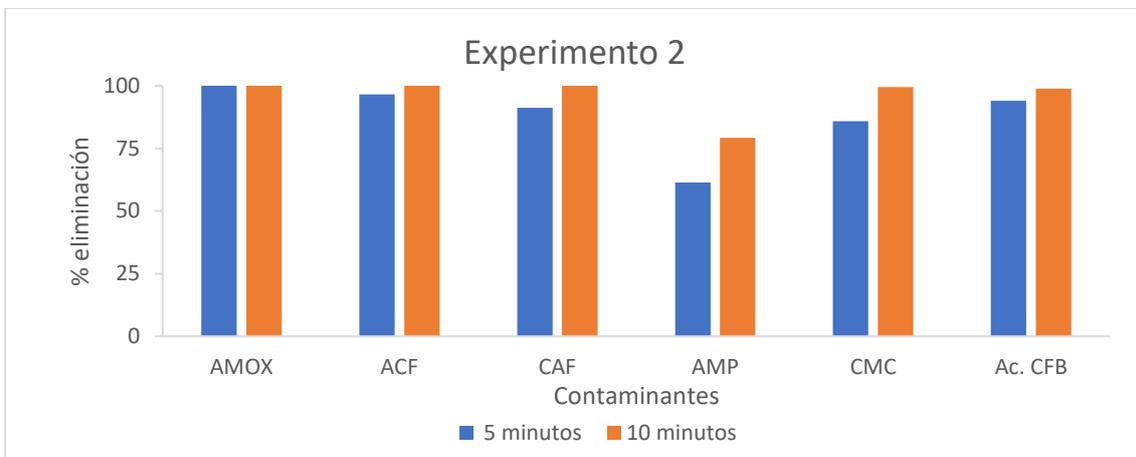


Figura 47: Porcentaje de eliminación de los seis contaminantes en el experimento 2 del proceso foto-Fenton. Concentración inicial de contaminantes 5 mg/L

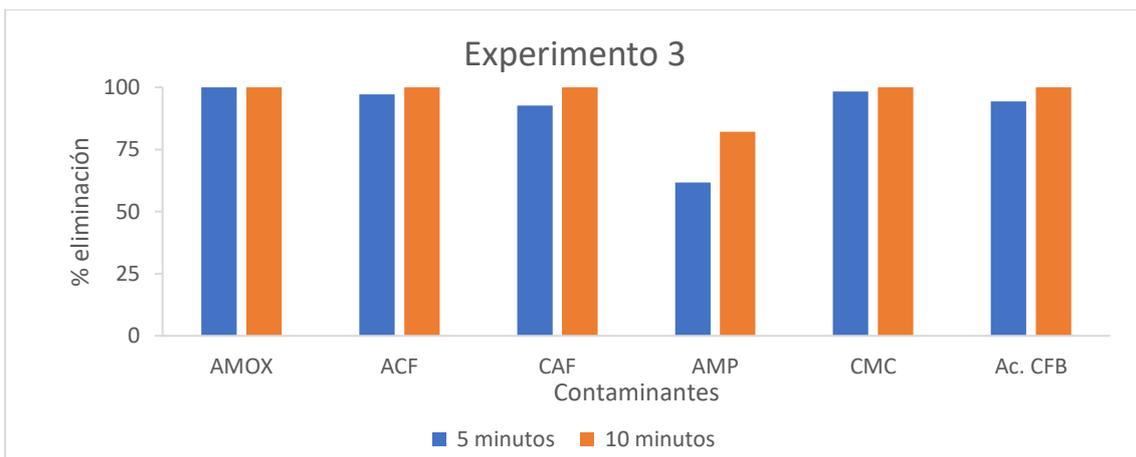


Figura 48: Porcentaje de eliminación de los seis contaminantes en el experimento 3 del proceso foto-Fenton. Concentración inicial de contaminantes 5 mg/L

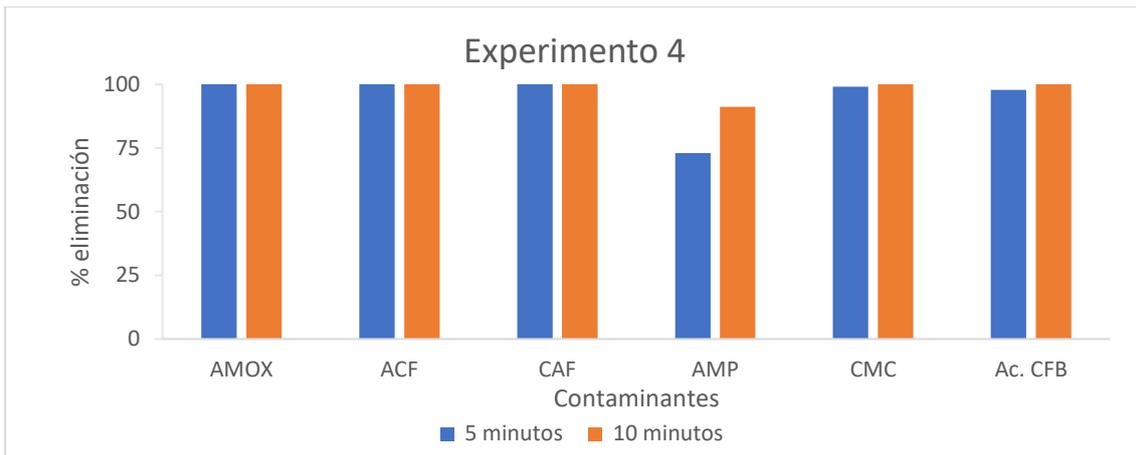


Figura 49: Porcentaje de eliminación de los seis contaminantes en el experimento 4 del proceso foto-Fenton. Concentración inicial de contaminantes 5 mg/L

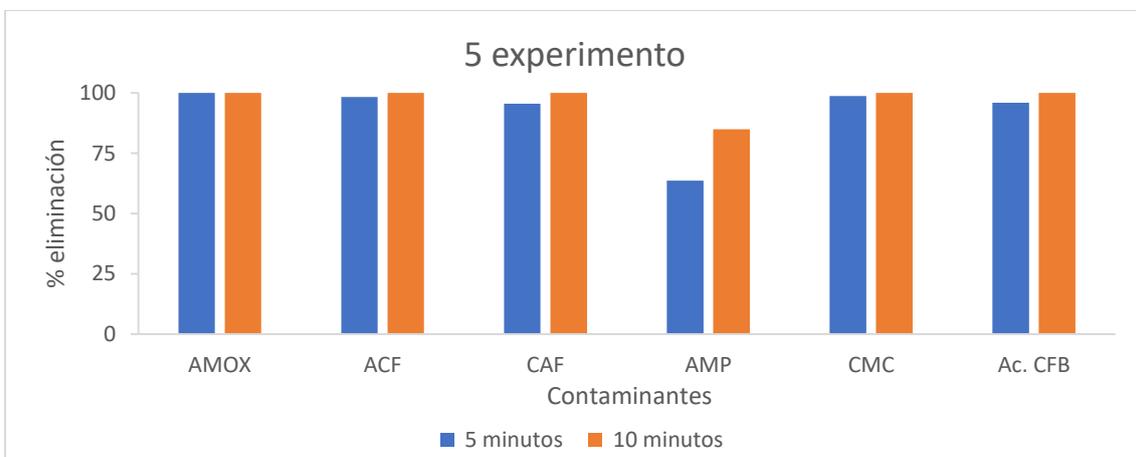


Figura 50: Porcentaje de eliminación de los seis contaminantes en el experimento 5 del proceso foto-Fenton. Concentración inicial de contaminantes 5 mg/L

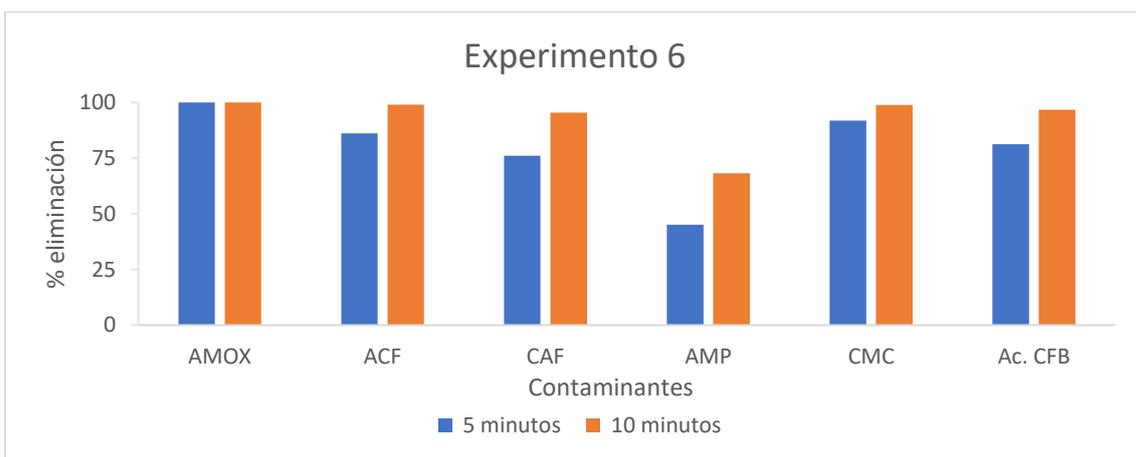


Figura 51: Porcentaje de eliminación de los seis contaminantes en el experimento 6 del proceso foto-Fenton. Concentración inicial de contaminantes 5 mg/L

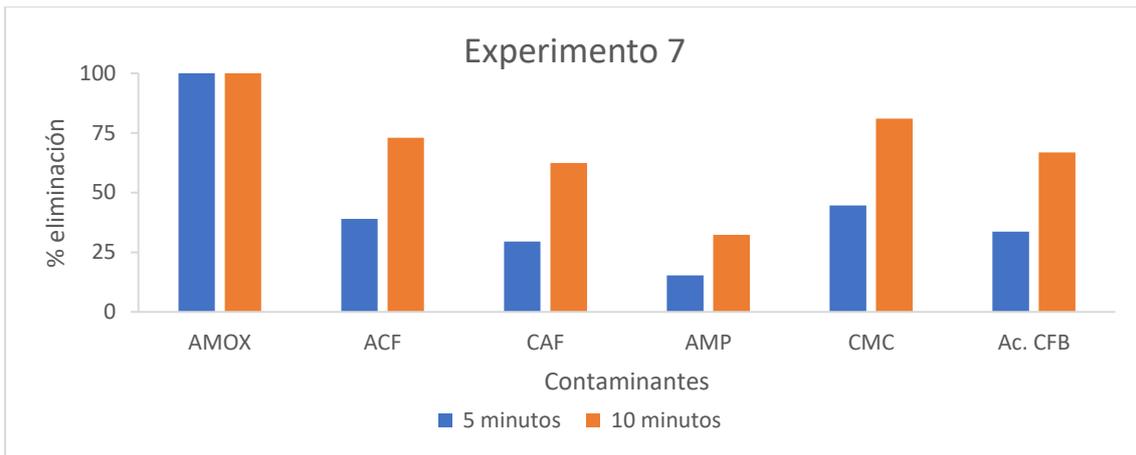


Figura 52: Porcentaje de eliminación de los seis contaminantes en el experimento 7 del proceso foto-Fenton. Concentración inicial de contaminantes 5 mg/L

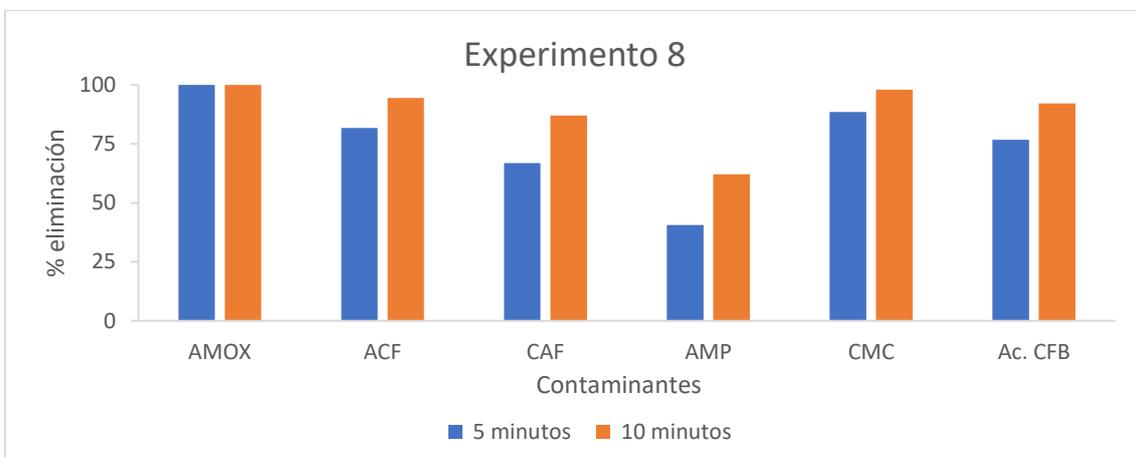


Figura 53: Porcentaje de eliminación de los seis contaminantes en el experimento 8 del proceso foto-Fenton. Concentración inicial de contaminantes 5 mg/L

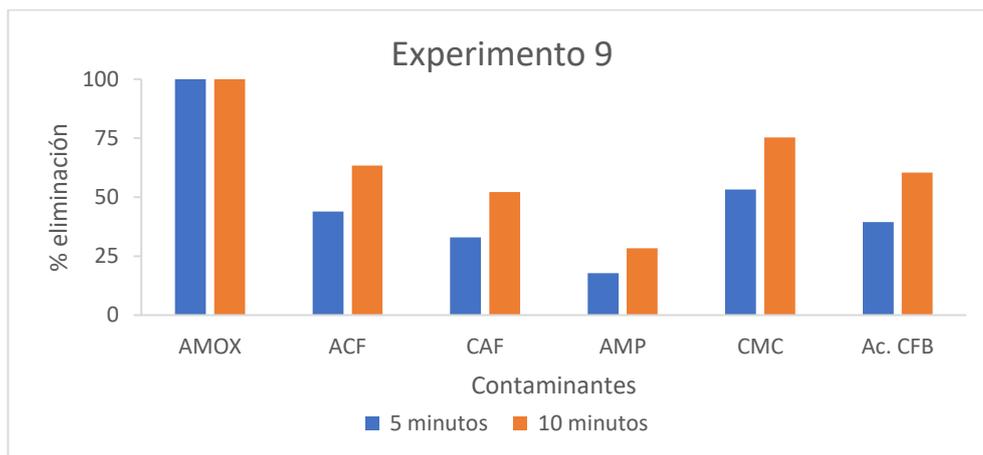


Figura 54: Porcentaje de eliminación de los seis contaminantes en el experimento 9 del proceso foto-Fenton. Concentración inicial de contaminantes 5 mg/L

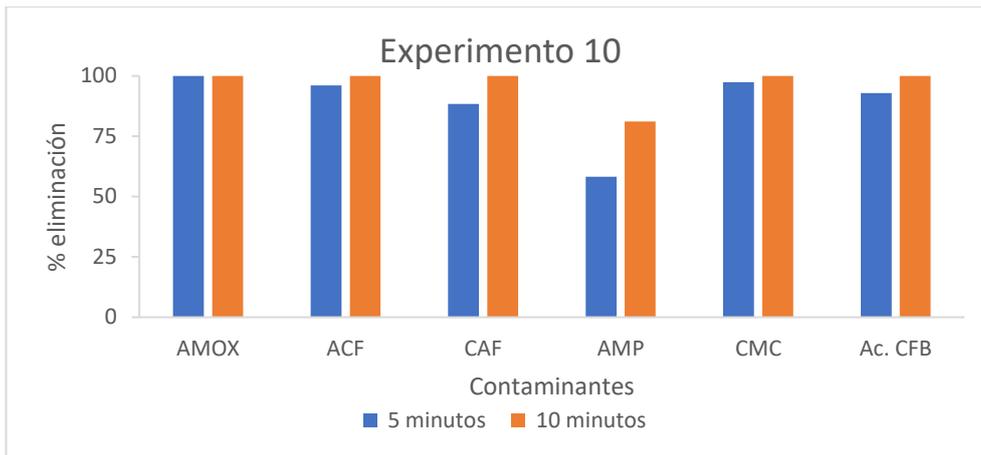


Figura 55: Porcentaje de eliminación de los seis contaminantes en el experimento 10 del proceso foto-Fenton. Concentración inicial de contaminantes 5 mg/L

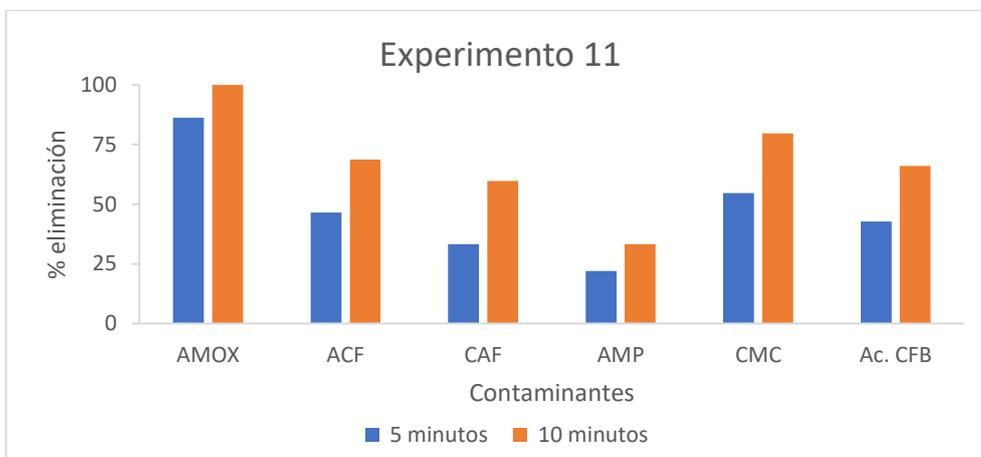


Figura 56: Porcentaje de eliminación de los seis contaminantes en el experimento 11 del proceso foto-Fenton. Concentración inicial de contaminantes 5 mg/L

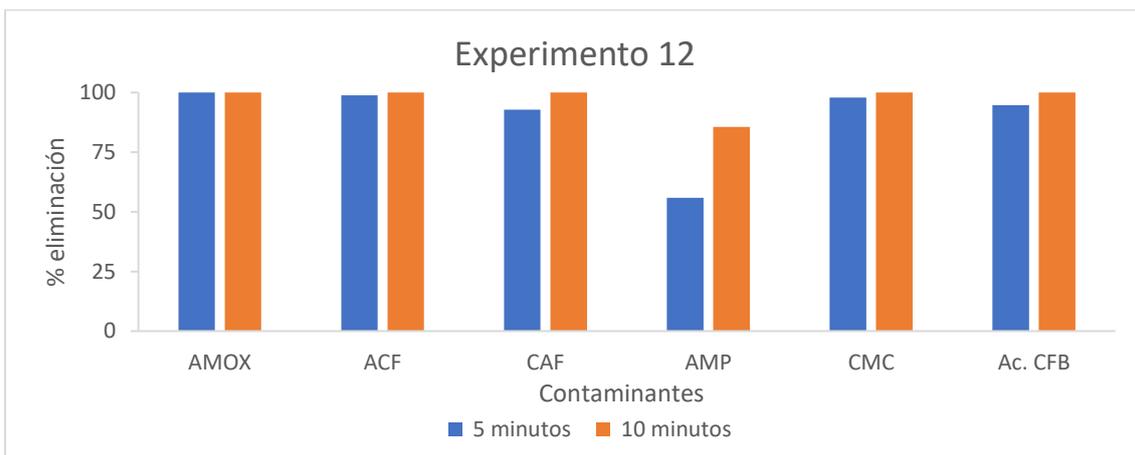


Figura 57: Porcentaje de eliminación de los seis contaminantes en el experimento 12 del proceso foto-Fenton. Concentración inicial de contaminantes 5 mg/L

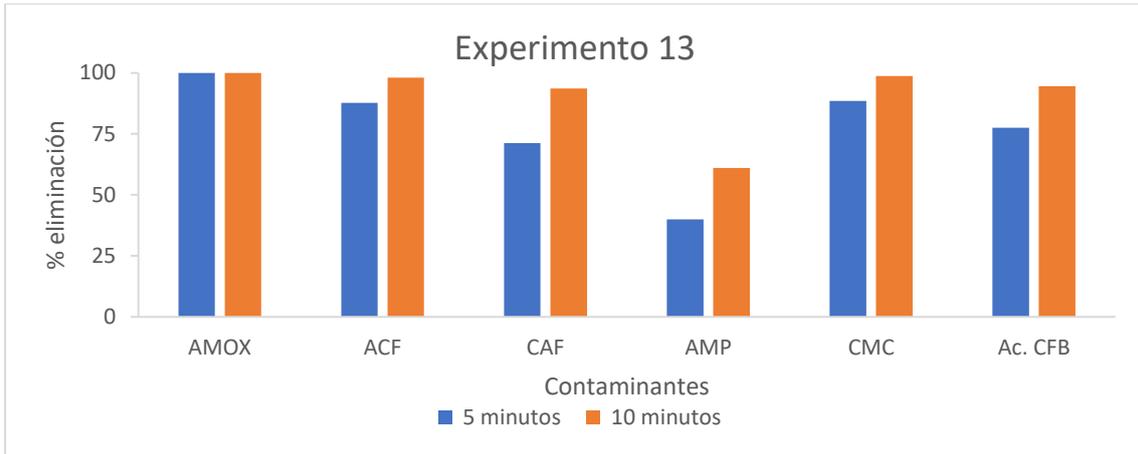


Figura 58: Porcentaje de eliminación de los seis contaminantes en el experimento 13 del proceso foto-Fenton. Concentración inicial de contaminantes 5 mg/L

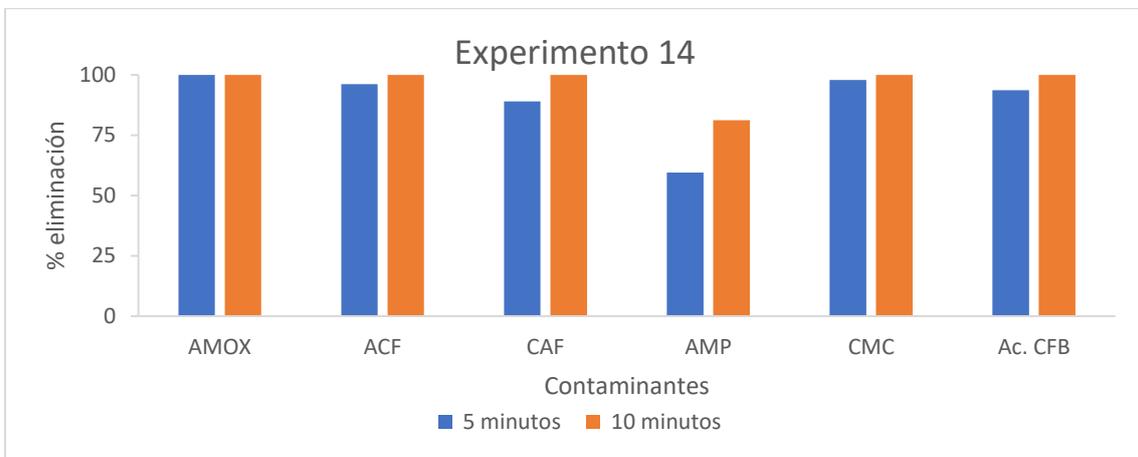


Figura 59: Porcentaje de eliminación de los seis contaminantes en el experimento 14 del proceso foto-Fenton. Concentración inicial de contaminantes 5 mg/L

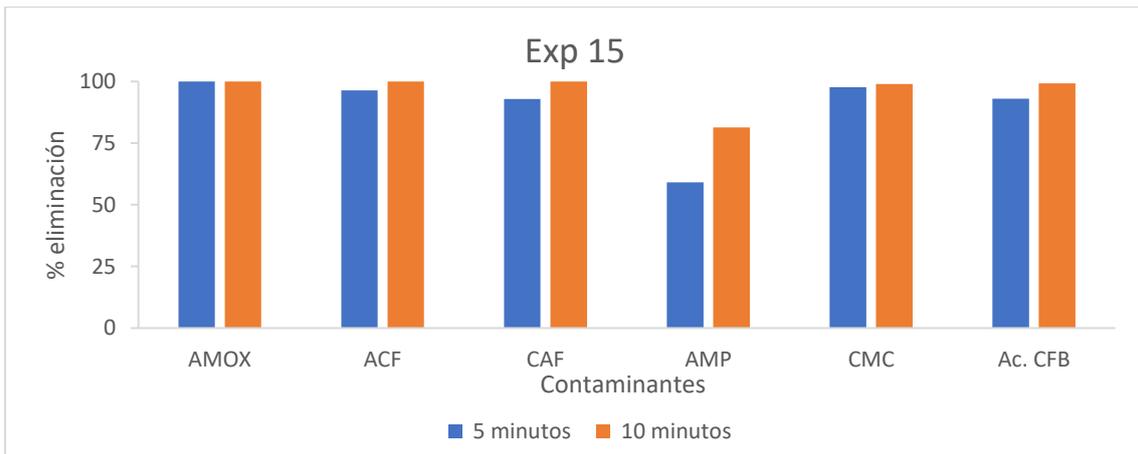


Figura 60: Porcentaje de eliminación de los seis contaminantes en el experimento 15 del proceso foto-Fenton. Concentración inicial de contaminantes 5 mg/L

Número de experimento	% eliminación a los 5 minutos	% eliminación a los 10 minutos
1	91,48	97,25
2	85,81	95,52
3	88,64	96,42
4	93,96	98,23
5	90,41	97,00
6	76,09	91,63
7	32,40	63,11
8	70,92	86,76
9	37,45	55,95
10	86,61	96,22
11	39,82	61,51
12	88,01	97,13
13	73,00	89,19
14	87,26	96,25
15	87,85	95,93

Tabla 12: Tabla resumen del porcentaje de eliminación de los contaminantes

En las anteriores gráficas se puede observar una notable disminución de los contaminantes a los 5 minutos de iniciar el proceso foto-Fenton, superando la mayoría el 70 % de eliminación. Todos los contaminantes excepto el acetamiprid desaparecen mayoritariamente al cabo de 10 minutos en la mayoría de experimentos lo que indica una correcta eliminación a través del proceso foto-Fenton. Los experimentos que cuentan con un menor porcentaje de eliminación son los experimentos 7, 9 y 11, si cuentan con este menor porcentaje de eliminación es debido a la concentración inicial de hierro que presentan. Estos tres experimentos presentan la concentración de hierro más baja, que en este caso es de 1 mg/L, el hierro es fundamental para el proceso foto-Fenton y por lo tanto para la oxidación de los contaminantes, al presentar una concentración de hierro tan baja la eliminación de los mismos se produce de manera más lenta en comparación con los otros experimentos.

Según la normativa vigente para la utilización de agua regenerada para su utilización como agua de riego ^[51] ^[52], no exhibe ningunas concentraciones de los contaminantes, solo advierte de la eliminación de aquellos contaminantes que puedan afectar a la salud y al medio ambiente y en nuestro caso conseguimos la eliminación casi completa de la mayoría de ellos.

4.5.3. Evolución del pH

Se realizó un estudio de la variación del pH en todos los experimentos, únicamente se modificó el pH antes de empezar cada experimento con un tampón para así conseguir que cada mezcla de contaminantes contará con un valor de pH de alrededor de 5, para optimizar la eliminación de contaminantes. Este estudio se realizó con el objetivo de comprobar si se producía una variación de los valores del pH, así como comprobar si estos valores finales estaban asociados con una mejor eliminación de los contaminantes de las mezclas. A continuación, se muestran los valores tanto iniciales como finales de pH de los experimentos realizados utilizando el proceso foto-Fenton:

Número de experimento	pH Inicial (0 min)	pH final (10 min)
1	4,97	3,73
2	5,04	3,80
3	5,07	3,74
4	5,00	3,55
5	4,94	3,56
6	5,00	4,01
7	5,10	4,56
8	4,95	4,04
9	4,96	4,34
10	5,00	3,68
11	5,02	4,17
12	4,98	3,60
13	5,10	3,69
14	4,95	3,85
15	5,00	3,77
Media	5,01	3,87

Tabla 13: Evolución del pH en el proceso foto-Fenton

Como se puede observar, todos los valores finales de pH han disminuido respecto a los valores iniciales. Descartando algún valor, la mayoría de estos valores finales presentan una similitud entre ellos. Como se lleva comentando todo el trabajo el proceso foto-Fenton se encarga de la eliminación de compuestos orgánicos presentes en el medio, formando ácidos carboxílicos. Es debido a la formación de estos ácidos por la que se produce la disminución del pH de las muestras, por lo que si se han formado estos ácidos significa que se ha producido una eliminación de los contaminantes de las muestras.

4.5.4. Evolución concentración de Fe

La concentración de hierro es uno de los parámetros que varía en cada experimento y es por esta razón que se debe hacer un estudio de la concentración en cada experimento con el tiempo. Dependiendo del experimento la concentración de hierro inicial será diferente para cada experimento, el objetivo del estudio es comprobar la evolución de la concentración del mismo y ver si está relacionado con la eliminación de los contaminantes. Para obtener las concentraciones finales del hierro se utilizó el método de la ortofenantrolina, explicado en el apartado 4.5.4|Error! No se encuentra el origen de la referencia. donde se obtiene la concentración de hierro gracias a la absorbancia de la muestra final de cada experimento. La tabla que se muestra a continuación indica la concentración inicial y final del Fe para cada experimento utilizando el proceso foto-Fenton:

Número experimento	[Fe](mg/L) 0 min	Absorbancia final	[Fe](mg/L) 10 min
1	3,00	0,426	3,24
2	3,00	0,429	3,26
3	3,00	0,509	3,87
4	5,00	0,752	5,70
5	3,00	0,522	3,97
6	3,00	0,493	3,75
7	1,00	0,22	1,68
8	3,00	0,336	2,56

9	1,00	0,202	1,55
10	3,00	0,46	3,50
11	1,00	0,183	1,40
12	5,00	0,641	4,87
13	5,00	0,481	3,66
14	3,00	0,435	3,31
15	3,00	0,441	3,35

Tabla 14: Evolución de la concentración de hierro en el proceso foto-Fenton

Los valores de la concentración de hierro varían ligeramente al final del experimento, produciéndose en la mayoría un pequeño aumento de la concentración. Este aumento puede ser debido a la generación de Fe^{2+} cuando se produce la oxidación de los contaminantes, además en ninguno de los experimentos se produce una disminución completa de la concentración de los experimentos, por lo que las cantidades de Fe empleadas son adecuadas ya que a los 10 minutos se produce en la mayoría de los experimentos una oxidación casi completa de la mayoría de los contaminantes.

4.5.5. Evolución concentración de H_2O_2

La concentración de peróxido también necesita de un estudio ya que sin el mismo la generación del radical oxidante hidroxilo no es posible. La cantidad inicial de peróxido que se añade a cada muestra depende del volumen de cada experimento, pero la concentración inicial de peróxido siempre será la misma para todos los experimentos, que en este caso es de 4,78 mmol/L. La determinación de esta concentración final se realiza a través del método del metavanadato, explicado en el apartado 4.5.5, donde se obtiene la concentración de peróxido gracias a la absorbancia de la muestra final de cada experimento. El objetivo de estudiar esta evolución es comprobar cuanto peróxido se consume a lo largo de todo el proceso y si tiene una relación con la eliminación de los contaminantes de las muestras. Las concentraciones finales de peróxido se muestran a continuación en la siguiente tabla:

Número experimento	Absorbancia	[H ₂ O ₂] (mmol/L) 10 min
1	0,316	2,79
2	0,346	3,06
3	0,268	2,37
4	0,226	2,00
5	0,342	3,02
6	0,293	2,59
7	0,455	4,02
8	0,314	2,77
9	0,414	3,66
10	0,261	2,31
11	0,352	3,11
12	0,182	1,61
13	0,286	2,53
14	0,294	2,60
15	0,471	4,16

Tabla 15: Evolución de la concentración de peróxido en el proceso foto-Fenton

La tabla demuestra que la concentración de peróxido se ve reducida en todos los experimentos debido a que actúa como reactivo en el proceso foto-Fenton, reaccionando con el hierro y generando el radical hidroxilo

encargado de la oxidación de los contaminantes. La concentración final de peróxido está relacionada con la concentración de hierro en cada experimento, ya que es con el hierro con el único elemento que reacciona y el cual produce la consumición del peróxido a través de la reacción Fenton (ec 1), por lo que conforme la concentración de hierro es mayor se produce una mayor consumición de la cantidad de peróxido, la cual va ligada a la reducción de la concentración de los contaminantes. Cabe comentar que los valores del experimento número 15 no corresponden con los resultados esperados, ya que al tratarse de la repetición del punto central de la matriz Doehlert debería de dar resultados parecidos a los experimentos 1 y 14, ya que son el mismo experimento.

4.5.6. Valores VRPA

Las 3 variables experimentales que se modifican durante todos los experimentos pueden influir en la absorción de fotones, lo que podría influir en el proceso foto-Fenton y por consiguiente en la eliminación de los contaminantes, es por esta razón que es importante realizar un estudio de la tasa volumétrica de fotones absorbidos de las muestras de cada experimento. Los valores de esta tasa volumétrica se obtuvieron para el Fe junto al catecol a través de las fórmulas indicadas en el apartado 3.5.1 . A continuación, se muestran los valores del VRPA para cada experimento:

Número experimento	VRPA (W)
1	0,06005
2	0,08095
3	0,08766
4	0,10600
5	0,09761
6	0,09568
7	0,04260
8	0,08017
9	0,03213
10	0,09131
11	0,04322
12	0,12743
13	0,12486
14	0,09138
15	0,10006

Tabla 16: Valores VRPA de los distintos experimentos en el proceso foto-Fenton

4.5.7. Superficie de respuesta matriz Doehlert

Una vez se obtuvieron todos los resultados de los experimentos se pudo calcular la superficie de respuesta, para conseguir optimizar el proceso y diseñar el reactor. Gracias al programa Statgraphics se pudo modelar el proceso en una ecuación de segundo orden y obtener las gráficas que se muestran a continuación, las cuales nos proporcionan información muy valiosa acerca del proceso. Se obtuvieron dos superficies de respuesta, el primer estudio se realizó sobre la eliminación de contaminantes y como afectan las 3 variables que se modifican a la eliminación de los mismos. El segundo estudio se realizó sobre la tasa de absorción de fotones y también se estudió el efecto que tenían las 3 variables experimentales en los valores del VRPA. Finalmente se estudiará si hay una correlación entre la eliminación de contaminantes y la tasa de absorción de fotones.

4.5.7.1. Eliminación de contaminantes

El gráfico que nos proporciona información acerca de la influencia de las tres variables experimentales en el proceso es el diagrama de Pareto estandarizado, este diagrama nos indica la influencia que tiene cada variable en el proceso por separado y la influencia que tiene cada variable junto con las otras. El estudio se realizó sobre la influencia de las variables experimentales sobre el porcentaje de eliminación de los contaminantes a los 5 minutos de iniciar el proceso. Se eligieron los valores de eliminación de los contaminantes a los 5 minutos debido a que era más representativo que a los 10 minutos, ya que a este tiempo la mayoría de los contaminantes habían desaparecido por completo. Las tres variables que se analizarán serán:

- Variable experimental A: Volumen de la muestra (ml)
- Variable experimental B: Relación molar de catecol respecto al hierro
- Variable experimental C: Concentración de Fe^{3+} en la muestra (mg/L)

Este fue el primer estudio que se realizó, obteniendo el siguiente gráfico:

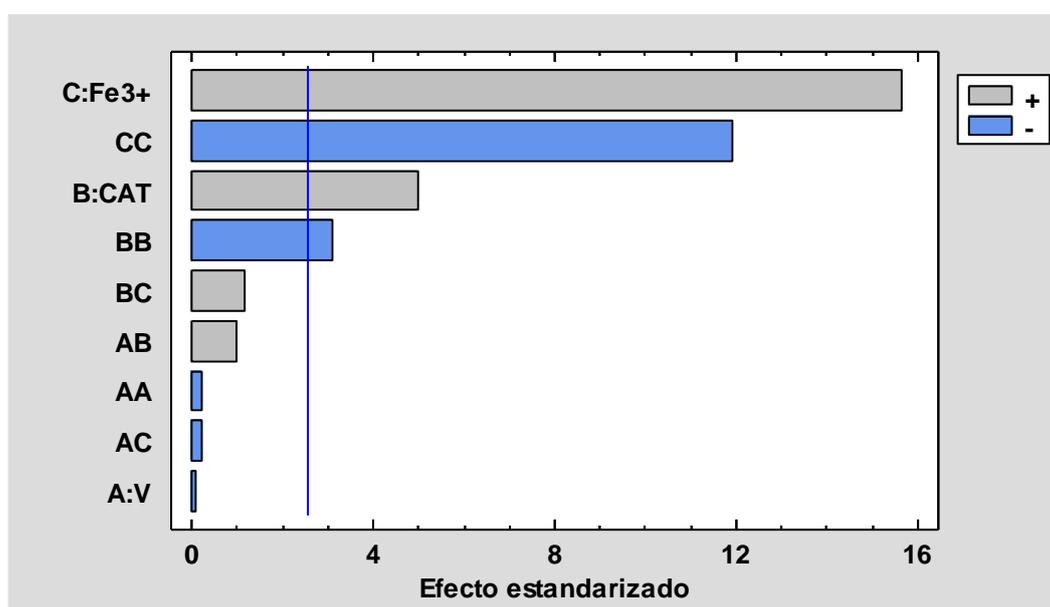


Figura 61: Diagrama de Pareto estandarizado para las 3 variables experimentales sobre la eliminación de los contaminantes a los 5 minutos

Para analizar el diagrama hay que tener en cuenta el efecto estandarizado, si este efecto es superior a la línea perpendicular azul a las barras significa que tiene influencia en el proceso, cuanto mayor sea este efecto más influencia. En cambio, si el efecto de la variable o del conjunto de variables se encuentra por debajo de la línea azul significa que el error cometido es mayor que la influencia de las variables, cuanto menor sea este efecto menos influencia tiene en el proceso. Observando la gráfica se puede notar que lo que más influye en la eliminación de los contaminantes es la variable C, que es la concentración de Fe^{3+} en la muestra. La relación molar de catecol influye en el proceso de eliminación, pero no al nivel que lo hace la concentración de Fe^{3+} . Finalmente se puede observar como el volumen de la muestra es la variable que menos efecto estandarizado presenta, lo que indica que no tiene ninguna influencia en el proceso de eliminación, por lo que la cantidad de volumen a tratar no influirá en la eliminación de contaminantes y es por esta razón que en los estudios posteriores se fijará el volumen a tratar en 250 mL, que es el volumen máximo que se había fijado para el cálculo de la matriz Doehlert.

A continuación, se realizó el mismo estudio, pero excluyendo el volumen de la muestra como variable experimental. Este volumen de muestra se fijó en 250 mL, el diagrama estandarizado de Pareto para las otras dos variables experimentales sobre el porcentaje de eliminación de los contaminantes a los 5 minutos fue el siguiente:

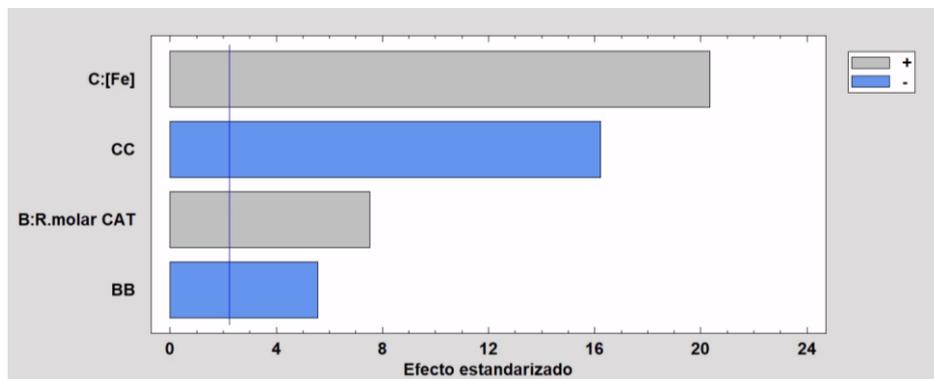


Figura 62: Diagrama de Pareto estandarizado para las 2 variables experimentales para la eliminación de los contaminantes a los 5 minutos

Al igual que en el diagrama anterior se puede observar que la variable que más influye en la degradación de los contaminantes es la concentración de hierro (C), además esta variable tiene un efecto cuadrático representado por la variable CC, indicando que si se duplica la concentración de hierro está también tendría una influencia importante sobre el proceso. La relación molar de CAT también influye en el proceso, pero tiene mucha menos influencia que la concentración de Hierro, estas influencias sobre el proceso se pueden observar de manera muy adecuada en la siguiente gráfica:

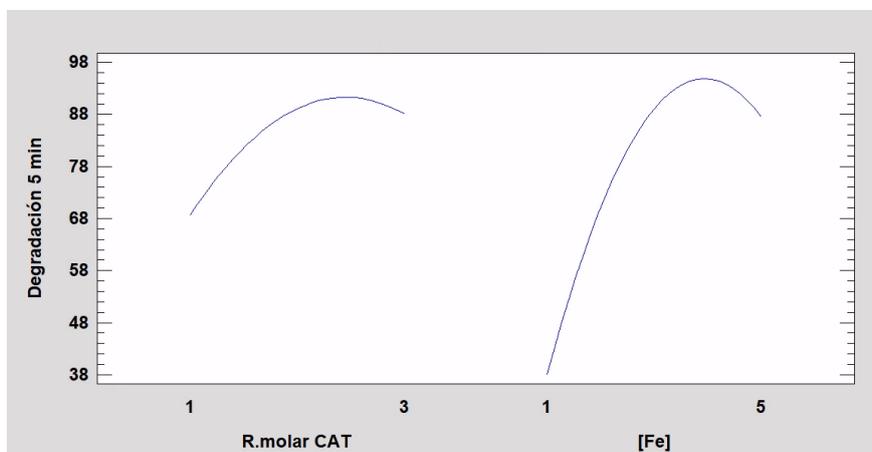


Figura 63: Gráfica de efectos principales de la variable B y la variable C para la eliminación de los contaminantes a los 5 minutos

En esta gráfica se observa como si se utiliza el valor más pequeño de concentración de Fe^{3+} el porcentaje de degradación es muy bajo en comparación a cuando se utilizan valores más altos, con la relación molar de catecol ocurre una cosa similar pero la diferencia entre los porcentajes de eliminación no es tan pronunciada.

La superficie de respuesta calculada para este proceso sería la mostrada en la figura de abajo. Gracias a esta superficie de respuesta, se puede determinar el porcentaje de degradación utilizando cualquier valor de las variables experimentales. Tanto en la superficie de respuesta como en los contornos de la misma se puede apreciar que conforme aumenta la concentración Fe^{3+} aumenta el porcentaje de degradación, siendo el máximo porcentaje que se puede obtener de eliminación en el modelo de un 97%. Debido a la optimización

de la respuesta se consigue alcanzar este porcentaje, el cual se obtiene utilizando una relación molar de catecol de 2,45 y una concentración de Fe^{3+} de 3,93 mg/L.

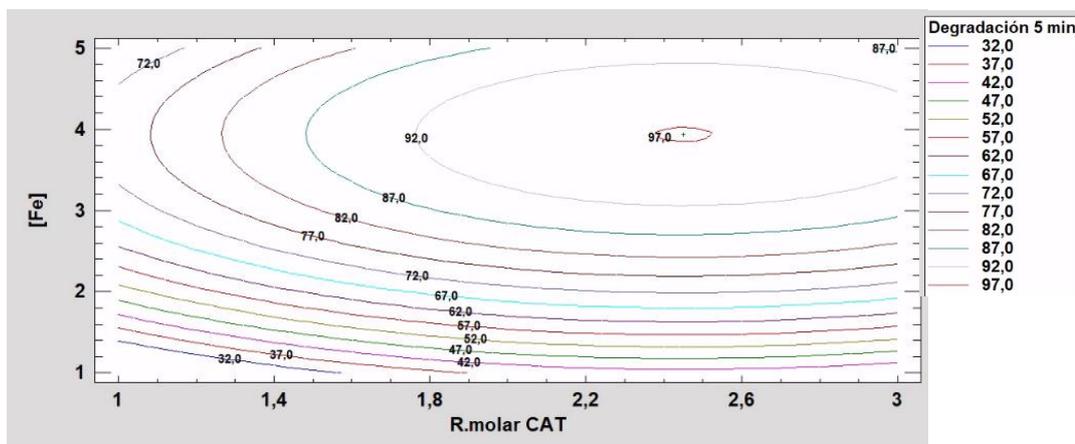


Figura 64: Contornos de la superficie de respuesta para las variables experimentales B y C para el % de eliminación de contaminantes a los 5 minutos. Volumen de la muestra= 250 mL

La ecuación de regresión que se ajusta a los datos y la cual se obtiene con el mismo programa, modela el porcentaje de eliminación de los contaminantes a los 5 minutos mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Degradación (5 min)} = 69,2982 + 52,5719 \cdot B + 51,7765 \cdot C - 10,7266 \cdot B^2 - 6,57422 \cdot C^2 \quad (39)$$

Siendo:

- B: relación molar de catecol respecto al hierro
- C: concentración de Fe^{3+} en la muestra (mg/L)

4.5.7.2. Tasa de absorción de fotones (VRPA)

Una vez se había realizado el estudio sobre la eliminación de los contaminantes se realizó el mismo estudio de las variables experimentales pero esta vez sobre la tasa de absorción de fotones de la muestra. En esta parte también se estudió la influencia que tenían las 3 variables experimentales sobre la absorción de fotones y para ello también se recurrió al diagrama de Pareto estandarizado.

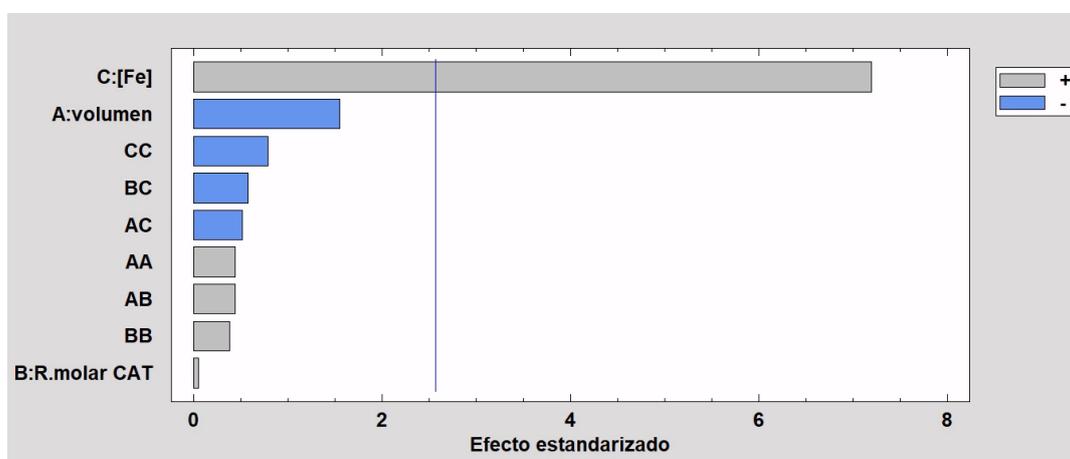


Figura 65: Diagrama de Pareto estandarizado para las 3 variables experimentales para la tasa de absorción de fotones de las muestras

El diagrama nos indica que la única variable que afecta al proceso y de manera muy significativa es la concentración de Fe^{3+} , una vez se conocía este dato se realizó el mismo estudio, pero excluyendo las demás variables ya que exceptuando la concentración de Fe^{3+} el resto de variables no tenían ninguna influencia en la tasa de absorción de fotones(W) de las muestras preparadas para los experimentos utilizando el proceso foto-Fenton. Se obtuvo la superficie de respuesta estimada para el VRPA y fijando la relación molar de catecol en un valor de 2:

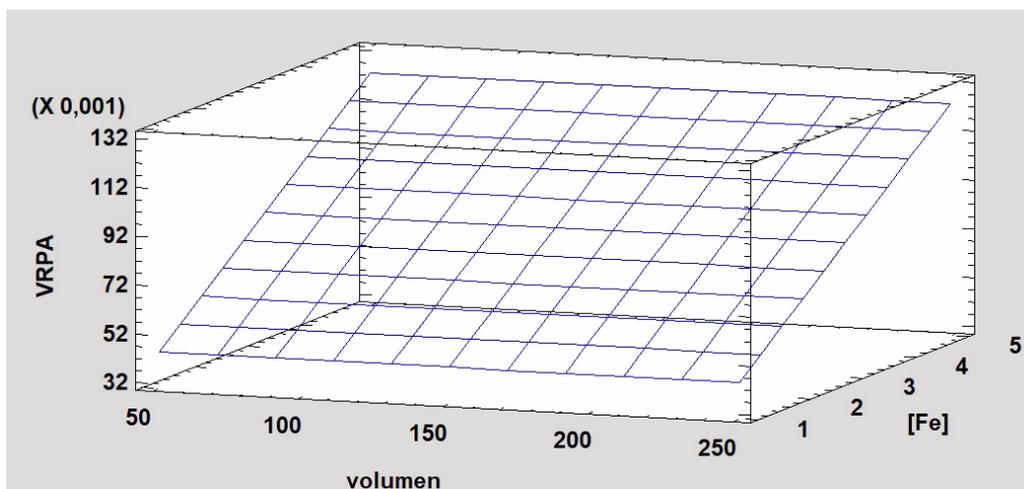


Figura 66: Superficie de respuesta estimada Superficie de respuesta para las variables experimentales A y C para el VRPA (W).
Relación molar de catecol=2

Esta superficie de respuesta nos indica visiblemente que los valores de VRPA aumentan conforme aumenta la concentración de Fe^{3+} , siendo esta la única variable experimental que afecta a los valores del VRPA, obteniendo los máximos valores de absorción cuando se utiliza la máxima concentración de Fe^{3+} posible que es de 5 mg/L. La influencia de esta variable se aprecia de manera muy correcta en la siguiente gráfica:

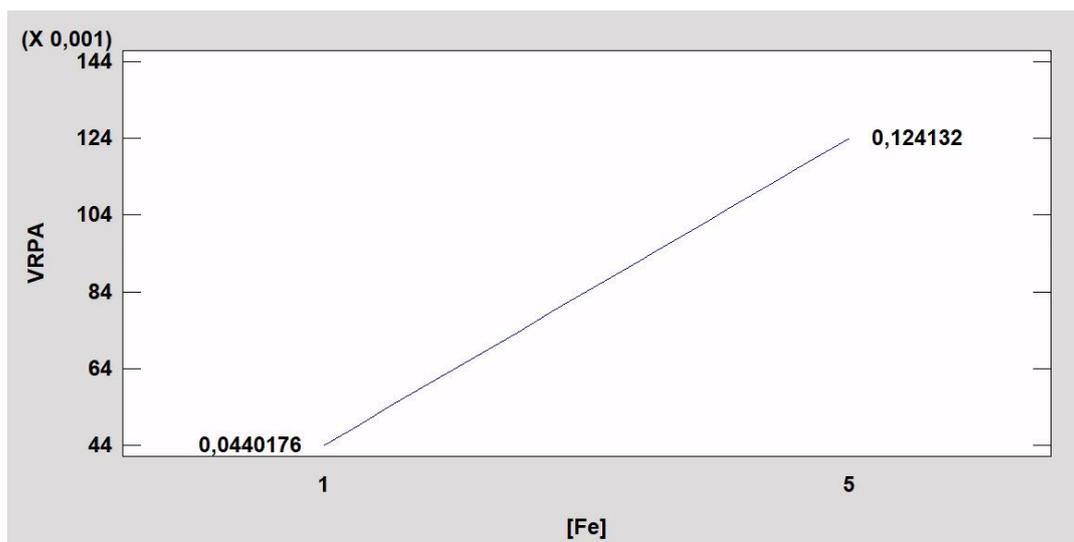


Figura 67: Gráfica de efectos principales de la variable C para el VRPA

Como se observa en la gráfica, los valores del VRPA tienen un comportamiento lineal, alcanzando el valor máximo de 0,124132 W y el valor mínimo de 0,0440176 W cuando se utilizan los valores máximos y mínimos de concentración de Fe^{3+} . La ecuación de regresión que se ajusta a los resultados experimentales y modela el sistema es la siguiente:

$$VRPA(W) = 0,023989 + 0,0200286 \cdot C \quad (40)$$

Siendo

- C: concentración de Fe^{3+} en la muestra (mg/L)

Una vez se tenían las superficies de respuesta tanto para la eliminación de los contaminantes a los 5 minutos como para el VRPA, se intentó buscar una correlación entre ambos resultados, obteniendo la siguiente gráfica:

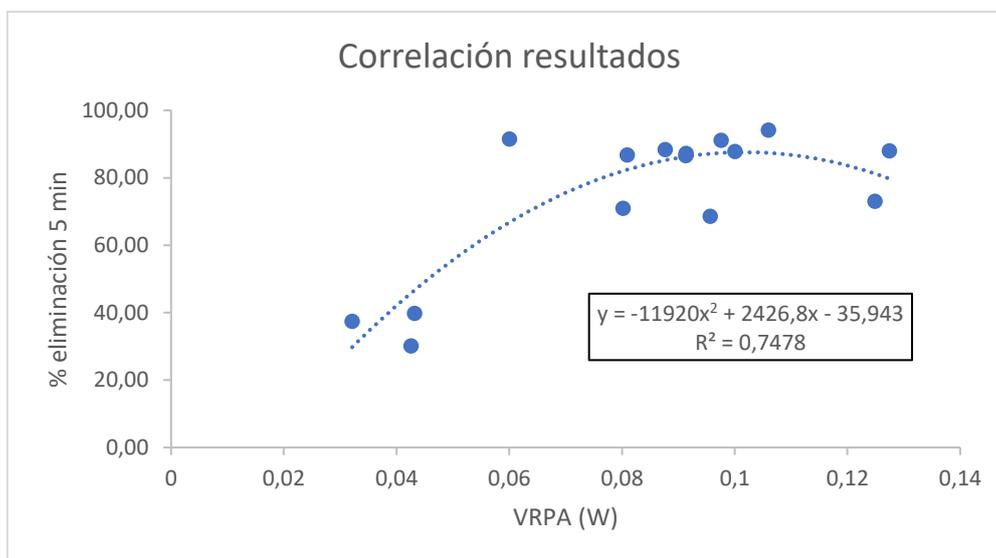


Figura 68: Correlación entre el porcentaje de eliminación de los contaminantes a los 5 minutos y los valores del VRPA

La gráfica muestra que sí que hay una estrecha relación entre el porcentaje de eliminación de los contaminantes a los 5 minutos y los valores del VRPA pero que no es una relación totalmente lineal. Esto indica que la tasa de absorción de fotones no es el único factor que afecta a la eliminación de los contaminantes, esto se demuestra en los 3 primeros puntos que presentan con el porcentaje de eliminación de contaminantes más bajo. Estos 3 puntos son los tres experimentos que cuentan con el valor de concentración de Fe^{3+} más bajo que en este caso es de 1 mg/L.

5. Diseño del reactor

Una vez se conocían todos los resultados el siguiente paso era el diseño del reactor, habrá que tener en cuenta el origen del agua que vamos a tratar, el tipo de reactor seleccionado y el propósito final del agua que se va a tratar. El agua que trataremos en el reactor provendrá de un efluente secundario de una EDAR, el reactor se construirá cerca de la salida de este efluente. El objetivo del reactor es tratar esta agua aplicando un proceso foto-Fenton y utilizarla posteriormente para agua de riego, esta agua de riego estará libre de contaminantes CECs, unos tipos de contaminantes que actualmente son difíciles de eliminar en la mayoría de plantas depuradoras.

5.1. Escalado reactor

Para el siguiente trabajo se escogió el tipo de reactor solar *raceway pond reactor* debido a su mayor eficiencia para tratar volúmenes grandes y debido a su bajo costo económico. El proyecto ha consistido en realizar un proceso foto-Fenton para eliminar contaminantes, pero a escala de laboratorio, en este caso estudiando el efecto del volumen, la concentración de hierro y la relación molar de catecol con el hierro. Una vez se han obtenido los resultados a escala de laboratorio el siguiente paso es escalarlo para un uso industrial y de esta manera poder tratar volúmenes más grandes.

El primer paso fue obtener la cantidad de volumen que trataremos, también conocido como lote. Para calcular el volumen de este lote hará falta conocer la superficie sobre la que irradiaremos y la profundidad del reactor. La superficie en este caso se seleccionó teniendo en cuenta otros reactores del mismo tipo, en concreto el estudiado en el Gualda-Alonso. E en el año 2022 ^[38], donde la superficie irradiada era de 100 m². Respecto a la profundidad del reactor como se ha observado en los resultados el volumen no afecta al porcentaje de eliminación, dentro de los volúmenes estudiados en el proyecto, por lo que la profundidad del reactor seleccionada para el escalado será de 7,5 cm, que es la profundidad máxima para de esta manera conseguir tratar el máximo volumen. Las condiciones en las que se realizó el proceso foto-Fenton en el laboratorio fueron las siguientes:

Diámetro vaso precipitados (cm)	Profundidad (cm)	Tiempo irradiación (min)	Volumen (L)	Radiación simulador solar (W/m ²)
6	7,5	10	0,250	67

Tabla 17: Condiciones experimentales del reactor simulado a escala de laboratorio

El primer paso es obtener la cantidad de energía que llega a nuestra muestra en el laboratorio, para ello se aplicaron las siguientes fórmulas:

$$Potencia\ lab\ (W) = Radiacion\ simulador\ solar\ \left(\frac{W}{m^2}\right) \cdot \text{Área reactor}(m^2) \quad (41)$$

$$Potencia\ lab\ (W) = 67 \frac{W}{m^2} \cdot (0,06\ m \cdot 0,075\ m) = 0,3015\ W$$

$$Energía\ lab\ (J) = Potencia\ \left(\frac{J}{s}\right) \cdot Tiempo\ (s) \quad (42)$$

$$Energía\ lab\ (J) = 0,3015\ W \cdot 600\ s = 180,9\ J$$

$$Energía\ lab\ (J/L) = \frac{Energía\ (J)}{Volumen\ (L)} \quad (43)$$

$$\text{Energía} \left(\frac{J}{L} \right) = \frac{180,9 J}{0,250 L} = 723,6 \frac{J}{L}$$

Una vez se obtuvieron estos datos haría falta conocer la radiación solar que le llegará a la muestra, teniendo en cuenta que el reactor únicamente trabajará de día, siendo la radiación solar promedio de 30 W/m². Se aplicarán las mismas fórmulas de antes teniendo en cuenta que la profundidad del reactor será la misma y las variables que variarán serán la superficie de irradiación y la radiación solar promedio.

$$\text{Potencia (W)} = 30 \frac{W}{m^2} \cdot (100 m^2) = 3000 W$$

$$\text{Volumen (m}^3\text{)} = \text{Superficie (m}^2\text{)} \cdot \text{Profundidad (cm)} \quad (44)$$

$$\text{Volumen (m}^3\text{)} = 100 m^2 \cdot 0,075 m = 7,5 m^3$$

Teniendo en cuenta la energía absorbida por litro calculada en el laboratorio, se calculan ahora la energía que es capaz de absorber el nuevo volumen.

$$\text{Energía (J)} = \text{Volumen (L)} \cdot \text{Energía lab} \left(\frac{J}{L} \right) \dots \quad (45)$$

$$\text{Energía (J)} = 7500 L \cdot 723,6 \left(\frac{J}{L} \right) = 5427000 J$$

Para calcular el tiempo de tratamiento del volumen calculado para el reactor, se despejará el tiempo de la ecuación ():

$$\text{Tiempo(s)} = \frac{5427000 J}{3000 \frac{J}{s}} = 1809 s = 30,15 \text{ min}$$

El caudal del reactor se calculará de la siguiente manera:

$$\text{Caudal} = \frac{\text{Volumen}}{\text{Tiempo}} \dots \quad (46)$$

$$\text{Caudal} = \frac{100 m^2 \cdot 0,075 m}{0,5025 h} = 14,925 \frac{m^3}{h}$$

Por lo que el reactor escalado contará con las siguientes características:

Superficie irradiada (m ²)	Profundidad (cm)	Tiempo irradiación (min)	Volumen (m ³)	Radiación solar promedio (W/m ²)
100	7,5	30,15	7,5	30

Tabla 18: Características reactor escalado

Pese a que la profundidad del líquido en el reactor será de 7,5 cm a la hora de construirlo esta profundidad podrá alcanzar incluso los 10 cm para evitar de esta forma la evacuación del agua por los dos canales, la siguiente tabla muestra las características técnicas del reactor *raceway* que se ha empleado en algunas investigaciones donde también se utiliza el proceso foto-Fenton, y que se ha utilizado como fuente para poder escalar el reactor en este proyecto ^[38]:

Dimensión canales	Profundidad real reactor (cm)	Velocidad de rotación de la rueda de paletas (rpm)
25 m (largo) · 2 m (ancho)	10	22

Tabla 19: Características técnicas del reactor utilizado para el escalado

5.2. Escalado productos químicos

Una vez se obtuvo el volumen del reactor, se escalaron los productos químicos ya que la cantidad de estos aumenta con el volumen a tratar, para ello se tuvo en cuenta las variables experimentales donde el porcentaje de eliminación era más alto. Si nos fijamos en la superficie de respuesta obtenida en el apartado 4.5.7.1, el porcentaje de eliminación máximo se alcanza cuando el volumen es de 250 mL, una relación molar de catecol de 2,45 y una concentración de Fe^{3+} de 3,93 mg/L. Teniendo también en cuenta que un lote son 7500 L, partiremos de todos estos valores para escalar los productos químicos:

- **Cantidad Fe:**

$$3,93 \frac{mg}{L} \cdot \frac{7500 L}{1 Lote} = 29475 \frac{mg Fe^{3+}}{Lote} = 29,475 g \frac{Fe^{3+}}{Lote}$$

$$Masa Fe = 29,475 g \frac{Fe^{3+}}{Lote} \cdot \frac{1 mol Fe^{3+}}{55,85 g Fe^{3+}} \cdot \frac{1 mol Fe(NO_3) \cdot 9H_2O}{1 mol Fe^{3+}} \cdot \frac{404 g Fe(NO_3) \cdot 9H_2O}{1 mol Fe(NO_3) \cdot 9H_2O}$$

$$= 213,21 g Fe(NO_3) \cdot 9H_2O/Lote$$

- **Cantidad CAT**

$$[CAT] = Relación molar CAT \cdot Molaridad Fe = 2,45 \cdot \frac{3,93 \frac{mg}{L}}{55,85 \frac{mg}{mmol}} \cdot \frac{110,100 g}{1 mol CAT} = 18,983 \frac{mg}{L}$$

$$Masa CAT = 18,983 \frac{mg}{L} \cdot \frac{7,5 m^3}{1 Lote} \cdot \frac{1000 L}{1 m^3} = 142371,45 mg = 142,37 g CAT/Lote$$

- **H₂O₂**

$$Volumen H_2O_2 = 0,444 \frac{\mu L H_2O_2}{mL disolución} \cdot \frac{7,5 m^3}{1 Lote} \cdot \frac{1000000 L}{1 m^3} = 3330000 \mu L \frac{H_2O_2}{Lote} = 3,33 \frac{L}{Lote}$$

- **PH**

Para regular el pH, hay que tener en cuenta a que valor de pH queremos bajar nuestra agua residual antes de hacerla pasar por el reactor y a que pH sale el agua residual del EDAR para así poder saber cuánta cantidad de ácido sulfúrico nos hace falta. Normalmente el agua residual llegará a nuestro sistema a un pH 7 y el objetivo es bajarlo a un pH 5, ya que es a este pH es favorable para tratar el agua y para realizar el proceso foto-Fenton, en cambio a pH más altos este proceso se ve desfavorecido. Teniendo todo esto en cuenta se calcula la cantidad de ácido sulfúrico necesaria:

$$pH = -\log_{10}[H^+] \quad (47)$$

$$5 = -\log_{10}[H^+]$$

$$[H^+] = 1 \cdot 10^{-5} mol \frac{H^+}{L}$$

$$7 = -\log_{10}[H^+]$$

$$[H^+] = 1 \cdot 10^{-7} \frac{H^+}{L}$$

$$[H^+] = 1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-5} = 0,0000099 \frac{H^+}{L}$$

$$\begin{aligned} \text{Volumen } H_2SO_4 &= 0,0000099 \frac{H^+}{L} \cdot \frac{1 \text{ mol } H_2SO_4}{2 \text{ mol } H^+} \cdot \frac{100 \text{ g disolución}}{40 \text{ g } H_2SO_4} \cdot \frac{98,08 \text{ g } H_2SO_4}{1 \text{ mol } H_2SO_4} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3}{1,30 \text{ g}} \\ &= \frac{0,001 \text{ L}}{1 \text{ cm}^3} \cdot \frac{7500 \text{ L}}{1 \text{ Lote}} = 0,0070 \frac{\text{L}}{\text{Lote}} = 7,0023 \frac{\text{mL}}{\text{Lote}} \end{aligned}$$

Por lo que, para tratar 1 lote, es decir 7500 litros harán falta las siguientes cantidades de reactivos:

$Fe(NO_3) \cdot 9H_2O$ (g)	Catecol (g)	H_2O_2 (L)	H_2SO_4 (mL)
213,21	142,37	3,33	7,0023

Tabla 20: Reactivos necesarios para tratar un lote

5.3. Descripción del proceso

Una vez escalado el reactor y determinadas sus dimensiones, así como identificadas las cantidades de los productos químicos necesarios para el tratamiento de un lote, se procede a describir el proceso completo. Este abarca desde la llegada del agua residual hasta el vertido del agua tratada en las acequias de riego.

El proceso cuenta con una bomba centrífuga la cual se encarga de enviar el agua residual a un tanque de acondicionamiento de 8 m³, es en este tanque donde se produce la adición del ácido sulfúrico para conseguir de esta manera reducir el pH del agua a tratar. A continuación, otra bomba impulsará el agua desde el tanque al reactor *raceway pond reactor*, el cual tardará 15 minutos en llenarse, gracias a que el caudal de la bomba es de 500 l/min. Cuando el reactor contaba con los 7,5 m³ de agua se pasaba a añadir con las bombas dosificadoras las cantidades necesarias tanto de catecol como de hierro, el peróxido se añadía una vez habían transcurrido 10 minutos desde la adición del hierro. Una vez se añadía el peróxido empezaba el proceso foto-Fenton, donde se genera el radical hidroxilo y donde se produce la degradación de los contaminantes. Transcurrido el tiempo de retención decretado anteriormente se pasaba al vaciado del reactor, el cual se realizaba con otra bomba la cual contaba con el mismo caudal que la bomba de llenado, por lo que el tiempo de vaciado del reactor será el mismo que el de llenado, 15 minutos. Esta agua libre de contaminantes se dirigirá a diferentes acequias de riego. Todo este proceso completo se puede apreciar de una manera más precisa en el diagrama de flujo representado en el apartado 8.2.2.

Los elementos más importantes del proceso de han comentado en el anterior proceso, pero también cabe destacar que el proceso también contará con diferentes elementos de control, los cuales podrán advertir de cualquier anomalía. A pesar de que en el actual proyecto se haya utilizado catecol, debido a su buen funcionamiento como complejante este podría ser sustituido por cualquier sustancia húmica que realizará el mismo efecto, evitando de esta manera tanto su toxicidad como su alto coste económico. Además, también habrá que tener en cuenta que se ha trabajado con una cantidad de peróxido en exceso, ya que si nos fijamos en los resultados del peróxido al final de los experimentos se puede observar que sigue habiendo unas concentraciones notables de peróxido, por lo que para tratar agua residual con utilizar la mitad del peróxido del añadido sería suficiente para conseguir los mismos resultados, reduciendo de esta manera los costos en este producto.

6. Estudio económico

El proceso foto-Fenton es una tecnología avanzada de tratamiento de aguas residuales la cual ofrece soluciones efectivas para la degradación de contaminantes. Sin embargo, para evaluar la viabilidad del actual proyecto a nivel industrial es crucial realizar un análisis económico exhaustivo. Este estudio económico tiene como objetivo evaluar la viabilidad financiera del proyecto presentado anteriormente, considerando todos los costes que participen en el proyecto. Cabe destacar que en este estudio no se tendrán en cuenta los gastos financieros, por lo que no se realizará un estudio de rentabilidad, además tampoco se tendrá en cuenta el resto de la plata piloto solo aquellos elementos mencionados en el apartado anterior y por último tampoco se tendrá en cuenta el beneficio que se podría obtener por la venta del agua tratada, ya que esta agua será utilizada por la misma empresa de la depuradora. En este estudio también se describirán algunas características de cada tipo de coste y finalmente se calculará el coste por m³ de agua tratada.

6.1. Presupuesto inversión (Obra civil)

En este primer apartado del estudio se detallarán los elementos esenciales para el correcto funcionamiento del proceso foto-Fenton. Se incluirán todos los factores que influirán en la inversión inicial necesaria para su implementación.

- **Raceway pond reactor y rueda de paletas:**

Como se ha mencionado anteriormente el tipo de reactor que se utilizará para el tratamiento del agua residual será el reactor solar tipo *raceway*, este reactor contará con una profundidad de 10 cm y una superficie de 100 m² dividido en dos 1les de 25 metros de largo por 2 metros de ancho. Tanto el material seleccionado para su construcción como la rueda de paletas fue obtenido como fuente de un prototipo realizado en la plataforma solar de Almería, el cual ha sido fuente de investigación por investigadores de la misma plataforma ^[38] ^[39].

El material utilizado para su fabricación será polietileno de alta densidad, la única labor manual requerida será la excavación del terreno para instalar la estructura del reactor. El agua circulará a través de los canales gracias a la rueda de paletas la cual contará con 8 aspas, y será propulsada por un motor eléctrico trifásico de 1 CV.



Figura 69: Prototipo de reactor *raceway pond* reactor para el proyecto ^[38]

- **Bombas centrífugas**

Como se ha descrito antes el proceso incluirá con 3 bombas centrífugas, una encargada de transportar el agua del efluente secundario al tanque de acondicionamiento, otra para mover el agua del tanque al reactor y otra para vaciar el reactor y transportar el agua a las acequias de riego. La bomba seleccionada será la misma para los 3 procesos descritos, se trata de una electrobomba que cuenta con las siguientes características ^[40]:

- Corriente: monofásica 230 V
- Potencia (kW): 1,12
- Altura máxima (m): 24,5
- Caudal máximo (l/min): 500



Figura 70: Bomba centrífuga

- **Bombas dosificadoras de reactivos**

Para la adición tanto del hierro, como del ácido sulfúrico como del catecol, o de cualquier sustancia húmica hará falta unas bombas dosificadoras que depositen el producto al principio de la rueda de paletas o en el tanque de acondicionamiento. Para este caso también se seleccionó la misma bomba para los tres reactivos, esta bomba dosificadora digital contaba con las siguientes características ^[41]:

- Corriente: 100-240 V
- Potencia (kW): 0,016
- Caudal máximo (l/h): 3



Figura 71: Bomba dosificadora de catecol y hierro

- **Bomba dosificadora de peróxido:**

Para el peróxido se utilizará otro tipo de bomba dosificadora ya que para el proceso foto-Fenton requiere de más cantidad que el resto de reactivos, en el proyecto se ha trabajado en exceso de peróxido y como hemos mencionado anteriormente este podría ser un parámetro que si se estudiará su consumo real se podría disminuir su coste. La bomba dosificadora para el peróxido cuenta con las siguientes características ^[42]:

- Corriente: 220 V
- Potencia (kW): 0,08
- Caudal máximo (l/min): 6



Figura 72: Bomba dosificadora de peróxido

- **Tanque de acondicionamiento**

El tanque de acondicionamiento será utilizado para conseguir reducir el ph del agua residual proveniente de la depuradora, consiguiéndolo bajarlo a 5 para que se produzca el correcto funcionamiento del proceso foto-Fenton. El tanque seleccionado se trata de un depósito vertical de fondo plano capaz de albergar 8 m³, siendo el lote para nuestro proyecto de 7,5 m³. Cuenta con un diámetro de 2,12 metros y una altura de 2,40 metros [43].



Figura 73: Tanque de acondicionamiento

Todos los elementos descritos forman el presupuesto inicial de inversión, el precio de cada uno y el total sería el mostrado en la siguiente tabla:

Equipamiento	Unidad	Precio (€) /unidad	Total
Bomba peróxido	1	1490,4	1490,4
RPR y pala	1	1780	1780
Bomba centrífuga	3	452,23	1356,69
Bomba dosificadora	3	329,31	987,93
Tanque de acondicionamiento	1	1401,18	1401,18

Tabla 21: Lista de precios inversión inicial

Siendo el precio total de todo el equipamiento de 7016,20 euros (CI₀). Estos son los elementos principales considerados para la inversión inicial, en esta inversión no se tienen en cuenta los precios derivados de la ingeniería civil y cimentaciones, tuberías, los elementos de control ni la mano de obra de toda la instalación. Suponiendo una vida útil del reactor de 20 años, se puede calcular el gasto de amortización necesario, aplicando la siguiente fórmula:

$$GA = \frac{CI_0}{V_u} \quad (48)$$

Siendo:

- CI₀: el coste inicial de inversión (€)
- V_u: la vida útil del reactor (años)

$$GA = \frac{7016,20 \text{ €}}{20 \text{ años}} = 350,81 \frac{\text{€}}{\text{año}}$$

Para conocer el precio por m^3 de agua tratada primero hará falta saber cuántos m^3 se tratarán en un año (V_t), para averiguar este valor habrá que tener en cuenta varios parámetros:

$$V_t = V_R \cdot \frac{t_w}{t_p} \cdot d \dots \quad (49)$$

Donde:

- V_R : volumen del reactor (m^3)
- t_w : tiempo durante el que trabaja el reactor (h)
- t_p : tiempo del proceso foto-Fenton completo, incluyendo el llenado y el vaciado del reactor (h)
- d : días al año en el que el reactor estará puesto en marcha (días)

$$V_t = 7,5 \, m^3 \cdot \frac{8 \, h}{1,169 \, h} \cdot 252 \, \text{días} = 12932,288 \, \frac{m^3}{\text{año}}$$

Cada día el reactor trabajará durante 8 horas, que será la jornada laboral de los trabajadores de la planta, el tiempo del proceso completo incluye el llenado del reactor, el tiempo durante el que se realiza el proceso foto-Fenton y el vaciado del reactor. Los días durante los que el reactor trabajará son los días laborables, si tenemos en cuenta el año 2025 los días laborables serán de 252 días, que son los mismos que para el año 2024. Por lo que una vez tenemos el volumen que tratamos al año se puede calcular el coste de amortización por metro cúbico (GI_v):

$$GA_v = \frac{GI}{V_t} \dots \quad (50)$$

$$GA_v = 350,81 \, \frac{\text{€}}{\text{año}} \cdot \frac{1 \, \text{año}}{12932,288 \, m^3} = 1,843 \, \text{€/} \, m^3$$

6.2. Costes fijos

Los costes fijos son aquellos costes que la empresa debe afrontar independientemente de su producción o actividad, estos suelen permanecer constantes con el tiempo. Dentro de estos costes se tendrá en cuenta los gastos de amortización y los costes en el personal, encargados de controlar y regular el buen funcionamiento tanto del proceso foto-Fenton como del reactor.

6.2.1. Gastos en personal

Para el control del proyecto descrito anteriormente no se requiere de una gran cantidad de personas para su funcionamiento, por lo que para el proyecto se contará con un operario y con un ingeniero químico, estos dos responsables no tendrán una dedicación exclusiva a este proceso si no que realizarán otras tareas en la planta depuradora, tanto el operario como el ingeniero se aseguraran del buen funcionamiento del proceso foto-Fenton así como de detectar y solucionar cualquier anomalía causada a lo largo del proceso.

El jornal de cada uno de los trabajadores viene establecido por diferentes convenios, el del operario pertenece al convenio colectivo del ciclo integral del agua ^[44]. Este convenio establece que un operario perteneciente al grupo profesional 2-nivel A tendría un salario anual por un contrato de 40h semanales de 20.649,80 €/año, este operario se caracteriza por tener una especialización técnica y se encargará tanto de del funcionamiento como del mantenimiento de la planta. El salario del ingeniero viene decretado por el convenio colectivo general de la industria química ^[45], este convenio establece que un ingeniero químico del grupo 6 tendría un salario anual por un contrato de 40h semanales de 31.971,17 €/año. Este ingeniero se caracterizará por tener una carrera universitaria y una experiencia profesional, se encargará de la integración coordinación y supervisión tanto del proceso foto-Fenton como de la planta. Teniendo en cuenta la dedicación de cada trabajador y su salario anual:

Cargo	Cantidad	€/año	Dedicación	Total
Operarios	1	20649,8	20%	4129,96
Ingenieros	1	31971,17	10%	3197,117

Tabla 22: Lista de precios trabajadores

Lo que da un total de 7327,077 €/año (GP) en trabajadores que aseguren el buen funcionamiento de todo, si tenemos en cuenta los m³ tratados al año se puede conseguir el precio del personal por cada m³ tratado (GP_V), con la siguiente fórmula:

$$GP_V = GP \cdot V_t \dots \quad (51)$$

$$GP_V = 7327,077 \frac{\text{€}}{\text{año}} \cdot \frac{1 \text{ año}}{12932,288 \text{ m}^3} = 0,567 \text{ €/m}^3$$

6.3. Costes variables

Los costes variables de cualquier proyecto son aquellos gastos que cambian en proporción directa con el nivel de actividad de la planta, estos fluctúan durante el tiempo, al contrario que los costes fijos. Dentro de este tipo de gastos, los que afectan al presente proyecto son los gastos en productos químicos, los gastos energéticos y los gastos en mantenimiento.

6.3.1. Gastos en productos químicos

El gasto de estos productos químicos irá directamente relacionado con la cantidad de agua tratada, en este caso 1 lote corresponde con 7,5 m³, el escalado de estos productos se ha descrito en el apartado 5.2. A continuación, se describirán los precios de los diferentes reactivos:

Nombre	Precio por unidad	unidad	Precio/ud	unidad	Cantidad (1 lote)	Precio (€) /lote
Fe (NO ₃) · 9H ₂ O ^[46]	265,3	€/5kg	53,06	€/kg	0,2132	11,31
Catecol ^[47]	302	€/kg	302	€/kg	0,00129311	0,39051934
H ₂ O ₂ ^[48]	1800	€/1000L	1,8	€/L	3,33	5,994
H ₂ SO ₄ ^[49]	40,63	€/L	40,63	€/L	0,007002346	0,28450532

Tabla 23: Tabla resumen de los gastos en productos químicos

Por lo que el precio total de los productos químicos para tratar un lote es de 17,98 €, como se conocen la cantidad de m³ por lote, dividimos el precio total de los productos entre los m³ del lote y se obtiene un coste de 2,398 €/m³ de productos químicos (GPQ_V).

6.3.2. Gastos energéticos

Para los gastos energéticos en este caso únicamente se tendrán en cuenta los gastos asociados al consumo de todas las bombas participes en el proyecto, el valor del kWh en España fue tomado a día 25/07/2024 pero hay que tener en cuenta que el valor de la luz puede cambiar diariamente. A continuación, se muestra una tabla resumen del gasto energético en el proyecto:

Maquinaria	cantidad	kW/unidad	Total (kW)
Bomba peróxido ^[42]	1	0,08	0,08
Bomba centrífuga ^[40]	3	1,11855	3,35565
Bomba dosificadora ^[41]	3	0,016	0,048

Tabla 24: Tabla resumen de los gastos energéticos

La suma de toda la maquinaria da una potencia total de 3,484 kW (P_T), teniendo en cuenta que el precio del kWh era de 0,09132 € (C_p)^[50], se puede calcular el gasto energético (GE) a través de la siguiente fórmula:

$$GE_V = \frac{(P_T \cdot C_p \cdot t_w \cdot d)}{V_t} \dots \quad (52)$$

$$GE_V = \frac{3,484 \text{ kW} \cdot 0,09132 \frac{\text{€}}{\text{kWh}} \cdot 8h \cdot 252 \text{ días}}{12932,288 \text{ m}^3/\text{año}} = 0,0496 \text{ €/m}^3$$

6.3.3. Gastos en montaje y mantenimiento

Los gastos de montaje (GMO) de todos los equipos, tuberías, cimentaciones y mano de obra supondrán el 10% del presupuesto de inversión. Para los gastos en mantenimiento habrá que tener en cuenta que estos gastos están asociados al mantenimiento de toda la maquinaria y todos los elementos que forman parte de la planta, para calcular este gasto se supone un 10% del presupuesto de inversión, por lo que los gastos descritos de calcularían de la siguiente manera

$$GMO = 0,1 \cdot GA_V \dots \quad (54)$$

$$GMO = 0,1 \cdot 1,843 \frac{\text{€}}{\text{m}^3} = 0,1843 \text{ €/m}^3$$

$$GM = 0,1 \cdot GA_V \dots \quad (55)$$

$$GM = 0,1 \cdot 1,843 \frac{\text{€}}{\text{m}^3} = 0,1843 \text{ €/m}^3$$

Sabiendo que al año se tratan 12932,288 m³ (V_t), esto da un total de 2383,684 €/año únicamente en el mantenimiento de todo el proyecto.

6.4. Costes de operación

Los costes de operación son aquellos costes necesarios para mantener el funcionamiento del proceso foto-Fenton.

$$GO = GP_V + GMO + GM + GE_V + GPQ_V \dots \quad (56)$$

$$GO = 0,567 + 0,1843 + 0,1843 + 0,0496 + 2,398 = 3,382 \text{ €/m}^3$$

Teniendo en cuenta el volumen que se trata anualmente, da un total de 43742,352 €/año.

6.5. Costes totales

Para los gastos totales se tiene que tener en cuenta los costes de operación y los costes de amortización:

$$GT = GO + GA_V \quad (57)$$

$$GT = 3,382 + 1,843 = 5,226 \text{ €/m}^3$$

Sabiendo que se tratan al año 12932,288 m³, al año el coste total del proyecto será de 67579,197 €. Una de las variables que más incrementan el coste son los productos químicos, pero como se ha dicho antes tanto el coste del catecol como del peróxido se podrían ver notablemente reducidos. El catecol debido a que es un producto muy caro y se utilizó en el proyecto por su buen funcionamiento como complejante pero cualquier sustancia húmica podría hacer el mismo papel, lo cual reduciría el gasto. En el proyecto, se utiliza peróxido de hidrógeno en exceso. Sin embargo, se podría realizar un estudio enfocado únicamente en la desaparición del peróxido junto a la degradación de los contaminantes, lo que permitiría optimizar la cantidad del mismo y en consecuencia los costes asociados.

7. Conclusiones

En el presente trabajo, se ha abordado la optimización de un reactor solar de tipo *raceway* para el tratamiento de aguas de riego mediante el proceso foto-Fenton. A lo largo de este proyecto se han llevado a cabo diversos estudios y experimentos, todos con el fin de evaluar y mejorar la eficacia del proceso, considerando tanto las variables operacionales y su impacto en la degradación de los contaminantes emergentes. Por lo que las conclusiones presentadas a continuación responden a los objetivos establecidos al inicio del proyecto:

- Tras estudiar el efecto de las tres variables operacionales que afectaban a nuestro proceso foto-Fenton, se llega a la conclusión de que la profundidad del reactor no es considerada una variable que afecte al proceso foto-Fenton, y es por esta razón por la que para el escalado se escoge la profundidad más grande, consiguiendo tratar más cantidad de volumen. Respecto a las dos variables, tanto el hierro como la relación molar de catecol si que afectan al proceso foto-Fenton, siendo el hierro la variable que más afecta en la eliminación de los contaminantes. La profundidad del reactor es posible que no afecta por que todos los experimentos se realizaron con agua destilada, por lo que se utilizara agua residual es posible que esta no absorbiera los mismos fotones.
- El proceso foto-Fenton ha demostrado ser eficaz en la eliminación de los contaminantes CECs seleccionados, ya que la tasa de eliminación de la mayoría de los contaminantes a los 10 minutos era del 100%.
- Además de conseguir comprobar la degradación de los contaminantes también se pudo comprobar el tiempo en el que tardaban en eliminarse, consiguiendo a los 5 minutos de radiación un porcentaje de eliminación del 80% de la mayoría de los contaminantes, siendo este un tiempo muy pequeño, lo cual nos puede ayudar a tratar cantidades de agua muy grandes en muy poco tiempo.
- La relación entre el VRPA y la eliminación de contaminantes ha sido cuantificada, demostrando que existe una correlación directa entre la radiación y el porcentaje de eliminación, este dato ha sido importante para mejorar las condiciones operacionales en el escalado, permitiendo mejorar la eficiencia del proceso
- Gracias al tratamiento estadístico de datos utilizando matrices *Doehlert* se ha logrado optimizar las variables operacionales, encontrando las combinaciones más efectivas para maximizar la eliminación de contaminantes y optimizar los valores de VRPA.
- Además, con todos los datos recopilados, se ha conseguido diseñar un reactor solar de tipo *raceway* adecuado para el tratamiento de aguas de riego, regulado con las configuraciones óptimas de las variables operacionales identificadas durante el proyecto.
- Como último objetivo también se consiguió realizar un análisis económico del proyecto, mostrando la viabilidad del mismo y el coste tanto por m³ como por año, considerando el precio se llega a la conclusión de que la implementación del reactor es económicamente viable. Pero también cabe destacar que este precio se podría ver reducido si se hiciera un estudio exhaustivo de la desaparición de peróxido y se utilizará otra sustancia húmica diferente al catecol.

Teniendo todo esto en cuenta se llega a la conclusión final de que se ha podido cumplir con el objetivo principal del proyecto que era la optimización de un reactor *raceway*, pero también habría que tener en cuenta que para futuras investigaciones se podrían optimizar otros valores y hacer los mismos estudios, pero para otras variables, tales como la concentración de peróxido, diferentes ácidos húmicos que actúen como complejantes. Respecto a la profundidad del reactor sería interesante trabajar con agua residual y ver cómo le afecta la absorción de fotones, además también se podría trabajar con profundidades más grandes.

8. Anexos

8.1. Normativa

- **Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas** ^[51].

Este decreto establece el régimen jurídico para la reutilización de las aguas depuradas en España, marcando una serie de restricciones importantes. A continuación, se resumen las más relevantes:

- **Usos permitidos para las aguas regeneradas:** el agua reutilizada tendrá diferentes usos dependiendo de su calidad, esta agua se podrá utilizar para usos urbanos, usos agrícolas, usos industriales, usos recreativos y usos ambientales.
 - **Criterios de Calidad:** dependiendo de la finalidad del proceso en el que se utilizará el agua regenerada los valores de los parámetros serán diferentes. Los parámetros estipulados por el decreto son los valores máximos admitidos, estos parámetros son los nematodos intestinales, la escherichia coli, los sólidos en suspensión, la turbidez y otros contaminantes. Esta ley también decreta la frecuencia mínima de muestreo y análisis de cada parámetro, así como la evaluación de la calidad de las aguas regeneradas donde se describen los criterios de conformidad, las medidas de gestión frente a incumplimientos, el análisis de las muestras tanto para los parámetros microbiológicos como para los contaminantes.
 - **Contratos de Cesión de Derechos:** los usuarios que deseen utilizar agua regenerada deberán firmar contratos de cesión de derechos donde se especifique las condiciones de uso, avalando el cumplimiento de las restricciones establecidas para cada tipo de uso.
 - **Procedimiento para la reutilización:** para que cualquier organización pueda reutilizar las aguas depuradas es necesario la presentación de una solicitud para obtener la autorización correspondiente. La solicitud debe incluir un estudio de impacto ambiental y recibir la aprobación de la autoridad sanitaria. Asimismo, es obligatorio llevar a cabo un control y monitorización periódica de los parámetros de calidad del agua regenerada marcados también por el decreto, teniendo en cuenta que la autoridad sanitaria puede imponer restricciones adicionales para usos específicos.
- **REGLAMENTO (UE) 2020/741 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 25 de mayo de 2020 relativo a los requisitos mínimos para la reutilización del agua** ^[52]:

Este reglamento establece los requisitos mínimos para la reutilización del agua en la Unión Europea, con la finalidad de enfrentar la creciente demanda sobre los recursos hídricos debido a la escasez, los procesos antropógenos y el cambio climático. Este documento se centra principalmente en la reutilización de aguas depuradas para el riego agrícola, con el objetivo de reducir la extracción de masas de agua superficiales y subterráneas y minimizar el impacto ambiental de los vertidos de aguas depuradas. Los principales puntos del reglamento son:

- **Usos y requisitos mínimos**
 - **Usos de las aguas regeneradas:** este reglamento se centra en el riego agrícola, donde se podrá utilizar el agua regenerada para los siguientes tipos de cultivos: cultivos de alimentos que se consumen crudos, cultivos de alimentos que se consumen transformados y cultivos no

alimenticios. Sin embargo, también se podrá utilizar el agua regenerada para la reutilización del agua en la industria y con fines medioambientales y recreativos

- **Requisitos mínimos:** en este caso se clasifica la calidad de las aguas regeneradas mediante 4 tipos de clase de calidad mínima de las aguas regeneradas que van de la clase A a la D. Cada clase cuenta con una o varias categorías de cultivo y diferentes métodos de riego. Respecto a los parámetros específicos, dependiendo de la clase de agua tanto los tratamientos como los requisitos de calidad serán diferentes. Dentro de estos requisitos se regula: la E.coli, la DBO₅, la STS, la turbidez y otros contaminantes como la legionela o los nematodos intestinales. Además, este reglamento también dictamina las frecuencias mínimas del control rutinario de las aguas regeneradas para el riego agrícola.
- **Elementos de la gestión del riesgo:** donde se deben identificar los agentes peligrosos que pueden estar presentes en las aguas regeneradas, así como una evaluación detallada de los riesgos para la salud humana y el medio ambiente en el caso de que estén expuestos a estos agentes
- **Condiciones relativas a los requisitos adicionales:** donde indica que se pueden implementar requisitos adicionales o más estrictos a los mencionados anteriormente siempre que sea necesario para la protección adecuada del medio ambiente, de la salud humana y la sanidad animal. Estos requisitos se deberán basar en pruebas científicas que demuestren que el riesgo proviene de las aguas regeneradas, según la evaluación de riesgos, los requisitos adicionales pueden enfocarse en:
 - Metales pesados
 - Plaguicidas
 - Subproductos de la desinfección
 - Productos farmacéuticos
 - Sustancias de preocupación emergente, como los microcontaminantes y los microplásticos
 - Resistencia a los antimicrobianos
- **Medidas preventivas:** donde se identifica y aplican medidas preventivas para gestionar adecuadamente todos los riesgos detectados asociados con el uso de aguas regeneradas, prestando más atención a aquellas masas de agua empleadas para la captación de aguas destinadas al consumo humano y a las zonas de protección pertinentes. Estas medidas pueden incluir:
 - Control de acceso
 - Medidas adicionales de desinfección o eliminación de contaminantes;
 - Tecnología específica para el riego que mitigue el riesgo de formación de aerosoles
 - Requisitos específicos para riego por aspersión Acciones correctivas:
 - Requisitos específicos para campos agrícolas
 - Reducciones acreditadas de patógenas previas a la cosecha;
 - Establecimiento de distancias mínimas de seguridad (por ejemplo, desde las aguas superficiales, en particular para las fuentes para el ganado, o para actividades como la acuicultura, la piscicultura, la conchicultura, la natación y otras actividades acuáticas);
 - Señalización en las zonas de riego que indique que se están usando aguas regeneradas y que no son potables.

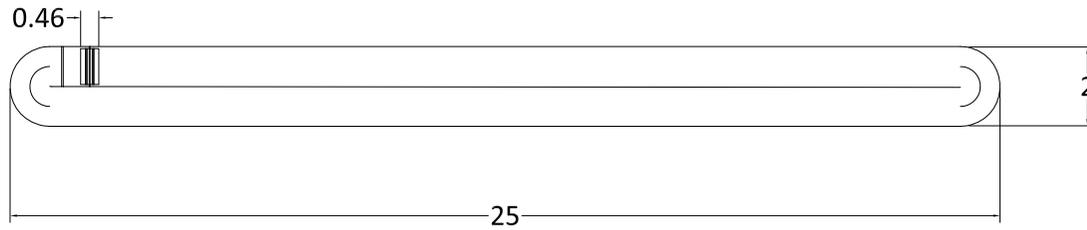
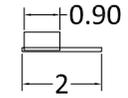
Además, para cada clase de agua regenerada existen medidas preventivas específicas.

- **Procedimiento y sistemas de control adecuados:** donde se recomienda que el operador de la estación regeneradora de aguas cree y mantenga un sistema de gestión de la calidad certificado de conformidad con la norma ISO 9001 o equivalente
- **Sistemas de control medioambiental**

- **Sistemas adecuados de incidentes y emergencias:** donde los estados miembros pueden usar directrices y normas internacionales, tales como la ISO 20426:2018 e ISO 16075:2015, o las directrices de la OMS. Estas sirven para identificar agentes y evaluar los riesgos de manera sistemática y prioritaria a lo largo de toda la cadena, desde el tratamiento de aguas residuales urbanas hasta su uso agrícola y el control de sus efectos
- **Coordinación:** coordinación entre los distintos actores para velar por la producción y utilización segura de las aguas regeneradas.

8.2. Planos

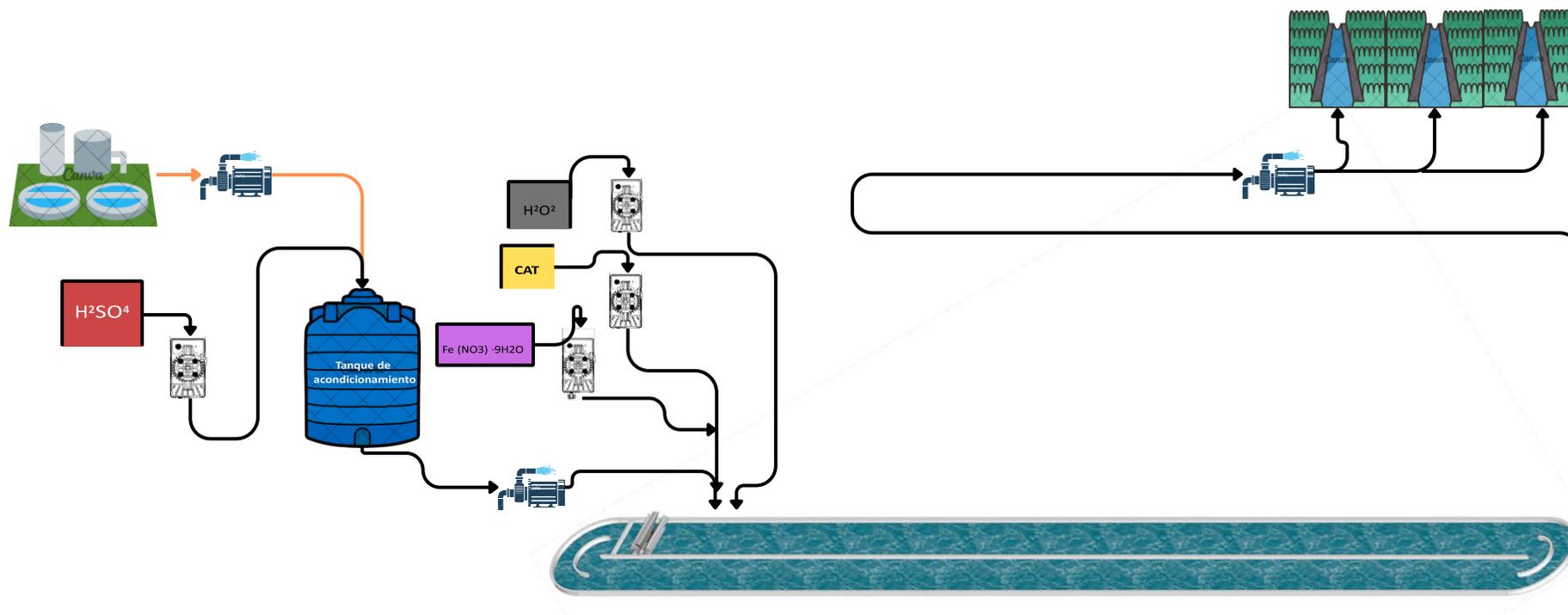
8.2.1. Plano vistas reactor *raceway*



	Proyecto: Optimización de la profundidad de un reactor fotoquímico solar para tratar aguas de riego	Nº plano: 01	TRABAJO FINAL DE GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA		
			Plano: Vistas del reactor RPR	Escala: 1:200	Acotaciones mts.
			Autor: Jordi Silvestre Botella		

8.2.2. Diagrama de flujo sistema

En el diagrama mostrado en la siguiente página se muestra de manera esquemática el proceso que se realiza en el proyecto, siendo la corriente que sale de la depuradora el efluente secundario. En este diagrama hay dos tipos de bombas, las centrífugas y las dosificadoras, las cuales se encargan de impulsar el agua y de añadir los reactivos necesarios. Finalmente, el agua tratada es destinada para el regadío.



	Proyecto: Optimización de la profundidad de un reactor fotoquímico solar para tratar aguas de riego	Nº plano: 02	Plano: Diagrama de flujo	TRABAJO FINAL DE GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA		
			Autor: Jordi Silvestre Botella	Escala:	Acotaciones mts.	Fecha: Julio 2024

9. Referencias

- [1] Apuntes de la asignatura Tecnología del medio ambiente, de tercer curso del grado de ingeniería química impartida por el profesor Carlos Carbonell Alcaina a la EPSA (2023).
- [2] González, M. D., Orozco, C. B., Pérez, A. S., Alfayate, J. B., & Rodríguez, F. V. (2002). Contaminación ambiental. Una visión desde la química. (págs. 20-22).
- [3] Jefatura del Estado. (1985). *Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas* [Disposición derogada]. Boletín Oficial del Estado, (189), 25123-25135. <https://www.boe.es/eli/es/l/1985/08/02/29>
- [4] González, M. D., Orozco, C. B., Pérez, A. S., Alfayate, J. B., & Rodríguez, F. V. (2002). Contaminación ambiental. Una visión desde la química. (págs. 63-65).
- [5] Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. (2006). Convenio de Londres (Convenio sobre la prevención de la contaminación del mar por vertimiento de desechos y otras materias). https://www.miteco.gob.es/en/costas/temas/proteccion-medio-marino/proteccion-internacional-mar/convenios-internacionales/convenio_londres.html
- [6] Baird, C., & Cann, M. (2014). Química ambiental. (págs. 499-501).
- [7] González, M. D., Orozco, C. B., Pérez, A. S., Alfayate, J. B., & Rodríguez, F. V. (2002). Contaminación ambiental. Una visión desde la química. (págs. 223-229).
- [8] Baird, C., & Cann, M. (2014). Química ambiental. (págs. 456-467).
- [9] León, V., & Bellas, J. (2023). Contaminants of Emerging Concern in the Marine Environment. (págs. 1-10).
- [10] Beek, T., Weber, F.-A., Bergmann, A., Grüttner, G., & Carius, A. (2016). Pharmaceuticals in the environment: Global occurrence and potential cooperative action under the Strategic Approach to International Chemicals Management (SAICM). https://www.researchgate.net/publication/330934183_Pharmaceuticals_in_the_environment_Global_occurrence_and_potential_cooperative_action_under_the_Strategic_Approach_to_International_Chemicals_Management_SAICM
- [11] EU Commission. (2020a). Commission Implementing Decision (EU) 2020/1161 of 4 August 2020 establishing a watch list of substances for Union-wide monitoring in the field of water policy pursuant to Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council (notified under document number C(2020) 5205) https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=uriserv:OJ.L_.2020.257.01.0032.01.ENG&toc=OJ:L:2020:257:TOC
- [12] León, V., & Bellas, J. (2023). Contaminants of Emerging Concern in the Marine Environment. (págs. 11-49).
- [13] Roslan, M., & Aris, A. (2023). Removal of endocrine-disrupting compounds (EDCs) from water bodies using metal-organic frameworks (MOFs) with diverse linkers incorporating periodic elements and

demonstrating high adsorption efficiency. *Journal of Environmental Chemical Engineering*.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343723020845>

- [14] Mengru, F., Zhihua, Q., Shanqi, Z., Yanna, H., Siyuan, L., Cheng, P., . . . Jinhong, W. (2024). Five coexisting brominated flame retardants in a water-sediment-Vallisneria system: Bioaccumulation and effects on oxidative stress and photosynthesis. *Science of The Total Environment*.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969724033771>
- [15] León, V., & Bellas, J. (2023). Contaminants of Emerging Concern in the Marine Environment. (págs. 229-309).
- [16] Praveena, S., Cheema, M., & Guo, H.-R. (2019). Non-nutritive artificial sweeteners as an emerging contaminant in environment: A global review and risks perspectives. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651318313368>
- [17] National Center for Biotechnology Information (2024). PubChem Compound Summary for CID 33613, Amoxicillin. Retrieved June 17, 2024 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Amoxicillin>.
- [18] Getenew, K., & Misganaw, A. (2024). Removal of amoxicillin from contaminated water using aloe barbadensis miller bio-adsorbent. *Results in Engineering*.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590123024003359>
- [19] National Center for Biotechnology Information (2024). PubChem Compound Summary for CID 1983, Acetaminophen. Retrieved June 17, 2024 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acetaminophen>.
- [20] Yacouba, Z., J. Mendret, G. Lesage, & S. Brosillon. (2021). Removal of organic micropollutants from domestic wastewater: The effect of ozone-based advanced oxidation process on nanofiltration. *Journal of Water Process Engineering*.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214714420307467>
- [21] National Center for Biotechnology Information (2024). PubChem Compound Summary for CID 213021, Acetamiprid. Retrieved June 17, 2024 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acetamiprid>.
- [22] National Center for Biotechnology Information (2024). PubChem Compound Summary for CID 2797, Clofibric acid. Retrieved June 17, 2024 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Clofibric-acid>.
- [23] National Center for Biotechnology Information (2024). PubChem Compound Summary for CID 2519, Caffeine. Retrieved June 17, 2024 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Caffeine>.
- [24] de Cravalho, A. C., da Silva Paganini, W., de Almeida Piai, K., & Moreira Bocchiglieri, M. (2024). The presence of pharmaceuticals and caffeine in water, as well as the methods used to eliminate them. *Current Opinion in Environmental Science & Health*.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468584424000205>
- [25] National Center for Biotechnology Information (2024). PubChem Compound Summary for CID 2554, Carbamazepine. Retrieved June 17, 2024 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Carbamazepine>.
- [26] Achyut, K., Upama, B., Neelam, G., & Bedanta, G. (2021). Management of Contaminants of Emerging Concern (CEC) in Environment. 301-321.

- [27] Javed , A., Murtaza , S., Sanaullah , K., Noor, S., Dionysios , D., & Grzegorz , B. (2020). Contaminants of Emerging Concern in Water and Wastewater. 299-365.
- [28] Vallés, I., Sciscenko, I., Mora, M., Micó, P., Amat, A., Santos-Juanes, L., . . . Arques, A. (2023). On the relevant role of iron complexation for the performance of photo-Fenton process at mild pH: Role of ring substitution in phenolic ligand and interaction with halides. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092633732300351X>
- [29] Moreno-Andrés, J., Vallés, I., García-Negueroles, P., Santos-Juanes, L., & Arques, A. (2021). Enhancement of Iron-Based Photo-Driven Processes by the Presence of Catechol Moieties. *Catalysts* <https://www.mdpi.com/2073-4344/11/3/372>
- [30] Plataforma Solar de Almería. https://www.psa.es/es/instalaciones/tratamiento_de_agua/solwater.php
- [31] Roccamante, M., Ruiz-Delgado, A., Cabrera-Reina, A., Malato, S., Oller, I., Hernández-Zanoletty, A., & Miralles-Cuevas, S. (2023). Microcontaminant removal in solar pilot scale photoreactors with commercial iron nanoparticles obtained from olive mill wastewater. *Catalysis Today*, 413–415. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.11.029>
- [32] Apuntes de la asignatura Aplicaciones industriales de los procesos fotoquímicos, de cuarto curso del grado de ingeniería química impartida por el profesor Antonio Arques Sanz a la EPSA (2024).
- [33] Elizangela P. Costa, Melina Roccamante, Camila C. Amorim, Isabel Oller, José A. Sánchez Pérez, & Sixto Malato. (2020). New trend on open solar photoreactors to treat micropollutants by photo-Fenton at circumneutral pH: Increasing optical pathway. *Chemical Engineering Journal*, 385. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123982>
- [34] Apuntes de la asignatura Aplicaciones industriales de los procesos fotoquímicos, de cuarto curso del grado de ingeniería química impartida por el profesor Antonio Arques Sanz a la EPSA (2024).
- [35] L.C Ferreira, S., N.L dos Santos, W., M Quintella, C., B Neto, B., & Bosque-Sendra, J. (2004). Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry—review. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914004000384>
- [36] Cabrera Reina, A., Santos-Juanes, L., García Sánchez, J., Casas López, J., Maldonado Rubio, M., Li Puma, G., & Sánchez Pérez, J. (2015). Modelling the photo-Fenton oxidation of the pharmaceutical paracetamol in water including the effect of photon absorption (VRPA). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337314007243>
- [37] Renewable freshwater resources per person, 2019. Our world in data. <https://ourworldindata.org/grapher/per-capita-renewable-freshwater-resources?time=2019>
- [38] Gualda-Alonso, E., Soriano-Molina, P., Casas López, J.L., García Sánchez, J.L., Plaza-Bolaños, P., Agüera, A., & Sánchez Pérez, J.A. (2022). Large-scale raceway pond reactor for CEC removal from municipal WWTP effluents by solar photo-Fenton. *Applied Catalysis: Environment and Energy*, 319. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121908>
- [39] Sánchez Pérez, J. A., Arzate, S., Soriano-Molina, P., García Sánchez, J. L., Casas López, 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*, 736. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139681>

- [40] <https://www.electrobombas.es/bombas-de-superficie/-centrifugas-clh-793-865090.html> visitado el 27/07/2024
- [41] <https://mundoriego.es/producto/bomba-dosificadora-electromagnetica-athena-at-1-bx-3l-h/> visitado el 27/07/2024
- [42] <https://drifton.es/tienda-online/11-bomba-peristaacuteltica-industrial/2053-bomba-peristaacuteltica-v6-6l/> visitado el 27/07/2024
- [43] <https://tiendahidroserver.es/deposito-vertical-fondo-plano/159-deposito-de-agua-vertical-fondo-plano-8000-litros.html> visitado el 27/07/2024
- [44] Dirección General de Trabajo (2024). Resolución de 12 de marzo de 2024, por la que se registran y publican las tablas salariales para 2023 del Convenio colectivo estatal del ciclo integral del agua. BOE, núm. 73, págs 34237-34239. Ministerio de Trabajo y Economía Social. <https://www.boe.es/eli/es/res/2024/03/12/7>
- [45] Dirección General de Trabajo (2024). Resolución de 5 de febrero de 2024, por la que se registra y publica la revisión salarial de los años 2021, 2022 y 2023 del XX Convenio colectivo general de la industria química. BOE, núm. 41, págs 19053-19056. Ministerio de Trabajo y Economía Social. <https://www.boe.es/eli/es/res/2024/02/05/6>
- [46] <https://www.itwreagents.com/france/en/product/iron-iii-nitrate-9-hydrate-pure/141297> visitado el 27/07/2024
- [47] <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/product/sial/c9510> visitado el 27/07/2024
- [48] https://www.vadequimica.com/agua-oxigenada-5-litros.html?c2c_concentraciones=35-1000l-ibc visitado el 27/07/2024
- [49] <https://es.vwr.com/store/product/2345220/acido-sulfurico-40-supelco> visitado el 27/07/2024
- [50] <https://www.iberdrola.es/luz/precio-luz-hoy> visitado el 27/07/2024
- [51] Ministerio de la Presidencia (2007). Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas. BOE, núm. 294. <https://www.boe.es/eli/es/rd/2007/12/07/1620/con>
- [52] Diario Oficial de la Unión Europea. (2020). Reglamento (UE) 2020/741 del Parlamento Europeo y del Consejo de 25 de mayo de 2020 relativo a los requisitos mínimos para la reutilización del agua. Diario oficial de la unión Europea, L 177/32. <https://www.boe.es/doue/2020/177/L00032-00055.pdf>