



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

***ESTUDIO DEL EFECTO DEL
ACOPLAMIENTO DE
ESPEJOS EN REACTOR DE
FOTOCATÁLISIS SOLAR
PARA AUMENTAR EL
RENDIMIENTO DE LA
DESCONTAMINACIÓN DE
AGUAS***

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA TEXTIL Y PAPELERA

MEMORIA PRESENTADA POR:

Lorena Mateu Lozano

MEMORIA DIRIGIDA POR:

Tutor: Ana María Amat Payá

Co-tutor: Lucas Santos-Juanes Jordá

Directora experimental: Sara García Ballesteros

GRADO DE INGENIERÍA QUÍMICA (166)

Convocatoria de defensa: Septiembre 2017

ÍNDICE GENERAL

Resumen	8
1. Introducción.....	9
1.1. Características de las aguas residuales	10
1.1.1. Características físicas.....	10
1.1.2. Características químicas.....	12
1.1.3. Características biológicas	15
1.2. Tratamientos convencionales de las aguas residuales para uso industrial	17
1.2.1. Procesos para aguas residuales.....	18
1.3. Tratamientos alternativos de las aguas residuales para uso industrial	22
1.3.1. Procesos de Oxidación Avanzada (PAOs)	22
1.3.1.1. Radiación solar y aplicaciones en la fotocatalisis.....	23
1.3.1.2. Fotólisis.....	23
1.3.1.3. La fotooxidación	24
1.3.1.4. Fotocatálisis con reactivo Fenton.....	25
1.3.1.5. Fotocatálisis heterogénea con dióxido de Titanio (TiO ₂)	26
1.3.1.6. Colectores solares	27
1.3.1.7. <i>Reactores</i> o tratamientos más utilizados de PAOs.....	29
1.3.1.7.1. Colector cilíndrico-Parabólico Compuesto (CPC)	29
1.3.1.7.2. Colector Cilíndrico Parabólico (CCP)	31
1.3.1.7.3. Reactor de Carrusel o Raceway.....	31
1.3.1.7.4. Integración de PAO con tratamientos biológicos	32
2. Normativa	34
3. Normativa de vertidos en Alcoy	36
4. Objetivos.....	41
5. Ámbito de aplicación	42
6. Metodología.....	43



6.1.	Reactivos	43
6.1.1.	Contaminantes	43
6.1.1.1.	Acetamiprid	43
6.1.1.2.	Direct Blue 189	45
6.2.	Equipos experimentales y métodos de análisis	45
6.2.1.	Analizador del Carbono Orgánico Total (TOC)	45
6.2.2.	Planta Piloto	47
6.2.2.1.	Descripción general de la Planta Piloto	48
6.2.2.2.	Descripción de los equipos de control suministrados.....	49
6.2.2.2.1.	Radiómetro ACADUS 85-PLS	49
6.2.2.2.2.	Tarjeta MAC-3580	51
6.2.2.2.3.	Tarjeta IS-210 USB.....	51
6.2.2.2.4.	Multimeter 44 (pH, OD, Temperatura)	52
6.2.2.3.	Diseño hidráulico.....	52
7.	Procedimiento experimental.....	53
7.1.	Preparación del insecticida (Acetamiprid)	53
7.2.	Preparación del colorante (Direct Blue 178).....	54
7.3.	Preparación del Sulfato de hierro (II) heptahidratado.....	54
7.4.	Preparación del peróxido de hidrógeno	54
7.5.	Ajuste pH.....	55
8.	Resultados	56
8.1.	Efecto del uso de los espejos y sin ellos con el pesticida Acetamiprid	56
8.1.1.	Acetamiprid con una adición de H ₂ O ₂	56
8.1.2.	Acetamiprid con doble adición de H ₂ O ₂	59
8.2.	Efecto del uso de los espejos y sin ellos con el colorante Direct Blue 189	63
9.	Presupuesto económico.....	67
10.	Conclusiones	70

11.	Anexos	71
11.1.	Esquemas de la planta piloto	71
11.2.	Colocación de la Planta Piloto para los experimentos	73
12.	Bibliografía.....	76

ÍNDICE DE IMÁGENES

Imagen 1.1. <i>Radiación solar reflejada en un Colector Parabólico Compuesto (CPC)</i>	30
Imagen 1.2. <i>Detalle de un colector CPC donde se observa la configuración de los tubos reactores</i>	30
Imagen 1.3. <i>Esquema de un Colector Cilíndrico Parabólico (CCP)</i>	31
Imagen 1.4. <i>Modelo de reactor raceway o de carrusel utilizado para depurar aguas</i>	32
Imagen 6.1. <i>Formula estructural del Acetamiprid</i>	44
Imagen 6.2. <i>Fórmula estructural del Direct Blue 199</i>	45
Imagen 6.3. <i>Diagrama de los componentes del analizador de Carbono Orgánico Total (TOC)</i>	46
Imagen 6.4. <i>Analizador de Carbono Orgánico Total (TOC)</i>	47
Imagen 6.5. <i>Mesuras de los tubos de la planta móvil</i>	48
Imagen 6.6. <i>Radiómetro ACADUS 85-PLS</i>	49
Imagen 6.7. <i>Controlador LS-3200</i>	50
Imagen 6.8. <i>Tarjeta MAC-3580</i>	51
Imagen 6.9. <i>Multimeter 44</i>	52
Imagen 11.1. <i>Esquema de la planta piloto con la nomenclatura de las válvulas</i>	71
Imagen 11.2. <i>Esquema eléctrico de la Planta Piloto</i>	72
Imagen 11.3. <i>Planta piloto sin el uso de los espejos para el contaminante Acetamiprid</i>	73
Imagen 11.4. <i>Planta piloto con el uso de los espejos para el contaminante Acetamiprid</i>	74
Imagen 11.5. <i>Planta piloto sin el uso de los espejos para el contaminante Direct Blue 189</i>	74
Imagen 11.6. <i>Planta piloto con el uso de los espejos para el contaminante Direct Blue 189</i>	75

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 8.1. <i>Radiación instantánea frente al tiempo del contaminante Acetamiprid con una adición de H₂O₂</i>	57
Gráfico 8.2. <i>Energía acumulada frente el tiempo del contaminante Acetamiprid con una adición de H₂O₂</i>	57
Gráfico 8.3. <i>Oxígeno disuelto frente el tiempo del contaminante Acetamiprid con una adición de H₂O₂</i>	58
Gráfico 8.4. <i>Temperatura frente el tiempo del contaminante Acetamiprid con una adición de H₂O₂</i>	58
Gráfico 8.5. <i>TOC frente el tiempo del contaminante Acetamiprid con una adición de H₂O₂</i>	59
Gráfico 8.6. <i>Radiación instantánea frente el tiempo del contaminante Acetamiprid con doble adición de H₂O₂</i>	60
Gráfico 8.7. <i>Energía acumulada frente el tiempo del contaminante Acetamiprid con doble adición de H₂O₂</i>	60
Gráfico 8.8. <i>Oxígeno disuelto frente el tiempo del contaminante Acetamiprid con doble adición de H₂O₂</i>	61
Gráfico 8.9. <i>Temperatura frente el tiempo del contaminante Acetamiprid con doble adición de H₂O₂</i>	61
Gráfico 8.10. <i>TOC frente el tiempo del contaminante Acetamiprid con doble adición de H₂O₂</i>	62
Gráfico 8.11. <i>Radiación instantánea frente el tiempo del contaminante Direct Blue 189</i>	63
Gráfico 8.12. <i>Energía acumulada frente el tiempo del contaminante Direct Blue 189</i>	64
Gráfico 8.13. <i>Oxígeno disuelto frente el tiempo del contaminante Direct Blue 189</i>	64
Gráfico 8.14. <i>Temperatura frente el tiempo del contaminante Direct Blue 189</i>	65
Gráfico 8.15. <i>TOC frente el tiempo del contaminante Direct Blue 189</i>	65

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. <i>Tratamientos para depurar las aguas residuales urbanas</i>	18
Tabla 3.1. <i>Concentraciones máximas diarias o instantáneas que prohibidas de los siguientes parámetros</i>	40
Tabla 6.1. <i>Reactivos utilizados en el Trabajo Final de Grado</i>	43
Tabla 6.2. <i>Propiedades físicas y químicas del Acetamiprid</i>	44
Tabla 9.1. <i>Inversión inicial de la Planta Piloto con espejos</i>	67
Tabla 9.2. <i>Coste energético de la Planta Piloto</i>	68
Tabla 9.3. <i>Coste de la materia prima</i>	68
Tabla 9.4. <i>Amortización de la Planta Piloto</i>	68

Resumen

La reutilización del agua es necesaria ya que está siendo un bien que cada vez es más escaso y la contaminación de las aguas aumenta progresivamente. Por este motivo es necesario tratar las aguas residuales para conseguir su descontaminación.

Las Estaciones de Depuración de Aguas Residuales (EDAR) no siempre consiguen eliminar el total de los contaminantes que se encuentran presentes en el agua, por lo cual cada vez están cogiendo más fuerza los tratamientos alternativos. En concreto, los tratamientos que pueden ser utilizados son los Procesos de Oxidación Avanzada (PAOs). En este trabajo se estudia el proceso foto-Fenton, ya que la eficiencia en conseguir la descontaminación de las aguas residuales producidas por la industria está demostrada en múltiples trabajos, además del beneficio económico que se obtiene comparado con los tratamientos convencionales.

En este trabajo se ha utilizado un reactor de fotocátalisis solar donde se estudia la degradación de materia orgánica con dos contaminantes modelo: Acetamiprid y Direct Blue 189; Se ha investigado si la eficiencia del tratamiento, mejora de forma apreciable con la incorporación de espejos en la planta. La conclusión del trabajo ha sido que el uso de los espejos no mejora sensiblemente la degradación de los contaminantes, por lo tanto, la función de obtener mayor rendimiento en los meses desfavorables del año a partir de la incorporación de los espejos ha sido descartada.

Con ello obtenemos la conclusión de seguir utilizando para los tratamientos foto-Fenton, los reactores de fotocátalisis solar sin la incorporación de los espejos, ya que no se obtienen mejores resultados de degradación cuando más necesarios serían (en condiciones de menor temperatura y radiación solar) mientras que el precio y el montaje de los reactores aumentarían.

1. Introducción

A partir de los años 60, términos que antes pasaban desapercibido para los ciudadanos, pasaron a ser términos comunes, como la contaminación del aire y del agua, protección del medio ambiente, ecología...que despertaron la motivación por la conservación de las especies para la humanidad. Esto ha sido gracias a los medios de comunicación que han ido informando cada vez más con la idea de que nuestra especie estaba provocando la destrucción del medio ambiente para poder obtener un progreso material.

Por ello, la humanidad se ha puesto en progreso para poder corregir el deterioro del medio ambiente antes de que no haya solución. Lo cierto es que la rectificación de la contaminación no es un problema de gran dificultad comparado con otros que ya ha conseguido anteriormente, ya que el conocimiento básico que se necesita para poder resolver el problema está a disposición de nuestra especie, a partir de un coste por conseguirlo [1].

El agua, es el constituyente más importante en nuestro organismo humano y en el mundo en el que realizamos nuestra vida.

Podemos considerar que el agua es un solvente universal, ya que la necesitamos para poder disolver y dispersar la mayoría de las sustancias con las que está en contacto, ya sean sólidas, líquidas o gaseosas, con las cuales forma iones, complejos solubles e insolubles, coloides o partículas dispersas de diferente peso y tamaño.

Desde la perspectiva de la salud humana, el agua es la que ayuda al organismo humano a eliminar sustancias resultantes de los procesos bioquímicos que se desarrollan en él, a partir de los órganos excretores. Por el contrario, de la misma forma, ésta puede acarrear un conjunto de tóxicos a nuestro organismo que pueden atacar a diferentes órganos, de manera reversible o irreversible [2].

La proporción del agua existente en la Tierra potable es del 2.5%, la cual se encuentra aproximadamente el 69% en los casquetes polares y el 30% en aguas subterráneas, que se localiza en gran parte con difícil acceso. Se tiene que tener en cuenta también que la distribución no es heterogénea, ya que el 20% de la población mundial carece de un acceso directo a un suministro de agua dulce, un 65% puede disponer de una manera moderada y sólo el 15% de la población tiene un acceso en abundancia al agua.

Por último, hay que considerar que los problemas sanitarios relacionados con el agua afectan a comunidades enteras: el 80% de las enfermedades que se dan en los países en vía de desarrollo suceden porque el suministro de agua es escaso y de baja calidad.

El progreso demográfico e industrial de los últimos años ha ido aumentando el uso de todos los recursos naturales hasta niveles insostenibles. Hoy en día se plantea una nueva forma de ver la gestión hídrica, que consiste en ver el problema de forma global, es lo que se conoce como “ciclo integral del agua”. De esta manera, si se sigue un tratamiento correcto del agua residual, se puede volver a obtener el agua con las mismas características físicas, químicas y biológicas que en su momento inicial, pudiendo ser utilizada de nuevo; por lo tanto, ya no es necesario buscar nuevas fuentes de agua, sino recuperar y generar la que se ha contaminado anteriormente por su utilización. Para ello, se ha realizado el desarrollo de tecnologías apropiadas para el agua [3].

1.1. Características de las aguas residuales

Conocer la naturaleza del agua residual es imprescindible de cara al proyecto y funcionamiento de las instalaciones de tratamiento, evacuación o gestión de su calidad medioambiental.

Es necesario conocer los diferentes ámbitos, como las características físicas, químicas y biológicas, la composición y la caracterización de aguas residuales [4].

1.1.1. Características físicas

Las características físicas más importantes del agua residual son el contenido total de sólidos, que incluye la materia en suspensión, la materia sedimentable, la materia coloidal y la materia disuelta.

Sólidos totales

Se define como contenido total de sólidos que se obtiene como residuo después de exponer al agua a un proceso de evaporación entre los 103-105 °C. Estos proceden del agua de abastecimiento, del uso industrial y doméstico y del agua de infiltración de pozos locales y aguas subterráneas.

Olores

Los olores normalmente son debidos a los gases producidos por la descomposición de la materia orgánica. El agua residual reciente tiene un olor particular, un poco desagradable, pero más soportable que el del agua residual séptica. Las aguas residuales industriales pueden contener compuestos olorosos en sí mismos, o compuestos que tienden a producir olores durante los procesos de tratamiento. El problema de los olores es considerado como la principal causa de rechazo a la implantación de instalaciones de tratamiento de aguas residuales.

Temperatura

La temperatura del agua es un parámetro importante dada su influencia, tanto sobre el desarrollo de la vida acuática como sobre las reacciones químicas y velocidades de reacción, que determinan la aptitud del agua para su uso. La temperatura de un agua residual suele ser siempre más alta que la de suministro, debido a la incorporación de agua caliente procedente de las casas y los diferentes usos industriales.

Por otra parte, el oxígeno es menos soluble en agua caliente que en fría. El aumento en las velocidades de las reacciones químicas (aumento de temperatura), junto con la reducción del oxígeno presente en las aguas superficiales, corresponde normalmente al agotamiento de las concentraciones de oxígeno disuelto durante el verano. Estos efectos se ven aumentados cuando hay cantidades grandes de agua caliente en las aguas naturales receptoras. El cambio brusco de temperatura en las aguas naturales puede llevar a un aumento en la mortalidad en la vida acuática. Igualmente, las temperaturas anormalmente elevadas pueden dar a una indeseada proliferación de plantas acuáticas y hongos.

Densidad

La densidad de un agua residual se define como su masa por unidad de volumen, expresada en kg/m^3 . Es una característica física importante del agua residual ya que de ella depende el potencial de formación de las corrientes de densidad en fangos de sedimentación y otras instalaciones de tratamiento.

Color

Antiguamente, para describir un agua residual, se utilizaba el término condición junto con la composición y la concentración. Este término se refiere a la edad del agua residual, que puede determinarse cualitativamente por su color y su olor. El agua residual reciente tiene un color gris, pero al pasar el tiempo, por el transporte en las redes de alcantarillado y desarrollarse condiciones más cerca de las anaerobias, cuando el oxígeno disuelto se reduce a cero, el color pasa a ser de gris a negro. En ese momento, el agua residual es séptica.

Turbiedad

Este parámetro se emplea para indicar la calidad de las aguas vertidas o de las aguas naturales en relación con la materia coloidal y residual en suspensión. Se lleva a cabo mediante la comparación entre la intensidad de la luz dispersada en la muestra y la intensidad registrada en suspensión de referencia en las mismas condiciones. La materia coloidal dispersa o absorbe la luz, lo que impide su transmisión. No es posible afirmar que exista una relación entre la turbiedad y la concentración de sólidos en suspensión de un agua tratada, pero sí están ligadas en el caso de efluentes procedentes de la decantación secundaria en el proceso de fangos activados [4].

Conductividad

Es una medida de la capacidad de transportar la corriente eléctrica, que permite conocer la concentración de cargas iónicas presentes en el agua. Depende de la temperatura y está relacionada con el residuo fijo.

El incremento de la conductividad tiene graves efectos sobre el ecosistema fluvial, llegando a una reducción de la biodiversidad elevada [5].

1.1.2. Características químicas

Las principales características químicas de las aguas residuales se refieren a materia orgánica, medición del contenido orgánico, materia inorgánica y los gases presentes en el agua residual. La medición del contenido en materia orgánica se realiza por separado ya que es muy importante en la gestión de la calidad del agua y en el diseño de las instalaciones de tratamiento de aguas [4].

pH

Este parámetro químico se determina como el logaritmo de la inversa de la concentración de protones:

$$\text{pH} = \log 1/[\text{H}^+] = -\log [\text{H}^+]$$

El pH afecta a muchas reacciones químicas y biológicas, donde los valores extremos pueden ocasionar la muerte de peces, grandes alteraciones en la flora y fauna o reacciones secundarias dañinas.

El valor de pH compatible con la vida piscícola está comprendido entre 5 y 9, pero en la mayoría de las especies acuáticas, el pH favorable se encuentra entre 6 y 7,2. Fuera del rango favorable no es posible la vida por la desnaturalización de las proteínas.

La alcalinidad se define como la suma total de los componentes en el agua que tienden a aumentar el pH del agua por encima de un cierto valor, y, por el contrario, la acidez corresponde a la suma de los componentes que suponen el descenso del pH. Estos dos controlan la capacidad de tamponamiento del agua, dicho de otra manera, su capacidad para neutralizar las variaciones de pH provocadas por la adición de ácidos o bases [5].

Materia orgánica

La materia orgánica es de los sólidos que provienen de los animales, vegetales y de las actividades humanas que están relacionadas con la síntesis de compuestos orgánicos. Los compuestos orgánicos son combinaciones de carbono, hidrógeno y oxígeno, junto con el nitrógeno en algunos casos. Los principales grupos de sustancias orgánicas que se encuentran en el agua residual son las proteínas (40-60%), hidratos de carbono (25-50%), y grasas y aceites (10%). También se encuentra en el agua residual el compuesto urea, principal constituyente de la orina, pero debido a que la velocidad del proceso de descomposición de la urea es muy rápida, no se encuentra en las aguas residuales a no ser que sean muy recientes.

Junto con los grupos de sustancias orgánicas mencionados anteriormente, el agua residual contiene también pequeñas cantidades de moléculas orgánicas sintéticas, como pueden ser tensioactivos, contaminantes orgánicos prioritarios, volátiles o pesticidas de uso agrícola. Cada año van aumentándose las moléculas orgánicas, haciendo que los procesos de tratamientos de aguas se estén complicando por la lentitud de los procesos de descomposición biológica de éstos [4].

La materia orgánica presente en el agua se puede clasificar según los diferentes tipos de parámetros:

1. Métodos que determinan la demanda de oxígeno (DBO, DQO, DTO).
2. Métodos que determinan el contenido en Carbono (TOC) [6].

- DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO (DBO)

Se utiliza para determinar la contaminación del carbono biodegradable. Mide la cantidad de oxígeno, en mg/l, que es consumido por los microorganismos al encontrarse en el agua y alimentarse de la materia orgánica.

Se utiliza normalmente la DBO₅, donde se mide el oxígeno consumido por los microorganismos en cinco días.

- DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)

Determina la cantidad de oxígeno, en mg/l, que se necesita para poder oxidar la materia orgánica presente en el agua residual, bajo unas condiciones específicas del agente químico fuertemente oxidante en medio ácido, temperatura y tiempo.

- DEMANDA TOTAL DE OXÍGENO (DTO)

Medida cuantitativa de toda la materia oxidable en el aguas naturales o residuales que se realiza midiendo el oxígeno después de una combustión a una elevada temperatura. Igual que en la DQO, mide la concentración de contaminantes orgánicos e inorgánicos oxidables, por lo cual tienen que tener cierta similitud los dos parámetros [7].

- CARBONO ORGÁNICO TOTAL (TOC)

Es la cantidad de carbono que forma parte de las sustancias orgánicas de las aguas superficiales. Hoy en día hay muchas sustancias naturales y artificiales que aumentan el carbono orgánico total en el ambiente, pero ésta puede ser descompuesta por microorganismos durante el consumo de oxígeno.

Esta se puede calcular a escala laboratorio a partir de la cantidad de dióxido de carbono (CO₂) que se libera después de un tratamiento con oxidantes químicos [8].

Otro parámetro a tener en cuenta en la materia orgánica es el Oxígeno disuelto (OD). Este parámetro es la medida de la concentración de oxígeno en el agua, que nos informa de la actividad de los organismos descomponedores de la materia orgánica. Varía inversamente proporcional a la temperatura, es decir, una mayor temperatura implica una menor concentración de oxígeno disuelto en el agua [5].

Materia inorgánica

Son importantes varios componentes inorgánicos de las aguas residuales para la determinación y control de calidad del agua. Las concentraciones de las sustancias inorgánicas van aumentando por la formación geológica con la que el agua entra en contacto, como por las aguas residuales, tratadas o no tratadas que se descargan a ella. Las aguas residuales raramente se suelen tratar con el objetivo de eliminar los componentes inorgánicos que se incorporan durante el ciclo de utilización.

Las concentraciones de constituyentes inorgánicos aumentan por el proceso natural de evaporación, donde se elimina parte del agua superficial y deja sustancias inorgánicas en el agua. Como las concentraciones estos constituyentes pueden afectar a los usos del agua, se tiene que examinar la naturaleza de los compuestos, sobre todo los que se han incorporado durante su ciclo de utilización.

Gases

Los gases que se encuentran con mayor frecuencia en aguas residuales sin tratar son: nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, amoníaco y metano. Los tres primeros son gases que se encuentran en la atmósfera, y se encuentran en todas las aguas en contacto con ella. Los tres últimos son producidos por la descomposición de la materia orgánica presente en las aguas residuales.

1.1.3. Características biológicas

Para conocer las características biológicas, hay que tener en cuenta los principales grupos de microorganismos biológicos que se encuentran, tanto en aguas superficiales como en las residuales, así como los que intervienen en el tratamiento biológico y los organismos utilizados en los indicadores de polución.

Microorganismos

Los grupos de organismos principales que se encuentran tanto en las aguas superficiales como residuales son: protistas, plantas y animales; la mayoría son protistas, compuestas de bacterias, hongos, algas y protozoos.

- **Bacterias**

Son procariotas unicelulares que consumen alimentos solubles, por lo tanto, se encuentran donde estén estos alimentos y exista humedad. La temperatura y el pH son muy importantes en la vida de las bacterias. La mayoría no pueden tolerar pH encima de 9,5 o por debajo de 4. El pH óptimo es entre 6,5 y 7,5.

- **Hongos**

Son protistas heterótrofos, multicelulares y no fotosintéticos. Muchos hongos se basan en la alimentación de materia orgánica muerta. La mayoría pueden crecer con muy poca humedad y toleran un medio ambiente con un pH bajo, por lo que son muy importantes en el tratamiento de aguas residuales industriales, ya que sin su colaboración en los procesos de degradación de la materia orgánica el ciclo del carbono se pararía en poco tiempo y se acumularía la materia orgánica.

- **Algas**

Son protistas unicelulares o multicelulares, autótrofas y fotosintéticas, que pueden presentar problemas en las aguas superficiales, ya que se reproducen rápidamente cuando las condiciones son favorables. En los estanques de oxidación, las algas son útiles ya que producen oxígeno a través de la fotosíntesis.

- **Protozoos**

Son microorganismos eucariotas que están formados por una sola célula abierta, por lo tanto, son microscópicos. La mayoría son heterótrofos aerobios, un poco más grandes que las bacterias y suelen alimentarse de ellas y de otros organismos microscópicos, por lo que actúan como purificadores en los procesos biológicos de tratamiento de aguas residuales.

Organismos Patógenos

Los que se encuentran en las aguas residuales pueden venir de los desechos humanos que estén infectados o portadores de alguna enfermedad. Los que pueden ser excretados por los humanos causan enfermedades del aparato intestinal, y por la alta infección de estos organismos, son responsables de un gran número de muertes en países con pocos recursos sanitarios.

Ya que el número de organismos patógenos que se encuentran en las aguas residuales y aguas contaminadas son pocos y difícil de aislar, el organismo coliforme se utiliza como indicador de que los organismos patógenos; su ausencia indica que el agua se encuentra exenta de organismos productores de enfermedades [4].

1.2. Tratamientos convencionales de las aguas residuales para uso industrial

La depuración de los efluentes líquidos es una parte fundamental de gestión ambiental en cualquier industria, ya que cuando se presenta acumulación y estancamiento en el agua residual existen numerosos microorganismos que causa enfermedades en los seres vivos. También se produce una descomposición orgánica que produce gases de mal olor. El tipo y el grado de tratamiento del agua dependen de uso final que se le va a dar.

Se deben tener en cuenta numerosos factores para el diseño y la operación de una instalación de tratamiento de agua industrial, como son principalmente:

- Requerimiento de agua.
- Cantidad y calidad de las fuentes de agua disponibles.
- Uso secuencia del agua (usos sucesivos para aplicaciones que requieren progresivamente más baja calidad de agua).
- Reciclaje del agua
- Normas de descarga

Después de un tratamiento externo que se aplica a todo suministro de agua de la planta, el agua se divide en corrientes diferentes, algunas para usarse sin tratamiento posterior y el resto para tratarla en aplicaciones específicas, que es el tratamiento interno. Ejemplos de tratamiento interno incluyen reacciones del oxígeno disuelto, adición de agentes quelantes para reaccionar con Ca^{2+} disuelto y poder prevenir la formación de depósitos de calcio, adición de agentes precipitantes para la eliminación del calcio, dispersantes para inhibir las incrustaciones, adición de inhibidores para prevenir la corrosión, el ajuste del pH, etc.

Los procesos para el tratamiento de agua residual que hay actualmente se dividen en cuatro categorías: pretratamiento, tratamiento primario, tratamiento secundario y tratamiento terciario. También hay sistemas de tratamiento de aguas residuales, que son procesos físicos y químicos mayoritariamente [9].

1.2.1. Procesos para aguas residuales

PRETRATAMIENTO	TRATAMIENTO PRIMARIO	TRATAMIENTO SECUNDARIO	TRATAMIENTO Terciario
<p>· Objetivo:</p> <p>Eliminación de objetos gruesos, arenas y grasas</p> <p>· Operaciones básicas:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Desbaste - Tamizado - Desarenado - Desengrasado 	<p>· Objetivo:</p> <p>Eliminación de materia sedimentable y flotante</p> <p>· Operaciones básicas:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Decantación primaria - Tratamientos físicos-químicos (coagulación-floculación) - Floculación 	<p>· Objetivo:</p> <p>Eliminación de materia orgánica disuelta o coloidal</p> <p>· Procesos básicos</p> <ul style="list-style-type: none"> - Degradación bacteriana - Decantación secundaria 	<p>· Objetivo:</p> <p>Eliminación de sólidos en suspensión, materia orgánica residual, nutrientes y patógenos</p> <p>· Procesos básicos:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Filtración - Eliminación de N y P - Desinfección

Tabla 1.1. Tratamientos para depurar las aguas residuales urbanas

- **PRETRATAMIENTO:**

El pretratamiento de las aguas residuales involucra varias operaciones físicas y mecánicas que tienen como objetivo separar del agua residual la mayor cantidad de materias posible, ya que, por su naturaleza o tamaño, pueden dar problemas en las etapas consecutivas del tratamiento.

- Separación de grandes sólidos: Cuando en las aguas residuales se prevé la presencia de sólidos de gran tamaño o una abundante cantidad de arenas, se pone un pozo de gruesos para la separación de estos elementos, que tiene forma de pirámide invertida con paredes inclinadas para concentrar los sólidos a eliminar en una zona específica.
- Desbaste: Eliminación de sólidos de pequeño y medio tamaño que pueden deteriorar o bloquear los equipos mecánicos y obstruir el paso de la corriente de agua. Se realiza a partir de rejas con diferentes separaciones entre los barrotes.
- Tamizado: Reducción de contenido en sólidos en suspensión de las aguas residuales mediante su filtración. Los tamices pueden ser estáticos autolimpiantes, rotativos y deslizantes.
- Desengrasado: Se eliminan grasas y materias flotantes más ligeras que el agua. Se diferencia entre los desengrasadores estáticos y los aireados.

- **TRATAMIENTO PRIMARIO:**

Consiste en el tratamiento de aguas residuales urbanas mediante un proceso físico o fisicoquímico donde se incluye la eliminación de sólidos en suspensión y una reducción de la contaminación biodegradable, ya que una parte de los sólidos que se eliminan está constituida por materia orgánica.

- Decantación primaria: El objetivo es la eliminación de la mayor parte posible de los sólidos sedimentables a partir de la gravedad. Es importante su eliminación ya que producirían fuertes demandas de oxígeno en las posteriores etapas.

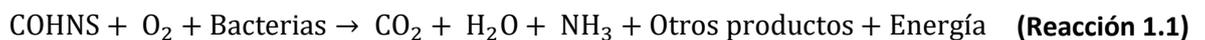
- Tratamientos fisicoquímicos: A partir de la adición de reactivos químicos, en este tratamiento se consigue incrementar la reducción de los sólidos en suspensión. Se aplican principalmente cuando las aguas residuales presentan vertidos industriales que pueden afectar negativamente al tratamiento biológico, para evitar sobrecargas en el tratamiento biológico, cuando se dan fuertes variaciones estacionales de caudal y para la reducción del contenido de fósforo.

- **TRATAMIENTO SECUNDARIO:**

Consiste en un tratamiento biológico con sedimentación secundaria u otro proceso, donde como finalidad se busca la eliminación de materia orgánica. El tratamiento biológico se realiza con microorganismos que en condiciones aerobias actúan sobre la materia orgánica que se encuentra en las aguas residuales.

Una parte de la materia orgánica se oxida por la flora bacteriana, donde se obtiene la energía necesaria para el mantenimiento celular, y de forma simultánea, otra parte de materia orgánica se convierte en un tejido celular nuevo, donde se utiliza para ello la energía liberada en la oxidación.

OXIDACIÓN



SÍNTESIS



*COHNS: Elementos predominantes en la materia orgánica presentes en las aguas residuales

*C₅H₇O₂N: Composición media de los microorganismos encargados de la biodegradación de la materia orgánica.

Por último, cuando se consume toda la materia orgánica disponible, las nuevas células empiezan a consumir su propio tejido celular para obtener energía para su mantenimiento celular. Esto se conoce como respiración endógena.

RESPIRACIÓN ENDÓGENA



El aporte de oxígeno para las reacciones anteriores se efectúa, normalmente, introduciendo aire en los reactores biológicos o cubas de aireación donde se realizan estas reacciones.

Por las reacciones, aparecen nuevas bacterias en los reactores, que tienden a unirse (floculación), formando agregados de mayor densidad que el líquido, donde para la separación de estos se produce una etapa posterior en la sedimentación (decantación o clarificación secundaria) donde se obtiene la separación de los lodos de los efluentes depurados por la gravedad.

De los lodos obtenidos, una parte se purga como lodos en exceso, mientras la otra parte se recircula en el reactor biológico para poder mantener una determinada concentración de microorganismos.

- **TRATAMIENTO Terciario**

La finalidad del tratamiento es obtener efluentes de mejor calidad para zonas donde hay requisitos muy exigentes y puedan ser reutilizados. A partir de tratamientos fisicoquímicos (coagulación-floculación) y con una etapa posterior de separación (decantación, filtración).

Para eliminar los nutrientes (nitrógeno y fósforo), se utilizan los procesos biológicos, aunque en el fósforo, los procesos de precipitación química, utilizando sales de hierro y de aluminio, son más utilizados [10].

Para la desinfección de los efluentes depurados, desde hace mucho tiempo se utiliza el cloro para las aguas residuales, por lo tanto, es necesario implantar procesos posteriores de decoloración, o se utiliza la alternativa de sistemas de desinfección alternativos, tales como la radiación UV, el empleo del ozono o de membranas o los Procesos de Oxidación Avanzada.

1.3. Tratamientos alternativos de las aguas residuales para uso industrial

En los últimos años, la creciente demanda de la sociedad para la descontaminación de aguas contaminadas, y la eliminación de los denominados contaminantes emergentes, ha impulsado al desarrollo de nuevos métodos de tratamiento, con menores límites de detección, donde se tiene en cuenta primordialmente la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas.

Como los tratamientos explicados en el punto anterior, a veces resultan inadecuados para poder lograr la eliminación de contaminantes, grado de pureza requerido o para el uso posterior del efluente tratado, se está recurriendo al uso de las Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs, PAOs).

Estos procesos están siendo últimamente la solución al problema ya que tiene un gran potencial para destruir la mayoría de contaminantes orgánicos presentes en las aguas.

Los Procesos de Oxidación Avanzada se fundamentan en la generación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), especies altamente reactivas gracias a un alto potencial de oxidación que les hace capaces de reaccionar con la mayoría de compuestos orgánicos de forma no selectiva [11].

1.3.1. Procesos de Oxidación Avanzada (PAOs)

Constituyen una de las tecnologías que probablemente serán más utilizadas en el tratamiento de las aguas contaminadas en un futuro no muy lejano, fundamentalmente aguas con productos orgánicos procedentes de diferentes industrias.

Los PAOs se definen como procesos que implican la generación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) altamente reactivos ya que presentan un elevado potencial de oxidación ($E^\circ = 2,8\text{V}$), lo que hace que sea muy efectivo para el proceso de oxidación de compuestos orgánicos, por la generación radicales orgánicos libres que reaccionan con el oxígeno molecular para formar peroxiradicales. Además, son capaces de iniciar reacciones de oxidación en serie para conducir a la mineralización completa de compuestos orgánicos.



1.3.1.1. Radiación solar y aplicaciones en la fotocatalisis

La interacción de la materia con la luz se realiza desde el punto de vista microscópico, considerándola como un proceso de absorción de un fotón que lleva a cabo la creación de un par electrón-hueco o la emisión o destrucción de un fotón que crea excitaciones, donde la materia puede interactuar con la luz en un rango de longitudes de onda. Las radiaciones que se encuentran cerca al espectro visible o UV (240-700 nm), interactúan con los electrones de una molécula, donde se producen reacciones que son las más importantes desde el punto de vista ambiental.

La interacción de la luz con los sistemas moleculares se da a escala molecular, donde la luz interactúa con un fotón.



Donde:

A : Estado fundamental de la molécula

$h\nu$: Fotón absorbido

$A \cdot$: Molécula en estado excitado

1.3.1.2. Fotólisis

Estos métodos para la degradación de contaminantes que se encuentran en el agua se basan en proporcionar energía a los compuestos químicos en forma de radiación, que la absorben las distintas moléculas para poder alcanzar estados excitados en el tiempo necesario para poder realizar las reacciones.

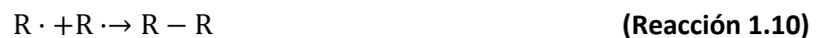
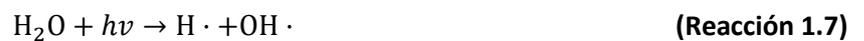
En presencia de radiación UV se produce la fotólisis de la mayoría de los compuestos orgánicos, específicamente en el rango UV-C (2010-230 nm) y se basa en la formación de radicales libres, como se puede apreciar en la reacción del anterior apartado.

La eficiencia depende de la capacidad de absorción de radiación y de la presencia de los otros compuestos que absorben en la misma longitud de onda. En este método se utilizan normalmente lámparas de mercurio de baja presión (254 nm, 471 kJ/mol), tanto para la desinfección como en la depuración de las aguas.

El problema es la necesidad de llevarlas a cabo a longitudes más bajas (170-200 nm), que llevan ligadas una mayor energía (704-598 kJ/mol), por lo cual, son más eficientes en la ruptura de los enlaces de los compuestos orgánicos.

La eficiencia de la degradación de los compuestos a partir de la luz absorbida se mide con el rendimiento cuántico, que es la relación entre el número de moléculas que reaccionan y el número de fotones absorbidos.

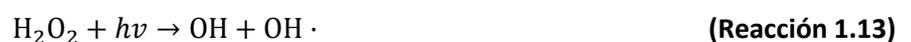
Durante el proceso de fotólisis, se muestran las siguientes reacciones:



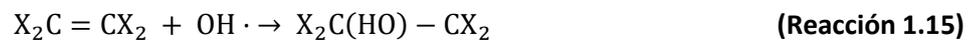
1.3.1.3. La fotooxidación

La luz impulsa reacciones de oxidación iniciadas por la presencia de radicales libres, donde se necesita la presencia de agentes oxidantes, que permiten la formación de estos radicales.

La combinación de radiación UV y el peróxido de hidrógeno es importante cuando se desea un alto grado de depuración, ya que durante la descomposición del peróxido de hidrógeno sólo se genera agua y oxígeno. El proceso da un resultado positivo por la formación estequiométrica de los radicales hidroxilo (OH·) a partir de la descomposición fotocatalítica de H₂O₂.

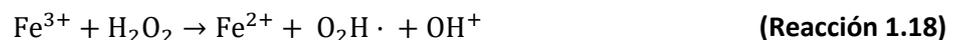
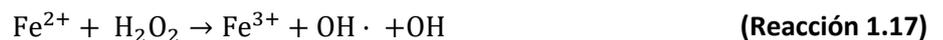


El rendimiento cuántico es alto ya que, como máximo, se forman dos radicales hidroxilo y no varían con la longitud de onda que se le aplique. Al igual que en la fotólisis, a partir de los radicales hidroxilo se forman radicales carbono (C·) que en presencia de oxígeno forman radicales peroxilo intermedios, imprescindibles en las reacciones de oxidación y en la completa mineralización de los compuestos. Los radicales pueden reaccionar con la materia orgánica según las reacciones de abstracción del hidrógeno, adición y por las reacciones de transferencia de electrones.



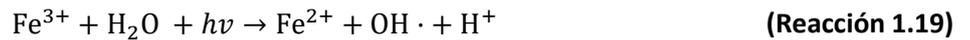
1.3.1.4. Fotocatálisis con reactivo Fenton

La adición de sales de hierro como catalizador en la presencia de peróxido de hidrógeno, conocida como reactivo Fenton, es uno de los métodos comunes de producción de radicales hidroxilo teniendo como resultado uno de los agentes oxidantes más fuertes a pH ácidos (entre 3 y 5). El hierro puede ser añadido como sal ferrosa o férrica, donde los radicales inician una sucesión de reacciones para poder eliminar toda la materia oxidable.



En los últimos años se ha descubierto que las reacciones Fenton con UV/visible las acelera, ayudando a que se produzca la degradación de los contaminantes orgánicos. Este reactivo presenta una mayor efectividad a pH ácido, por la aparición de hidróxidos de hierro como precipitados coloidales a pH mayor que 3, lo que hace que sea necesario su separación mediante un proceso adicional como la coagulación, sedimentación o filtración. Cuando los pH son inferiores a 3, la reacción pasa a ser autocatalítica, ya que el Fe^{3+} se descompone en H_2O_2 y H_2O .

En las reacciones tradicionales de Fenton, el Fe^{2+} actúa como catalizador en la descomposición del H_2O_2 , donde se produce la formación de radicales OH, donde los iones Fe^{3+} se van acumulando a medida que los Fe^{2+} se consumen y la reacción se acaba parando. En este proceso lo que se intenta es solucionar este problema con la regeneración fotoquímica de los iones Fe^{2+} reduciendo el ion férrico.



1.3.1.5. Fotocatálisis heterogénea con dióxido de Titanio (TiO_2)

La luz y el catalizador (fotocatálisis), son necesarios para poder acelerar o realizar una reacción química, por lo tanto, la definición de la fotocatalisis puede ser la aceleración de una fotorreacción mediante un catalizador. La fotocatalisis heterogénea es la utilización de semiconductores (sólidos en suspensión acuosa o gaseosa) tales como: Al_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 y TiO_2 , pero normalmente siempre se utiliza en aplicaciones fotoquímicas el dióxido de titanio en forma de anatasa 99% y en forma de rutilo 1%, ya que es la estructura que presenta una mayor actividad fotocatalítica, no tóxico y que es estable en soluciones acuosas.

Anteriormente se ha dicho que en los procesos de oxidación avanzada el radical $\text{OH} \cdot$ es la especie oxidante principal, pero cuando se utiliza el TiO_2 , el proceso de degradación mediante la transferencia electromagnética es interesante por los huecos (h^+) producidos en la banda de valencia de semiconductor. El TiO_2 en forma de anatasa, se somete a una radiación con una longitud de onda inferior a 400 nm, donde se genera un exceso de electrones e la banda de conducción y huecos positivos en la banda de valencia.



En la superficie del TiO_2 , los huecos formados reaccionan tanto con H_2O como con los grupos OH, donde se forman radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$):



Los electrones en exceso de la banda de conducción, reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales superóxido y peróxido de hidrógeno:



Donde éstos generan más radicales hidroxilo [12]:



1.3.1.6. Colectores solares

Hay diferentes tipos de colectores solares, ya que, teniendo la misma función, tienen distintas características. Por ello se clasifican de diferentes formas:

- En función del aprovechamiento solar:

Pueden ser estacionarios, si funcionan con la energía solar global, o seguidores, si funcionan con radiación solar directa y necesitan un sistema de seguimiento del recorrido del Sol a lo largo del día.

- En función de la temperatura del fluido:

Se clasifica según las temperaturas a las que puede llegar el fluido y las posibles aplicaciones que se pueden tener en esas temperaturas. Estas son:

- Temperatura baja (30°C-100°C): Se consigue esta temperatura con colectores planos. Las aplicaciones pueden ser el calentamiento aguas sanitarias y de piscinas, calefacción, secado, desalinización y destilación.

- Temperatura media (100°C-400°C): Se obtienen con concentradores lineales o esféricos, y sus aplicaciones son en procesos industriales, así como refrigeración, procesos químicos y en desalinización
 - Temperatura alta (400°C-3000°C): Se alcanzan con concentradores puntuales como los discos parabólicos y campos de heliostatos o centrales de torre, y se utilizan en centrales solares fototérmicas, fotovoltaicas y fotoquímicas, como en hornos solares para tratamientos térmicos e investigación de materiales.
- En función de la razón de concentración:

La relación de concentración (RC) es la siguiente:

$$RC = \frac{\text{Área de apertura}}{\text{Área de absorción}} \quad \text{(Ecuación 1.1)}$$

Donde hay que tener en cuenta los dos elementos que se encuentran dentro del colector, que son el concentrador y el receptor. El concentrador es el sistema óptico, que es la parte que dirige la radiación sobre el receptor, por lo tanto, es el elemento donde la radiación es absorbida y se convierte en otro tipo de energía.

En este apartado se clasifican de dos formas: colectores no concentradores y colectores concentradores

- Colectores no concentradores:

Para las aplicaciones que se necesitan baja temperatura, se emplean los colectores o reactores solares sin concentración, donde la relación de concentración (RC) es igual a 1. Esto significa que el área de apertura y el área de absorción tienen el mismo valor.

Son los más utilizados en aplicaciones térmicas domésticas por el coste y por el régimen de temperaturas. Estos pueden ser:

- *Captador plano para agua*
- *Captador plano de aire*
- *Tubos de vacío*

- Colectores concentradores

Para obtener temperaturas altas, se necesita una modificación en el sistema de captación para poder aumentar la concentración. Este tipo de colectores fueron los precursores para la depuración de aguas. Estos se clasifican de diversas formas:

- *Colector cilíndrico-Parabólico Compuesto (CPC)*
- *Colector Cilíndrico Parabólico (CCP)*
- *Disco Parabólico (DP)*
- *Sistemas de Torre Central (STC)*

Estos dos últimos de alta concentración, únicamente son utilizados para aplicaciones energéticas [13].

1.3.1.7. Reactores o tratamientos más utilizados de PAOs

1.3.1.7.1. *Colector cilíndrico-Parabólico Compuesto (CPC)*

Es un fotorreactor que se considera como un sistema estático con una superficie reflexiva describiendo una involuta orientada hacia el eje de un tubo. El reflector está colocado de tal forma que toda la radiación UV (tanto directa como difusa) que llega hacia la superficie puede colectarse. La luz UV reflejada por el sistema se distribuye por detrás del fotorreactor tubular, lo que produce que la mayoría de la circunferencia del tubo reactor se ilumina. Estos fotorreactores no necesitan equipos de refrigeración (lo que supondría un aumento de coste de la instalación), ya que no existe un sobrecalentamiento del agua.

La eficiencia máxima de captación anual, se consigue con un ángulo de inclinación del colector sobre la horizontal parecida a la latitud del lugar de emplazamiento. Es importante destacar la relación lineal entre la velocidad de la reacción y la intensidad de irradiación incidente.

Por estas razones, esta tecnología parece ser la más efectiva por su elevada relación eficiencia-coste, pudiendo ser diseñados con una $RC=1$ y por su simple construcción y de uso [14].

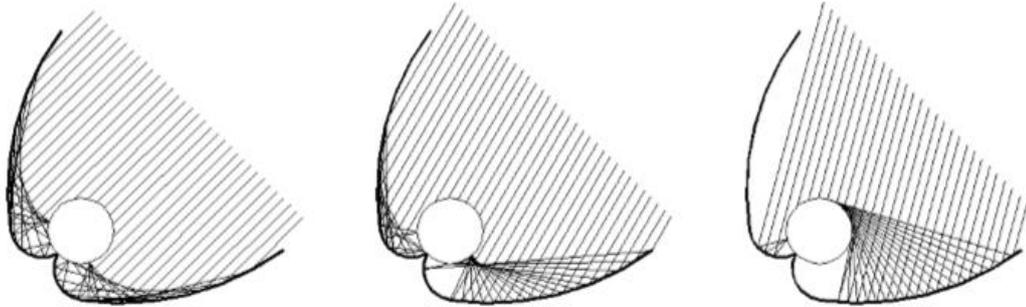


Imagen 1.1. Radiación solar reflejada en un Colector Parabólico Compuesto (CPC)



Imagen 1.2. Detalle de un colector CPC donde se observa la configuración de los tubos reactores

1.3.1.7.2. Colector Cilíndrico Parabólico (CCP)

Son captadores concentradores solares de foco lineal, que transforman la radiación solar directa en energía térmica. En casos muy favorables, se puede llegar a un calentamiento del fluido hasta los 400°C. Estos son clasificados en los colectores solares de media temperatura.

Su eficiencia termodinámica es muy buena, por ello, se utiliza en algunos procesos industriales, así como en la producción de electricidad. Su desventaja principal es que sólo utiliza la radiación directa, no capta la radiación difusa, lo cual necesita instalar un sistema de seguimiento solar [13].

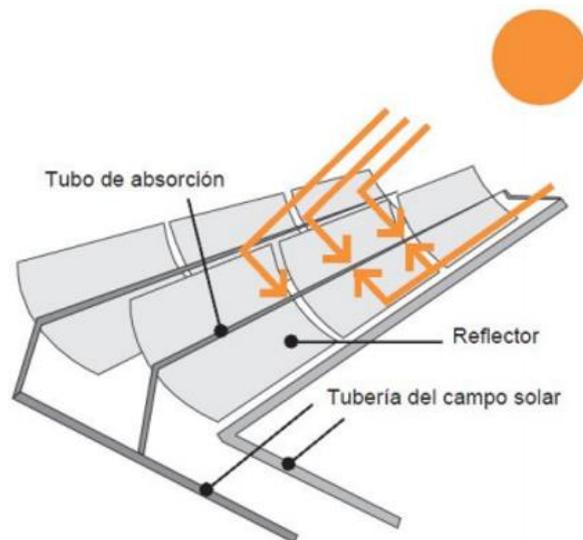


Imagen 1.3. Esquema de un Colector Cilíndrico Parabólico (CCP)

1.3.1.7.3. Reactor de Carrusel o Raceway

Esta tecnología aplicada para las aguas residuales está en práctica desde hace muy poco, aunque era muy utilizada para el cultivo de algunas microalgas. Se llama así por su similitud con una acequia, donde el agua circula propulsada por un motor con paletas. Esta técnica destaca por su volumen por metro cuadrado, el cual varía dependiendo de la profundidad del tanque.

El proceso químico para descontaminar aguas residuales empieza en el reactor con la captación de los rayos de sol. A su vez, el hierro que se encuentra en el agua, absorbe esa luz y produce una reacción química que libera radicales libres con un poder oxidante tan elevado que rompen o degradan los contaminantes.

Con ello, se puede observar que las variables más importantes en este proceso es la radiación solar, concentración de hierro y profundidad de tanque, ya que, si es demasiado profundo, la radiación se queda en la superficie y no llega a la base. Por otro lado, dependiendo de la cantidad del hierro, se absorbe más o menos luz.

Algunos experimentos realizados con este reactor determinan que capacidad de tratamiento se encuentra entre 40 y 133 miligramos por metro cuadrado en una hora. Esta variación está relacionada con la estación del año y de la luz solar, pero son unos valores que afirman la viabilidad de esta tecnología para poder eliminar los microcontaminantes que se encuentran disueltos en proporciones minúsculas [15].



Imagen 1.4. Modelo de reactor raceway o de carrusel utilizado para depurar aguas

1.3.1.7.4. Integración de PAO con tratamientos biológicos

La combinación entre diversos PAO y los procesos biológicos en los últimos años se ha presentado como una opción efectiva y económica para el tratamiento de aguas residuales contaminadas por compuestos tóxicos y/o persistentes. Dentro de las posibles combinaciones, la opción más tratada ha sido el uso de un PAO como pretratamiento capacitado para mejorar la toxicidad y la biodegradabilidad del agua residual.

En este caso, en el proceso de oxidación se generan productos de transformación más biodegradables que los contaminantes iniciales, y susceptibles para tratarlos en un tratamiento biológico. En algunos casos, se produce al revés, primero el tratamiento biológico y después el tratamiento PAO como alternativa más económica. Esta opción también se trata ya que en algunas aguas residuales se encuentra presente una fracción elevada de sustancias biodegradables y, además, los compuestos refractarios presentes no son excesivamente tóxicos para los fangos activos. Con ello se obtendría un consumo de reactivos menor y el tiempo de tratamiento en la fase de oxidación química.

Dado que los PAO son más costosos que los tratamientos biológicos, la clave para la baratear el coste de esta combinación es reducir el tiempo de tratamiento y el consumo de reactivos PAO, manteniendo la capacidad del sistema para descontaminar el agua de manera efectiva [16].

2. Normativa

En los últimos años se está teniendo en consideración la contaminación del medio ambiente, lo que engloba la contaminación de las aguas por los seres humanos. En el Real Decreto 817/2015 del 11 de septiembre, se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental [17]. En él se establecen:

1. Los criterios básicos y homogéneos para el diseño y la implantación de los programas de seguimiento del estado de las masas de agua superficiales y para el control adicional de las zonas protegidas.
2. Las normas de calidad ambiental (NCA) para las sustancias prioritarias y para otros contaminantes con objeto de conseguir un buen estado químico de las aguas superficiales. Establecer las NCA para las sustancias preferentes y fijar el procedimiento para calcular las NCA de los contaminantes específicos con objeto de conseguir un buen estado ecológico de las aguas superficiales o un buen potencial ecológico de dichas aguas, cuando proceda.
3. Las condiciones de referencia y los límites de clases de estado de los indicadores de los elementos de calidad biológicos, fisicoquímicos e hidromorfológicos para clasificar el estado o potencial ecológico de las masas de agua superficiales.
4. Las disposiciones mínimas para el intercambio de información sobre estado y calidad de las aguas entre la Administración General del Estado y las administraciones con competencias en materia de aguas, en aras del cumplimiento de legislación que regula los derechos de acceso a la información y de participación pública.

En relación a las sustancias que se tendrán en cuenta como contaminantes en los vertidos a las aguas residuales, éstas se clasifican de la siguiente forma:

1. Compuestos organohalogenados y sustancias que puedan dar origen a compuestos de esta clase en el medio acuático.
2. Compuestos organofosforados.
3. Compuestos organoestánicos.

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

3. Normativa de vertidos en Alcoy

Basándonos en que en el municipio donde se han realizado los experimentos es Alcoy, tenemos que tener en cuenta la regulación del vertido de las aguas residuales por el alcantarillado. Según la ordenanza reguladora de vertidos de aguas residuales a la red de alcantarillado se deben seguir los siguientes objetivos [18]:

- Protección de la red de alcantarillado y sus instalaciones complementarias, asegurando su integridad material y funcional.
- La preservación de la integridad de las personas que efectúan las tareas de mantenimiento y explotación de las instalaciones.
- La protección de los procesos de depuración de las aguas residuales y las instalaciones donde se efectúan frente a la entrada de cargas contaminantes superiores a la capacidad de tratamiento, que no sean tratables o que tengan un efecto perjudicial para estos sistemas.
- La consecución de los estándares de calidad fijados para los efluentes y para el lecho receptor de las aguas residuales, de forma que se puedan garantizar en todo momento la salud humana, la protección del medio ambiente y la preservación de los recursos naturales, y en especial las aguas subterráneas y superficiales.
- El favorecimiento de la reutilización, en aplicación del terreno, de los lodos obtenidos en las instalaciones de depuración de aguas residuales.
- Optimizar la reutilización de las aguas depuradas.

En esta ordenanza, se tienen en cuenta los ámbitos de aplicación del vertido de las aguas residuales por el alcantarillado y los usuarios que lo pueden realizar. También es importante recalcar el uso del alcantarillado público, o si se tiene que utilizar por el contrario un pozo de registro.

Por último, se nombran la clase de vertidos que están prohibidos desecharlos:

- Queda prohibido verter directamente o indirectamente a la red de alcantarillado público aguas residuales o cualquier otro tipo de residuo sólido, líquido o gaseoso que, por sus características, propiedades y/o cantidad, cause o pueda causar, por si mismo o por interacción con otros productos, uno o más de los siguientes tipos de daños, peligros o inconvenientes en las instalaciones de saneamiento:

- Formación de mezclas inflamables o explosivas.
 - Efectos corrosivos sobre los materiales constituyentes de las instalaciones.
 - Creación de condiciones ambientales nocivas, tóxicas, peligrosas o molestas, que impidan o dificulten el acceso y/o las tareas de los personales encargados de la inspección, limpieza, mantenimiento o funcionamiento de las instalaciones.
 - Producción de sedimentos, incrustaciones o cualquier otro tipo de obstrucciones físicas, que dificulten el flujo libre de las aguas residuales, la tarea del personal o el funcionamiento adecuado de las instalaciones de depuración.
 - Perturbaciones y dificultades en el desarrollo normal de los procesos y operaciones de las plantas depuradoras de aguas residuales que impidan alcanzar los niveles óptimos de tratamiento y calidad del agua depurada.
- Cuando dos o más industrias o actividades generan vertidos considerados como tóxicos y peligrosos (metales pesados) que puedan afectar, de forma sinérgica, el funcionamiento de la EDAR-Alcoy, así como cualquier otro parámetro contaminante, el órgano competente del Ayuntamiento de Alcoy, si hace falta jurídicamente, podrá tomar las medidas que se consideren oportunas para modificar los límites admisibles de vertidos expuestos en la tabla mostrada a continuación.

Los productos que están prohibidos su vertido directamente o indirectamente a la red de alcantarillado son:

- Disolventes o líquidos orgánicos inmiscibles en agua, combustibles o inflamables, como gasolina, benceno, nafta, fueloil, petróleo, aceites volátiles, tolueno, xileno, etc.
- Productos a base de alquitrán o residuos alquitranados.
- Carburo de calcio, bromados, clorados, hidruros, percloratos, peróxidos y cualquier otra sustancia sólida, líquida o gaseosa de naturaleza inorgánica potencialmente peligrosa.
- Gases o vapores combustibles, inflamables, explosivos o tóxicos procedentes de motores de explosión.

- Humos procedentes de aparatos extractores, de industrias, explotaciones o servicios.
- Sólidos, líquidos, gases o vapores que, por razón de sus características o cantidad, sean susceptibles de generar, por si mismos o en presencia de otros, sustancias o mezclas inflamables o explosivas en el aire o en mezclas altamente comburentes.
- Pinturas, colorantes o residuos con coloraciones indeseables y no eliminables por los sistemas de depuración.
- Productos procedentes de trituradoras de residuos, tanto de los domésticos como de los industriales, independientemente de su estado final previo al vertido, de acuerdo con el artículo 204.2 del PGOU (Plan General de Ordenanza Urbana), por el cual se prohíben las trituradoras de basura con vertidos a la red de alcantarillado.
- Sustancias que puedan producir gases o vapores en la atmósfera de la red de alcantarillado con concentraciones superiores a:

Amoniaco	100 p.p.m
Monóxido de carbono	100 p.p.m
Bromo	1 p.p.m
Cloro	1 p.p.m
Ácido cianhídrico	10 p.p.m
Ácido sulfúrico	20 p.p.m
Dióxido de azufre	10 p.p.m
Dióxido de carbono	5.000 p.p.m

Por último, queda prohibido la descarga directa o indirecta a las redes de alcantarillado de vertidos con características o concentración total de contaminantes superiores a los que se indican a continuación:



PARÁMETRO	Concentración media diaria máxima	Concentración instantánea máxima	UNIDADES
pH	5,5 a 9	5,5 a 9	
Sólidos en suspensión	500	1000	mg/l
Demanda bioquímica de origen (DBO5)	500	1000	mg/l
Demanda química de oxígeno (DQO)	1000	1500	mg/l
Temperatura	40	50	°C
Conductividad eléctrica	3000	5000	μS/cm
Aluminio	10	20	mg/l
Arsénico	1,0	1,0	mg/l
Bario	20	20	mg/l
Boro	3,0	3,0	mg/l
Cadmio	0,5	0,5	mg/l
Cobre	1,0	3,0	mg/l
Cromo hexavalente	0,5	3,0	mg/l
Cromo total	3,0	5,0	mg/l
Estaño	5,0	10	mg/l
Manganeso	5,0	10	mg/l
Níquel	5,0	10	mg/l
Mercurio	0,1	0,1	mg/l
Plomo	1,0	1,0	mg/l
Selenio	0,5	1,0	mg/l
Zinc	5,0	10	mg/l
Cianuros totales	0,5	5,0	mg/l
Cloruros	800	800	mg/l
Sulfuros totales	2,0	5,0	mg/l
Sulfitos	2,0	2,0	mg/l
Sulfatos	1000	1000	mg/l
Fluoruros	12,0	15,0	mg/l
Fósforo total	15,0	50,0	mg/l
Nitrógeno amoniacal	25,0	85,0	mg/l



PARÁMETRO	Concentración media diaria máxima	Concentración instantánea máxima	UNIDADES
Aceites y grasas	100	150	mg/l
Fenoles totales	2,0	2,0	mg/l
Aldehídos	2,0	2,0	mg/l
Detergentes	6,0	6,0	mg/l
Pesticidas	0,1	0,5	mg/l
Toxicidad	15	30	equitox/m

Tabla 3.1. *Concentraciones máximas diarias o instantáneas que prohibidas de los siguientes parámetros*

- Los componentes de esta relación considerados tóxicos, al efecto de la clasificación de vertidos son: fenoles, cianuros, plomo, cromo total, cromo hexavalente, cobre, zinc, níquel, estaño, selenio, mercurio, cadmio y arsénico.
- Cuando las actividades abocan al alcantarillado sustancias distintas de las especificadas en el punto anterior, las cuales puedan alterar los procesos de tratamiento o sean potencialmente contaminantes, la administración municipal procederá a señalar las condiciones y limitaciones a que han de sujetarse los vertidos de aquellas sustancias.
- Queda expresamente prohibida la descarga de aguas residuales a la red de alcantarillado y/o colectores, mediante camiones cisterna o vehículo similar, salvo autorización expresa de los Servicios Técnicos Municipales.

En la ordenanza también quedan reflejados las medidas a tomar de los abocamientos atípicos, la autorización que te dan para realizar el vertido según el tipo, el control, la vigilancia, infracciones y las sanciones de estos.

4. Objetivos

Los objetivos a conseguir en este Trabajo Final de Grado son:

- ✓ Demostrar la capacidad del proceso foto-Fenton para el tratamiento y eliminación de contaminantes presentes en aguas industriales en planta piloto.
- ✓ Analizar el efecto que produce el empleo de los espejos reflectantes en el aprovechamiento de la radiación incidente en los meses más desfavorables del año.
- ✓ Determinar cómo influye la presencia de espejos sobre el tiempo y la velocidad del tratamiento de aguas.
- ✓ Estudiar la viabilidad de la incorporación de los espejos en plantas pilotos industriales.

5. Ámbito de aplicación

Ha sido necesario establecer objetivos de la protección de las aguas y de dominio público hidráulico para poder prevenir el deterioro, proteger y mejorar el estado de las aguas estableciendo medidas específicas para poder reducir la contaminación por sustancias primarias y garantizar un suministro de agua suficiente en buen estado [19].

Los principales ámbitos de aplicación de estos tratamientos son:

- Para los efluentes que queda fuera de la normativa que regula el vertido a las EDARs (Estación Depuradora de Aguas Residuales) en las industrias, se debe aplicar un tratamiento en la propia planta antes de su vertido.
- En los tratamientos, que se produce en la EDAR, cuando las aguas de salida no cumplen todas las condiciones necesarias para su reutilización en el sector de la agricultura, regadío, etc., es necesario incorporar estos procesos como tratamientos terciarios.

La finalidad que se plantea es poder utilizar de nuevo las aguas en su ciclo natural y con condiciones mínimas de impacto al medio ambiente.

6. Metodología

6.1. Reactivos

Los reactivos que se han utilizado en este Trabajo Final de Grado son los siguientes:

Reactivo	Fórmula química	Objetivo	Proveedor
Sulfato de hierro (II) heptahidratado puro Grado farmacéutico	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Catalizar la reacción	AppliChem Panreac
Peróxido de hidrógeno al 30% p/v	H_2O_2	Generar especies reactivas oxidantes como radicales hidroxilo	Panreac Química S.L.U
Hidróxido de sodio Grado reactivo	NaOH	Ajustar el pH haciendo la reacción más básica	AppliChem Panreac
Ácido sulfúrico al 96%	H_2SO_4	Ajustar el pH haciendo la reacción más ácida	AppliChem Panreac

Tabla 6.1. Reactivos utilizados en el Trabajo Final de Grado

6.1.1. Contaminantes

6.1.1.1. Acetamiprid

El acetamiprid que se va a utilizar en este trabajo es concretamente el acetamiprid 20% (200g/kg). Este compuesto es un plaguicida de tipo insecticida, que presenta la fórmula química de $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClN}_4$ y su nombre en la IUPAC es de (E)-N¹-[(6-cloro-3-piridil)metil]-N²-ciano-N¹-metilacetamidina. El compuesto es de tipo orgánico, se encuentra en la clasificación de amida y su uso es normalmente en el sector agrícola.

Las propiedades físicas y químicas son las siguientes:

PRESENTACIÓN	Cristales o polvo fino de color blanco, sin olor.
PUNTO DE FUSIÓN	98,9 °C.
DENSIDAD	1,33 g/cm ³ a 20 °C.
SOLUBILIDAD	En agua a 4,25·10 ³ mg/L a 25 °C Soluble en: agua, acetona, metanol, etanol, diclorometano, cloroformo, acetonitrilo y tetrahidrofurano.
PRESIÓN DE VAPOR	4,4·10 ⁻⁵ mm Hg a 25 °C

Tabla 6.2. *Propiedades físicas y químicas del Acetamiprid*

La peligrosidad que presenta atenta contra la salud, inflamabilidad y riesgo de explosión.

Se encuentra en tipo toxicológico tipo III, donde es moderadamente tóxico para aves, peces, crustáceos y abejas. Sin embargo, tiene un riesgo agudo mínimo para plantas, mamíferos, invertebrados y la vida silvestre en general [20].

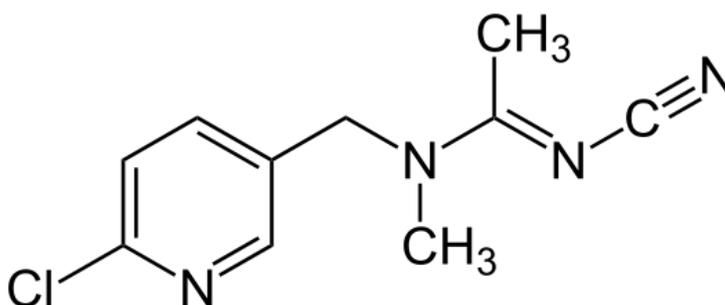


Imagen 6.1. *Formula estructural del Acetamiprid*

6.1.1.2. Direct Blue 189

La estructura química del compuesto que se va a utilizar en el trabajo, Direct Blue 189, no se sabe porque aún está bajo su patente [21], pero pertenece a la misma familia y se utiliza en el mismo ámbito que el Direct Blue 199 [22]. Estos pertenecen a la familia química de las ftalocianinas, sustancias químicas de colores intensos muy estables, y sus propiedades más destacables son que es de color azul, inodoro y es soluble en agua [23].

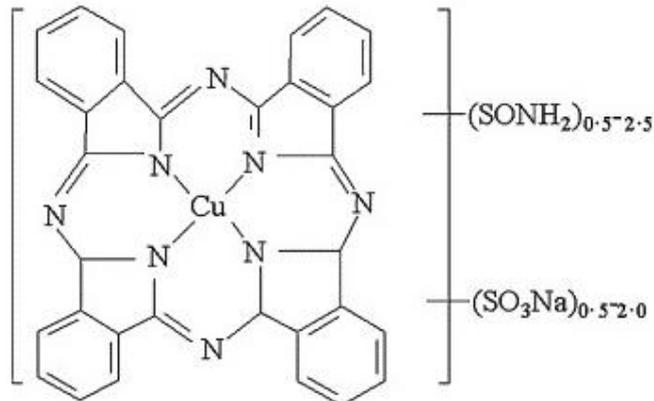


Imagen 6.2. Fórmula estructural del Direct Blue 199

6.2. Equipos experimentales y métodos de análisis

Los equipos experimentales utilizados son los siguientes:

- Analizador del Carbono Orgánico Total (TOC).
- Báscula
- pHmetro
- Planta piloto

6.2.1. Analizador del Carbono Orgánico Total (TOC)

El Analizador del TOC era de la marca Shimadzu modelo TOC-VCSH, el cual permite la medida de los parámetros de Carbono Total (TC), Carbono Inorgánico (IC), Carbono Orgánico Total (TOC) y Carbono Orgánico No Purgable (NPOC).

Su uso de empleo es: A las muestras que se quieren medir, se les aplica una oxidación catalítica por combustión a la temperatura más alta, 900 °C, donde a partir del producto de combustión, se genera agua que se vaporiza y se elimina en una posterior condensación. Otro producto que se obtiene por la combustión anterior es el carbono (tanto orgánico como inorgánico), que se oxida dando CO₂ y éste, a partir de una corriente de aire, se transporta y se mide a partir de un detector de infrarrojos no dispersivo (NDIR), donde se calcula el TC.

Para obtener el IC se produce una acidificación de la muestra con ácido fosfórico (H₃PO₄) a una temperatura de 200°C, donde se forma el CO₂ que se analiza con el NDIR y se asegura la reacción total del carbono inorgánico, pero no del orgánico.

Con los dos parámetros explicados anteriormente se obtiene el TOC, a partir de la resta de TC-IC.

Estas medidas se obtienen a partir del módulo SSM-5000A.

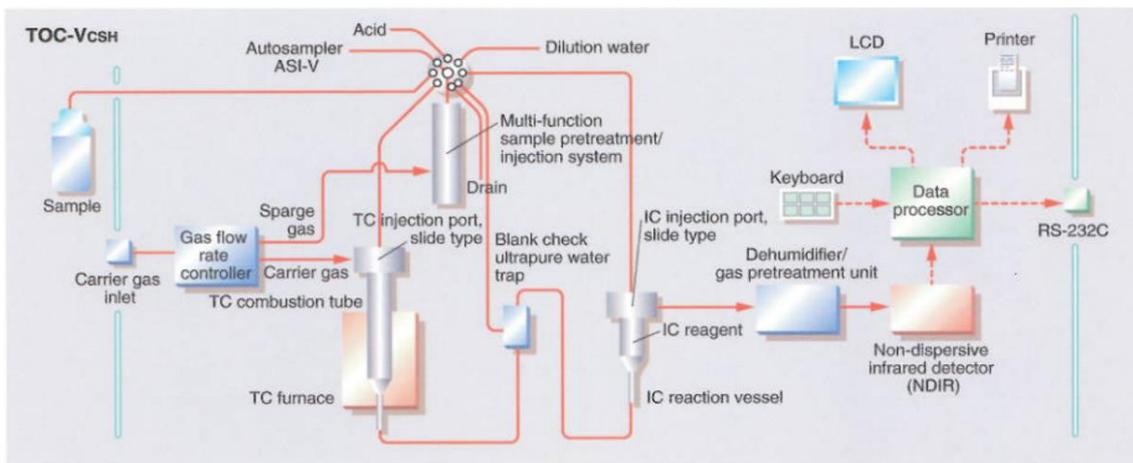


Imagen 6.3. Diagrama de los componentes del analizador de Carbono Orgánico Total (TOC)



Imagen 6.4. Analizador de Carbono Orgánico Total (TOC)

6.2.2. Planta Piloto

La planta piloto que se va a utilizar en este trabajo es la SOLARDETOX ACADUS-2015/0.45, la cual es una planta móvil de fotocatalisis solar.

En el Proyecto Europeo SOLARDETOX (Brite-Euram IV Programa Marco), se describe el diseño de la planta móvil; se resume el desarrollo de materiales, ingeniería y control, que se lleva estudiando desde el año 1999, donde también incluye desarrollos posteriores (CADOX, SOLWATER Y AQUACAT del V Programa Marco).

La versión básica de la SOLARDETOX ACADUS-2015 contiene un radiómetro UV-A solar con indicación de la radiación solar y su integración durante el experimento. En este caso específico se añadió un equipo MULTIMER 44 para la medición de pH, Oxígeno Disuelto (OD) y la temperatura.

Este tipo de planta móvil se encuentra hecha de aluminio anodizado y acero inoxidable A4-316, lo que asegura una gran resistencia a la corrosión. En el siguiente dibujo se representa un esquema de la planta adaptada de estos diseños que se ha utilizado en el presente TFG.

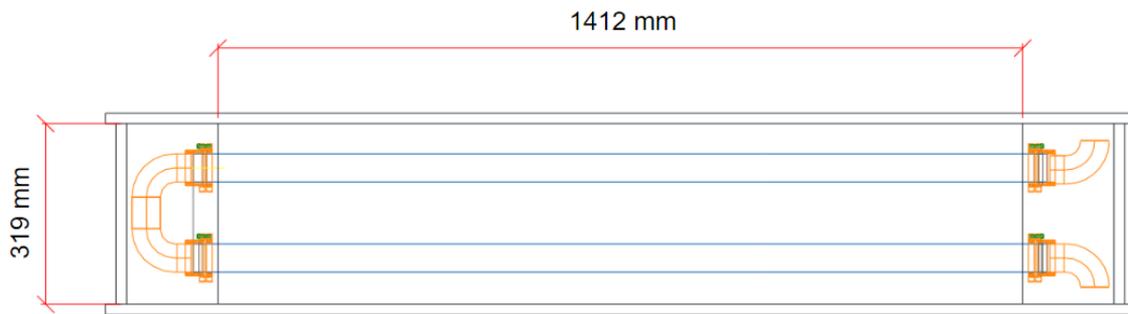


Imagen 6.5. Medidas de los tubos de la planta móvil

6.2.2.1. Descripción general de la Planta Piloto

La planta piloto utilizada en este TFG contiene un reactor de fotocatalisis solar de 0,45 m² de superficie de captación. Este reactor está formado por dos tubos de borosilicato de 50mm de diámetro, 2,5 mm de espesor y 1500 mm de largo, con sus respectivos espejos CPC de aluminio anodizado. El reactor se encuentra a una inclinación fija de 40º y trabaja como reactor en flujo pistón, donde los dos tubos se encuentran conectados en serie.

Los espejos CPC son de aluminio anodizado de la marca MIROSUN de alta resistencia a la intemperie, donde sus sujeciones y tornillería son de acero inoxidable 316-A4. El marco de los espejos es de aluminio anodizado estructural.

El volumen que es irradiado es de 4,5 Litros, el volumen del reactor más el de la tubería es de 6 Litros, con lo cual el volumen mínimo que se recomienda de trabajo es de 7,5 Litros y el volumen máximo de 11,9 Litros.

La bomba de circulación es de la marca Panworld NH-40PX con una alimentación de 220V a corriente alterna y 40W de potencia.

TUBERÍA, ESTRUCTURA Y CUADRO ELÉCTRICO

El consumo máximo del equipo es de 100W, que se alimenta de la red de 220V AC.

El líquido se introduce en un tanque de polipropileno (PP) de un volumen de 12 Litros que actúa como tanque agitado continuo.

Toda la tubería y las válvulas están hechas de polipropileno (PP), donde no se encuentran partes metálicas en contacto con el líquido.

El cuadro eléctrico contiene los componentes electrónicos y elementos de seguridad acorde normas CE.

Todo el conjunto de la planta piloto está soportado en una estructura de aluminio que se desliza sobre 4 ruedas de inox 316-A4.

6.2.2.2. Descripción de los equipos de control suministrados

6.2.2.2.1. *Radiómetro ACADUS 85-PLS*

Radiómetro UV-A de banda ancha, donde se indica la potencia solar instantánea y la energía acumulada por el sistema en esa parte del espectro. También dispone de información sobre la temperatura, pH y OD en la entrada del reactor.



Imagen 6.6. *Radiómetro ACADUS 85-PLS*

○ **SENSOR ULTRAVIOLETA**

El sensor es diseñado y fabricado por Ecosystem, SA, hecho de teflón con tornillería inoxidable, del tipo fotométrico (fotodiodo de Silicio de espectrometría de precisión, filtro de banda ancha con pico de medición a 330 nm, rango de respuesta entre 290 y 370 nm, atenuación 5 OD entre 400 y 1150 nm).

La señal analógica del sensor es de un rango de 0 a 75 mV que equivale de 0-95 W/m².

○ **CONTROLADOR LS-3200**

Fabricado por DESIN Instruments, SA. Se alimenta con 220V AC. Dispone de relé donde regula el automatismo de la bomba de circulación y salida digital RS-485 para la adquisición de datos. Fue programado para realizar las siguientes operaciones:

- Indicar la irradiación UV-A actual, ya que transforma la señal del radiómetro de 0-75 mV (0-20 mA) a 0-95 W/m² de irradiación UV-A (unidades de potencia/superficie) en la 2ª línea del display (color rojo) con un decimal.
- Integrar la irradiación UV-A e indicar la energía recibida por el sistema por 0,45 m² de superficie, en el rango UV que es medido por el sensor. Éste se muestra en la 1ª línea del display (color verde) en unidades de energía (W·h) con dos decimales.
- Detener la bomba de circulación cuando se llegue a la consigna de energía requerida en el ensayo, que es 99,99 W·h. Como el Set Point (consigna) no acepta decimales, aparecerá en el display como 9999. Se puede utilizar e modo automático para poder detener la bomba de circulación del líquido del fotoreactor, aunque si se llega a la consigna, tanto en modo manual o automático se detendrá.
- Emitir los valores de irradiación y energía.



Imagen 6.7. Controlador LS-3200

6.2.2.2.2. Tarjeta MAC-3580

Es fabricada por DESIN Instruments, SA. Se alimenta con 220V AC, donde dispone de salida digital RS485. Puede recibir hasta 8 señales analógicas de 4-20 mA, 0-20 mA, o mV, las cuales deben ser medidas con una resistencia de 3,75 Ω .

El objetivo de este equipo es convertir las señales analógicas a RS485 y transferir al ordenador para poder hacer la adquisición de datos con el software PROASIS.



Imagen 6.8. Tarjeta MAC-3580

6.2.2.2.3. Tarjeta IS-210 USB

Fabricada por ISERNTECH. Se utiliza para la transformación de señales digitales RS485 a RS232 para puerto USB. Las señales RS485 puede transmitirse hasta los 100 m.

6.2.2.2.4. *Multimeter 44 (pH, OD, Temperatura)*

Fabricado por la empresa CRISON, SA, que consta de una placa base, una placa 4410 de medición de pH y dos placas 4430 de medida de oxígeno disuelto (OD) y temperatura. Las placas son cambiables y se pueden configurar por el usuario. Cada placa tiene una entrada de señal, dos salidas de relé y dos salidas 4-20 mA. Se alimenta con 220V AC.

Se usa para medir y emitir los valores de pH, OD y temperatura del líquido que circula en la planta piloto.



Imagen 6.9. *Multimeter 44*

6.2.2.3. Diseño hidráulico

Las válvulas y tuberías permiten:

- La circulación previa sobre el tanque para mezclado y homogeneización, ajustes de pH, dilución de los contaminantes, etc.
- La operación REACTOR SOLAR (Modo BATCH).
- La operación semi-continua REACTOR SOLAR.
- El drenaje total del sistema.
- El lavado en flujo pistón reactor solar.

7. Procedimiento experimental

El procedimiento a seguir para la aplicación del método foto-Fenton es igual tanto en el estudio del colorante (Direct blue 178) como en el insecticida (Acetamiprid).

Se prepara la disolución de colorante o insecticida de un volumen de 10 Litros con agua potable. Una vez realizada con la concentración correspondiente, se traslada a la planta piloto, donde se le añade el sulfato de hierro, que es el que catalizará la reacción. Seguidamente, se ajusta el pH entre 2,8-3 para evitar la precipitación del Fe^{3+} . Con todo realizado, se conecta la bomba y se deja un breve tiempo de circulación (unos 30 segundos más o menos) para obtener una mezcla completa en la planta piloto. Tras pasado 1 minuto de la agitación, se cogerá la muestra inicial del experimento.

A continuación, se le añade el peróxido de hidrógeno, que es el oxidante responsable de la oxidación del agua contaminada. A partir de ese momento, se tomarán muestras cada 20 minutos en un período de 2 horas.

Para aumentar la oxidación de los contaminantes presentes en el agua contaminada, se le realiza otra adición de peróxido de hidrógeno, ya que se observó en los primeros experimentos que era necesaria para evitar el frenado de la oxidación tras su agotamiento en los primeros momentos de exposición solar.

Con la muestra inicial y las muestras tomadas cada 20 minutos durante 2 horas, se medirá el valor de TOC para realizar el estudio.

7.1. Preparación del insecticida (Acetamiprid)

Con la fórmula molecular y a partir de varios experimentos a escala laboratorio, se obtuvo que la cantidad del insecticida para conseguir una medida de TOC de 50 mg/L es de 1,31 gramos para 10 Litros.

7.2. Preparación del colorante (Direct Blue 178)

En este caso, no tenemos la fórmula molecular, por lo cual, la solución que se ha adaptado a este caso es coger el valor obtenido con el insecticida y, viendo el resultado de concentración obtenido en la medida de TOC, se calcula la cantidad para la medida de TOC de 50 mg/L, donde la cantidad en ese caso es de 1,56 gramos para 10 litros.

7.3. Preparación del Sulfato de hierro (II) heptahidratado

Como norma se tiene que la concentración límite de hierro que se puede verter debe de ser de 10 mg/L, por lo tanto, para el volumen de 10 litros que vamos a introducir a la planta piloto, la cantidad de hierro que debe contener es de 100 mg. Como no tenemos hierro puro, sino sulfato de hierro (II) heptahidratado (sal heptahidratada), sabiendo la relación de que 1 mol de hierro equivale a 1 mol de sal heptahidratada, conociendo los pesos moleculares, tenemos que:

$$\frac{1 \text{ mol de Fe}}{1 \text{ mol de sal heptahidratada}} = \frac{56 \text{ gramos de Fe}}{278,02 \text{ gramos de sal heptahidratada}} = 0,2014 \quad \text{(Ecuación 7.1)}$$

Conociendo la relación, realizamos la siguiente regla de tres:

$$\begin{array}{ccc} 10 \text{ mg/L} & \rightarrow & 0,2014 \\ x & \rightarrow & 1 \end{array} \quad \text{(Ecuación 7.2)}$$

Tenemos que:

$$x = \frac{10}{0,2014} = 49,95 \text{ mg de FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O para obtener 10 mg de Fe}$$

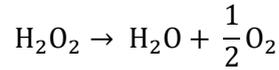
Pero como queremos 100 mg de Fe, tendremos que añadir a los 10 litros 0,4965 gramos de sal heptahidratada.

7.4. Preparación del peróxido de hidrógeno

Se hace la medida de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) obteniendo el resultado de 55 mg O₂/L. Conociendo este valor, lo pasamos a moles de la siguiente forma:

$$55 \text{ mg de O}_2 \cdot \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \cdot \frac{1 \text{ mol de O}_2}{32 \text{ g de O}_2} = 1,72 \cdot 10^{-3} \frac{\text{moles de O}_2}{\text{L}} \quad \text{(Ecuación 7.3)}$$

Teniendo en cuenta la reacción del peróxido de hidrógeno:



(Reacción 7.1)

El peso en moles obtenido anteriormente se multiplica por 2 para obtener la cantidad de moles de peróxido de hidrógeno, teniendo el valor de $3,44 \cdot 10^{-3}$ moles de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$. Para conocer la cantidad de peróxido de hidrógeno, multiplicamos el valor anterior de O_2 por el peso molecular del peróxido (33,9738 g/mol), obteniendo como resultado 0,11687 gramos de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$. Siguiendo la siguiente ecuación:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad \text{(Ecuación 7.4)}$$

Sabiendo que el valor de $C_1 = 300 \text{ mg/mL}$, $C_2 = 0,11687 \text{ mg/mL}$ y $V_2 = 10000 \text{ mL}$, podemos afirmar que el volumen necesario de peróxido de hidrógeno es de 3,6 mL

7.5. Ajuste pH

Para el ajuste de pH, sabiendo que normalmente el agua residual está a un pH entre 8-8.2, se tiene que ir añadiendo poco a poco gotas de ácido sulfhídrico (H_2SO_4), aunque la cantidad estimada para bajar el pH de 8 a 2,8-3 es de alrededor 2 mililitros. Para hacer bien análisis cualitativo, se deberá esperar unos 30 segundos después de echar la gota o las gotas para saber a qué pH se encuentra.

Si en algún caso el pH bajase de 2,8, para que el pH sea más básico, se añada hidróxido de sodio (NaOH). Se aplicaría de la misma forma que el H_2SO_4 : Se debe tener una sosa altamente concentrada en estado líquido e ir añadiendo poco a poco las gotas para no tener un pH más básico al que queremos tener.

8. Resultados

En este apartado se va a observar el efecto de la degradación de las aguas residuales contaminadas por los dos contaminantes nombrados en anteriores apartados: Acetamiprid y Direct Blue, donde vamos a observar la diferencia que hay en utilizar espejos o no utilizarlos en la planta piloto.

Para este proceso, se ha utilizado siempre la misma franja horaria en diferentes días de los meses febrero, marzo y abril, donde no hay un cambio de temperatura relevante.

Cuando se han utilizado los espejos, se ha tenido en cuenta el movimiento del sol en las dos horas que dura el experimento, por lo cual se ha ido cambiando la posición de los espejos para captar la mayor radiación procedente del Sol.

El objetivo de este estudio es conocer si, en las condiciones adecuadas para el proceso foto-Fenton, los espejos mejoran la degradación de los contaminantes presentes en el agua residual. Esto se realiza a partir de los datos acumulados en Tarjeta MAC-3580, pero como nos interesa comparar los resultados con los obtenidos de la medida de Carbono orgánico total (TOC), sólo se mostrarán los valores obtenidos en el momento de la muestra inicial y los recogidos cada 20 minutos hasta llegar a las dos horas, que es la última muestra que se ha analizado.

8.1. Efecto del uso de los espejos y sin ellos con el pesticida Acetamiprid

En este punto tenemos dos clases de resultados. En el primero, sólo se añadió al principio del experimento la cantidad de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), y en el segundo se adicionó al principio del experimento y a la media hora de la primera adición, para generar más especies reactivas oxidantes.

8.1.1. Acetamiprid con una adición de H_2O_2

Las pruebas se realizaron, sin el uso de los espejos el 27 de febrero del 2017 desde las 12:00 hasta las 14:00 (el experimento siempre se realiza con la duración de dos horas exactas) y el día con el uso de los espejos fue el 1 de marzo del 2017 a partir de las 12:00 hasta las 14:00. Se observa que se realizaron en la misma franja horaria y por el mediodía, que es la de mayor radiación y la que permite obtener mejores resultados.

Los resultados fueron los siguientes:

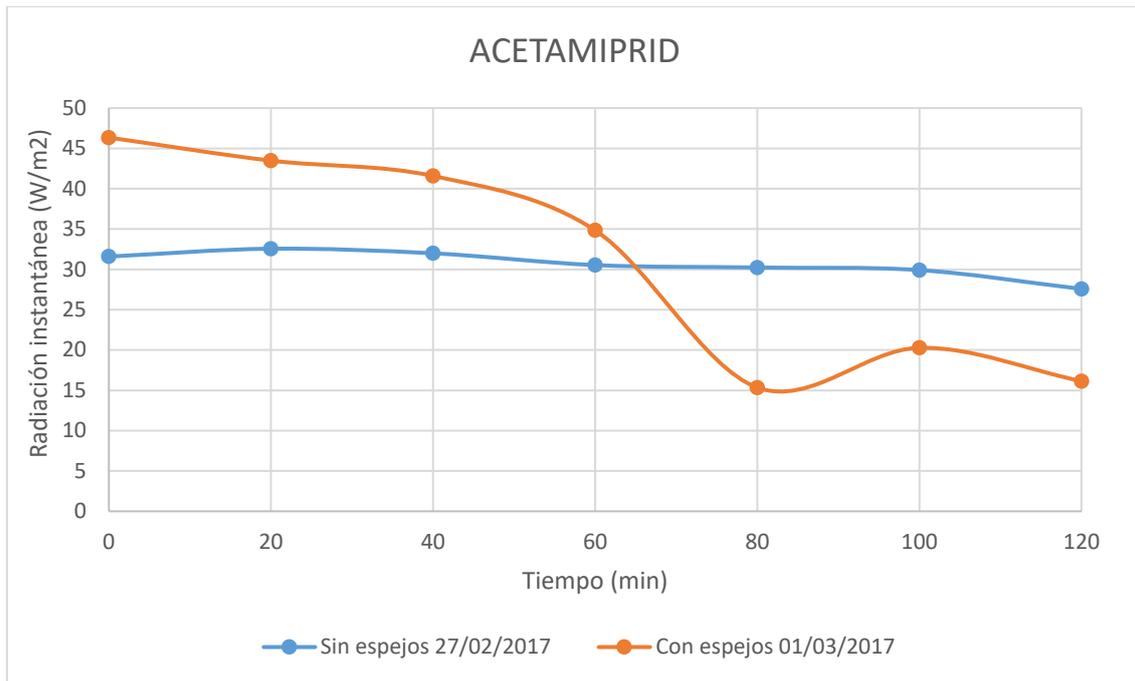


Gráfico 8.1. Radiación instantánea frente al tiempo del contaminante Acetamiprid con una adición de H₂O₂

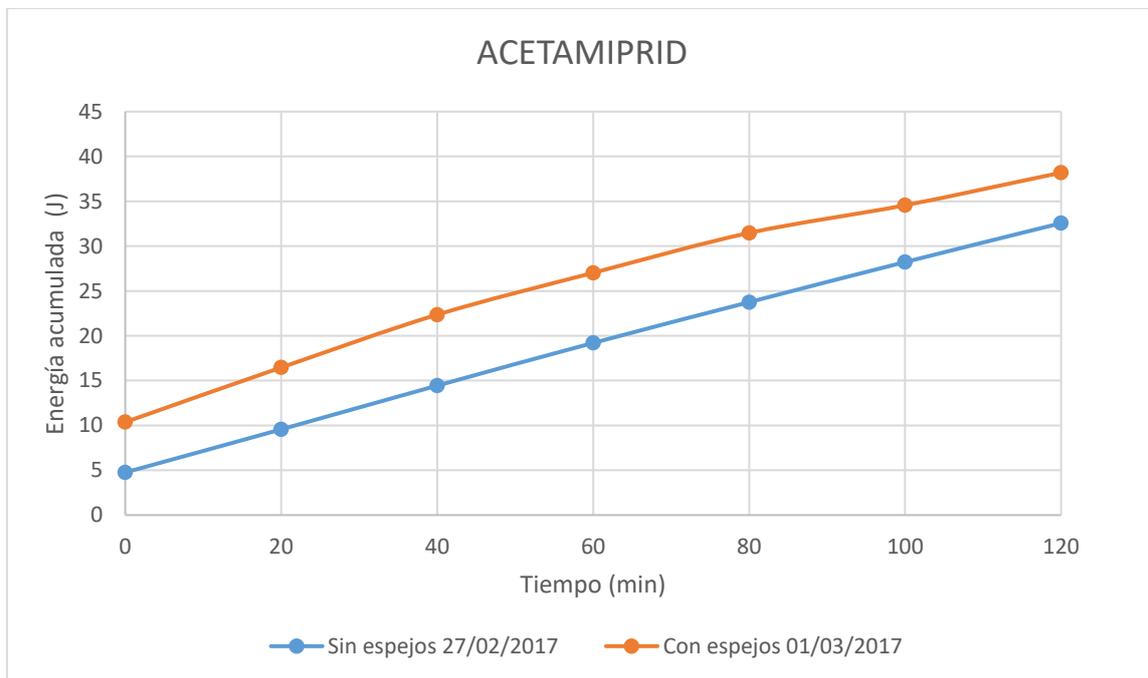


Gráfico 8.2. Energía acumulada frente al tiempo del contaminante Acetamiprid con una adición de H₂O₂

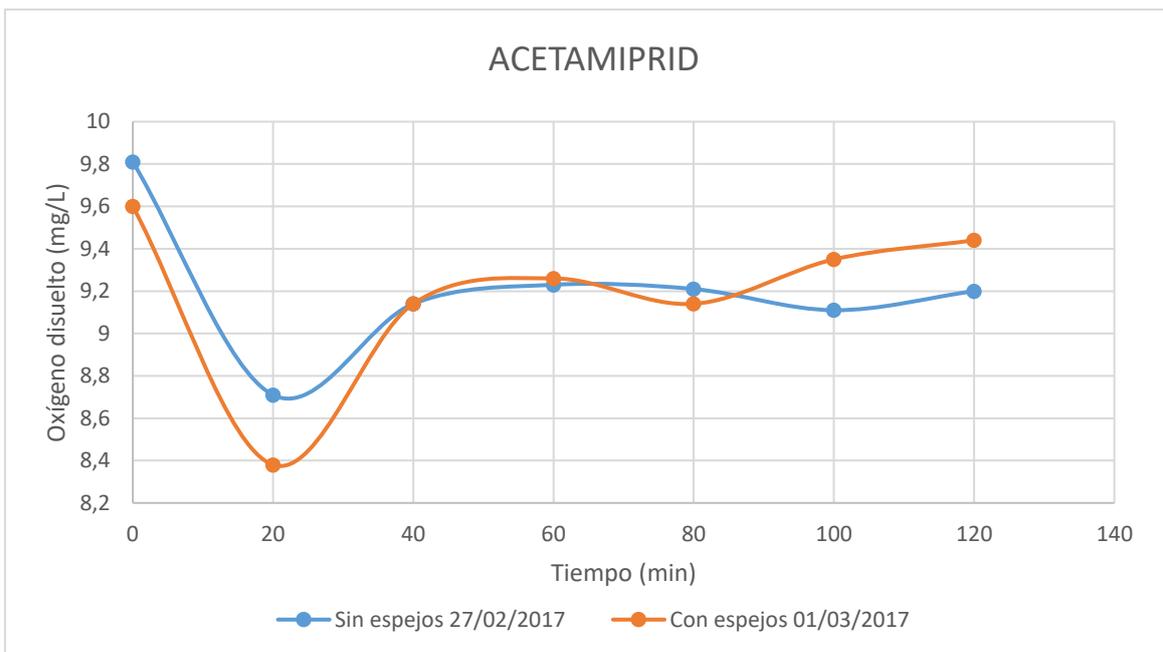


Gráfico 8.3. Oxígeno disuelto frente el tiempo del contaminante Acetamiprid con una adición de H_2O_2

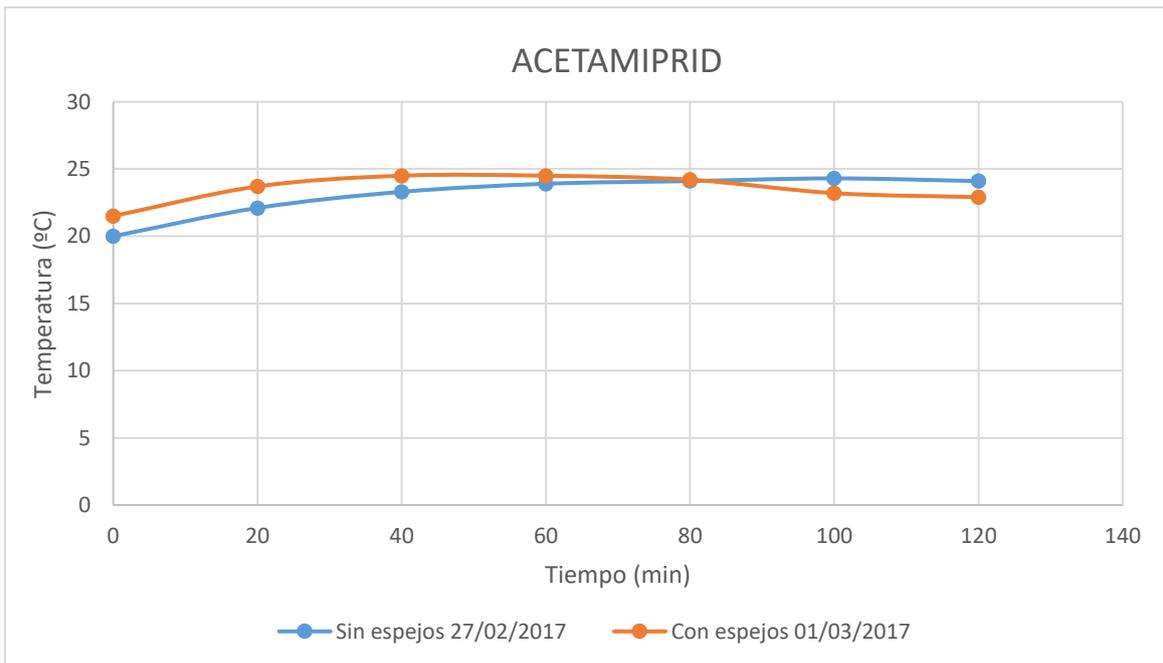


Gráfico 8.4. Temperatura frente el tiempo del contaminante Acetamiprid con una adición de H_2O_2

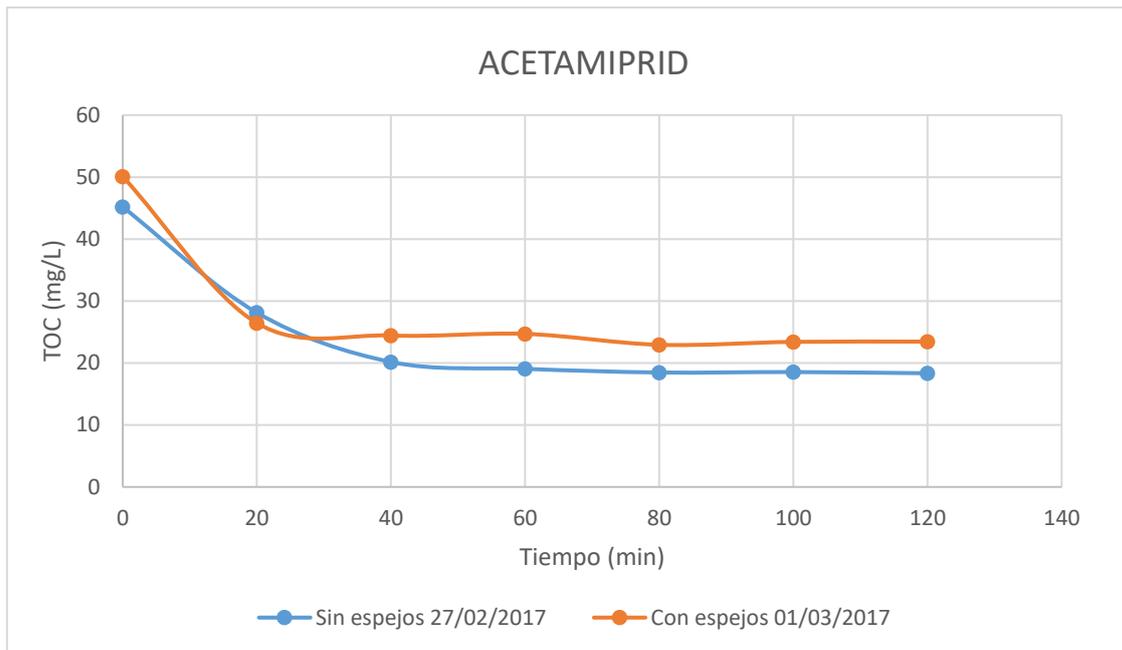


Gráfico 8.5. TOC frente al tiempo del contaminante Acetamiprid con una adición de H_2O_2

Como se puede apreciar en el Gráfico 8.1., tenemos una radiación instantánea mayor en el inicio por la acción de los espejos, pero que a un poco más de la mitad del experimento, la radiación disminuyó. En el Gráfico 8.2., la energía acumulada es evidente que va a ser mayor con el uso de los espejos que sin ellos, ya que al obtener mayor radiación va a ser proporcional a la energía acumulada. El oxígeno disuelto va en proporción con la temperatura, por lo cual, cuando más temperatura hay menor oxígeno disuelto y viceversa, como se observa en el Gráfico 8.3. y Gráfico 8.4.. Por último, tenemos el Gráfico 8.5. con la medida TOC, donde se aprecia que a partir de la media hora de empezar el experimento se mantiene un valor constante de 20 mg/L aproximadamente.

Con ello se pudo asegurar que se necesitaba una adición de H_2O_2 una vez transcurrida la media hora del experimento, ya que no se generaban más radicales oxidantes y la reacción se paraba y no degradaba la materia orgánica.

8.1.2. Acetamiprid con doble adición de H_2O_2

Los experimentos se realizaron, el día sin el uso de los espejos el día 8 de marzo del 2017 desde las 12:21 hasta las 14:21 y el día del uso de los espejos el día 17 de marzo del 2017 desde las 12:26 hasta las 14:26.

Los resultados obtenidos en ese apartado son los siguientes:

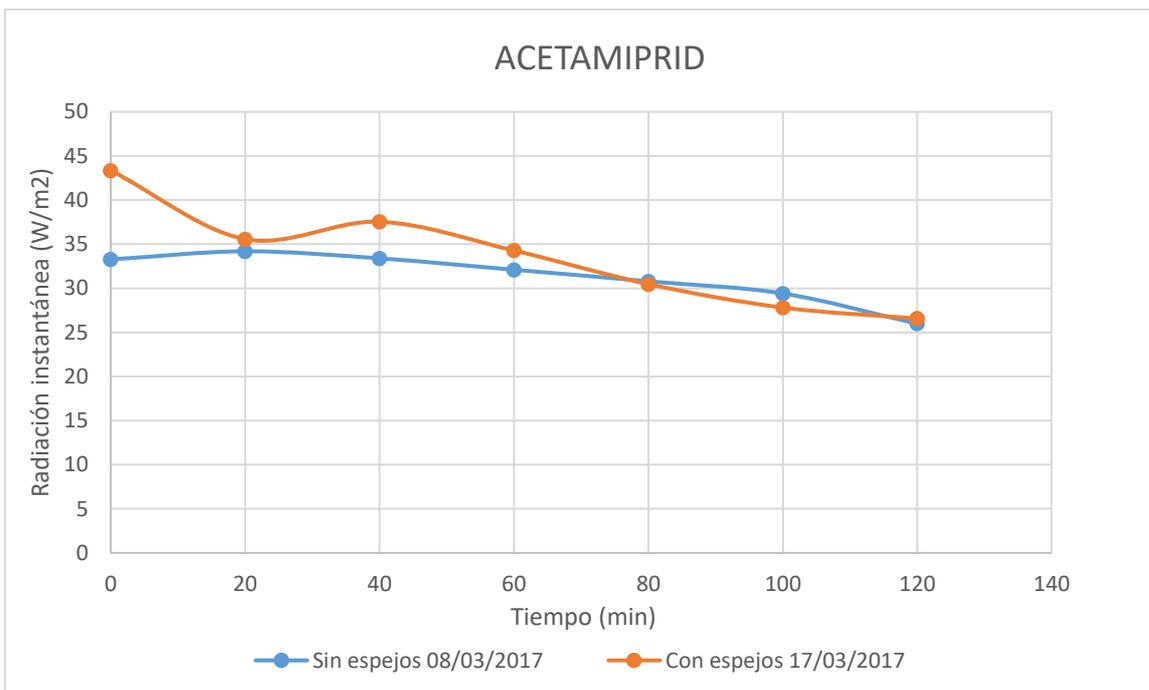


Gráfico 8.6. Radiación instantánea frente al tiempo del contaminante Acetamiprid con doble adición de H₂O₂

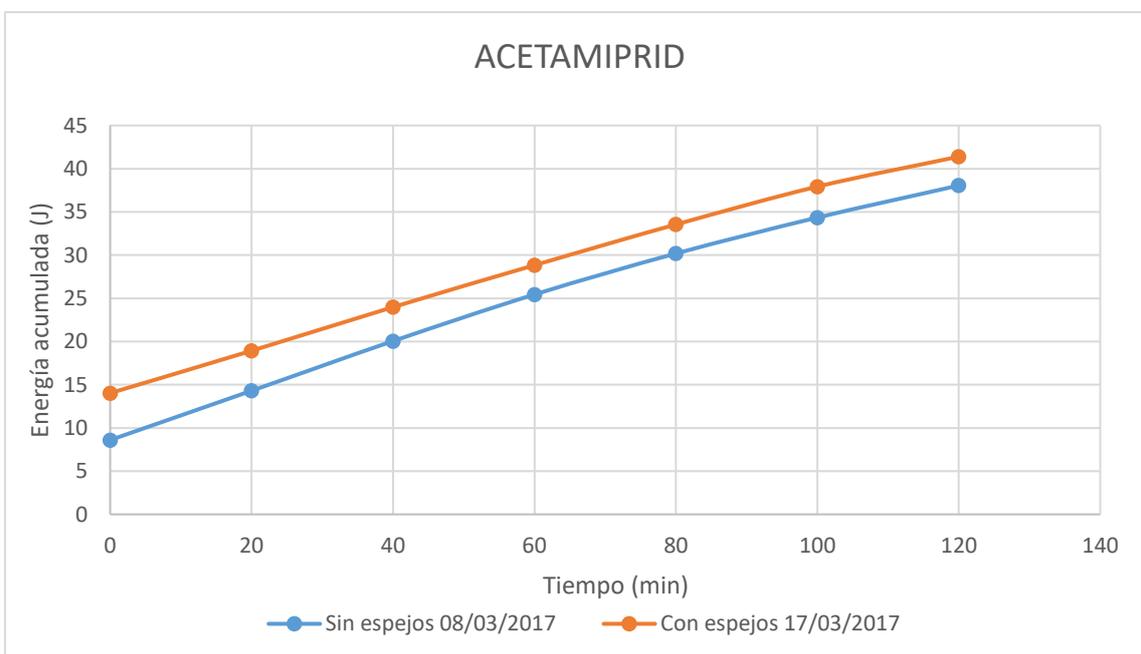


Gráfico 8.7. Energía acumulada frente al tiempo del contaminante Acetamiprid con doble adición de H₂O₂

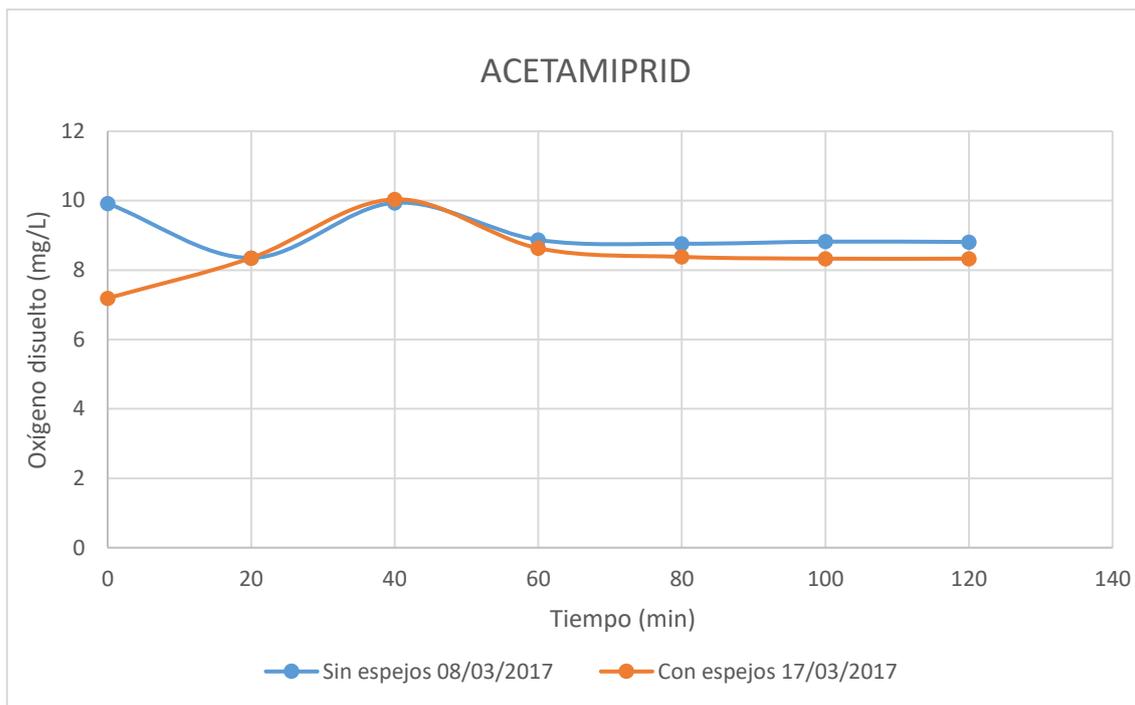


Gráfico 8.8. Oxígeno disuelto frente el tiempo del contaminante Acetamiprid con doble adición de H_2O_2

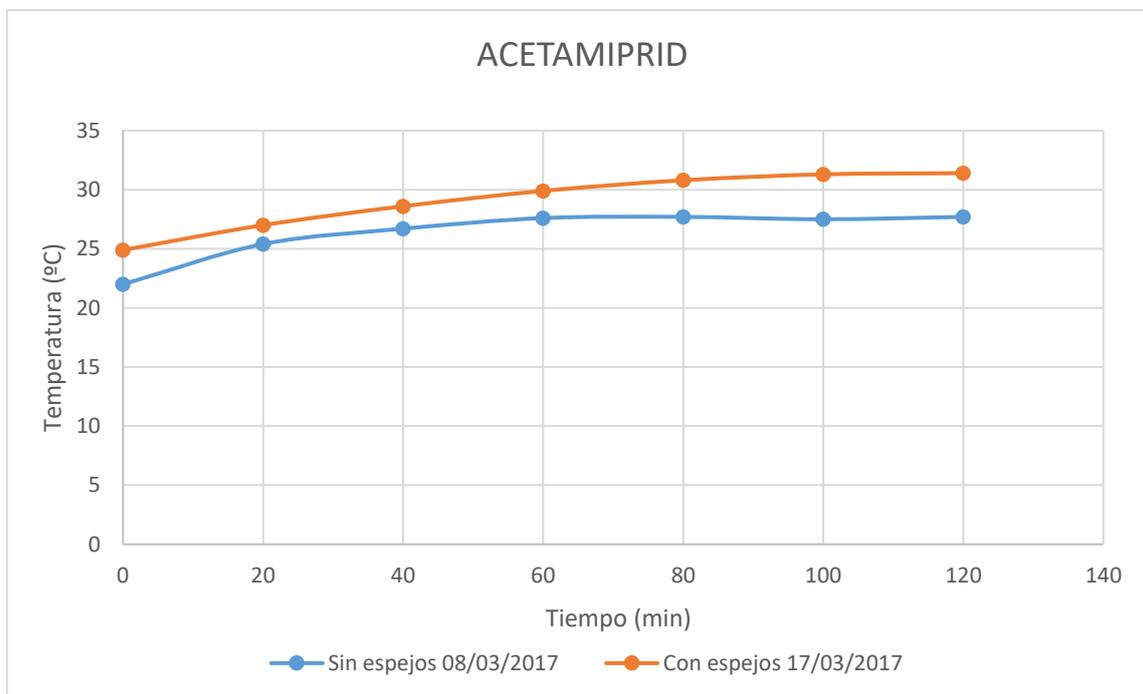


Gráfico 8.9. Temperatura frente el tiempo del contaminante Acetamiprid con doble adición de H_2O_2

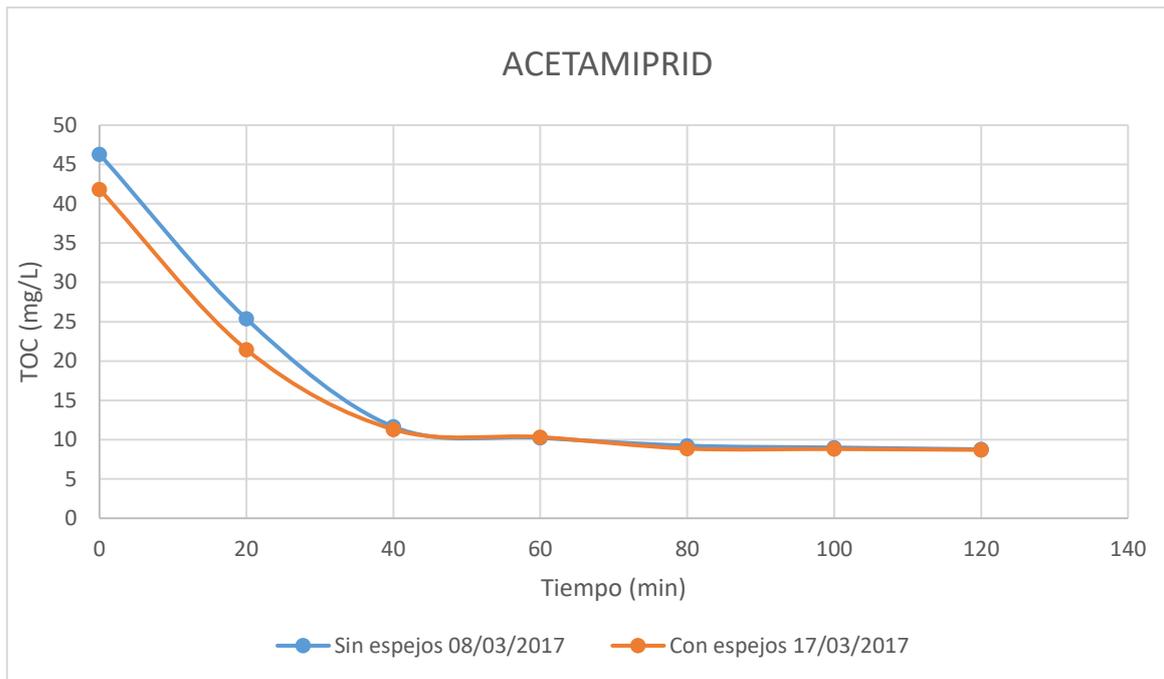


Gráfico 8.10. TOC frente el tiempo del contaminante Acetamiprid con doble adición de H_2O_2

Se puede observar en el Gráfico 8.6., la radiación instantánea es un poco más elevada a principio con espejos que sin ellos, pero que al final del experimento prácticamente se igualan. En lo que respecta al Gráfico 8.7., es evidente que la energía acumulada va a ser mayor con espejos que sin ellos, pero que no hay una diferencia muy significativa con los resultados mostrados. En lo que respecta al Gráfico 8.9., la temperatura, al ser los datos tomados de una semana a otra, la diferencia de temperatura sólo se encuentra por el uso de los espejos, ya que el día era similar (sólo hay una diferencia de 9 días) y vemos que aumenta con la utilización de espejos, pero relativamente poco, al igual que la diferencia del oxígeno disuelto pero que actúa al contrario con el uso de los espejos en el Gráfico 8.8..

En este trabajo lo que nos interesa es el efecto que se produce en la medida del TOC, Gráfico 8.10., y como se puede observar, en este caso el uso de los espejos al principio del experimento se ve cómo acelera moderadamente la degradación, pero a partir de la mitad del experimento (40 minutos) se encuentran en la misma medida de TOC, por lo que la degradación final es la misma en ambos casos.

Se observa una mejora con la segunda adición, ya que las medidas TOC mostradas son significativamente más bajas, por lo cual, para el siguiente contaminante directamente se va a realizar la segunda adición como en este experimento.

8.2. Efecto del uso de los espejos y sin ellos con el colorante

Direct Blue 189

En este experimento, cuando se realizó el uso de los espejos, en una ocasión se fue el sol a los 20 minutos de empezar, por lo que se va a observar el efecto de un día nublado con los espejos. Los experimentos se llevaron a cabo: sin el uso de los espejos el día 21 de marzo del 2017 desde las 12:13 hasta las 14:13, con el uso de los espejos en un día nublado el día 27 de marzo del 2017 desde las 12:09 hasta las 14:09, y, por último, con el uso de los espejos en un día despejado el día 10 de abril del 2017 desde las 12:04 hasta las 14:04.

La franja horaria prácticamente es la misma, y como en el contaminante anterior, se ha elegido esta franja por ser el momento del día en que existe mayor radiación solar.

Los resultados obtenidos en este contaminante son:

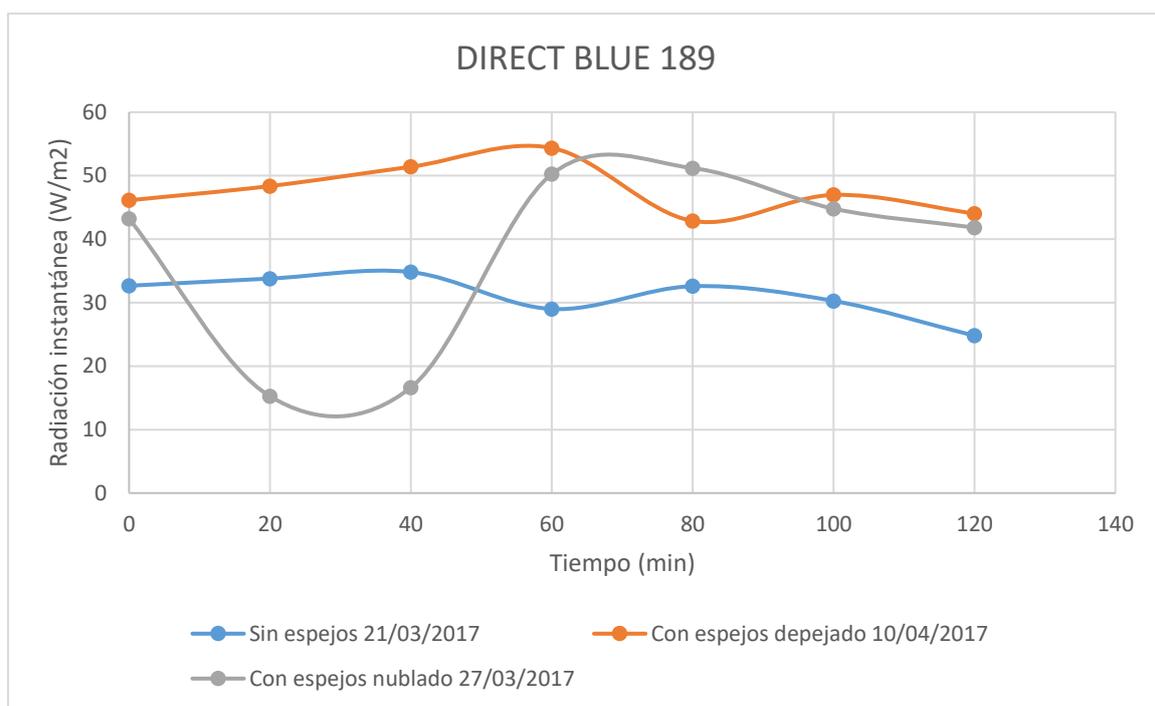


Gráfico 8.11. Radiación instantánea frente al tiempo del contaminante Direct Blue 189

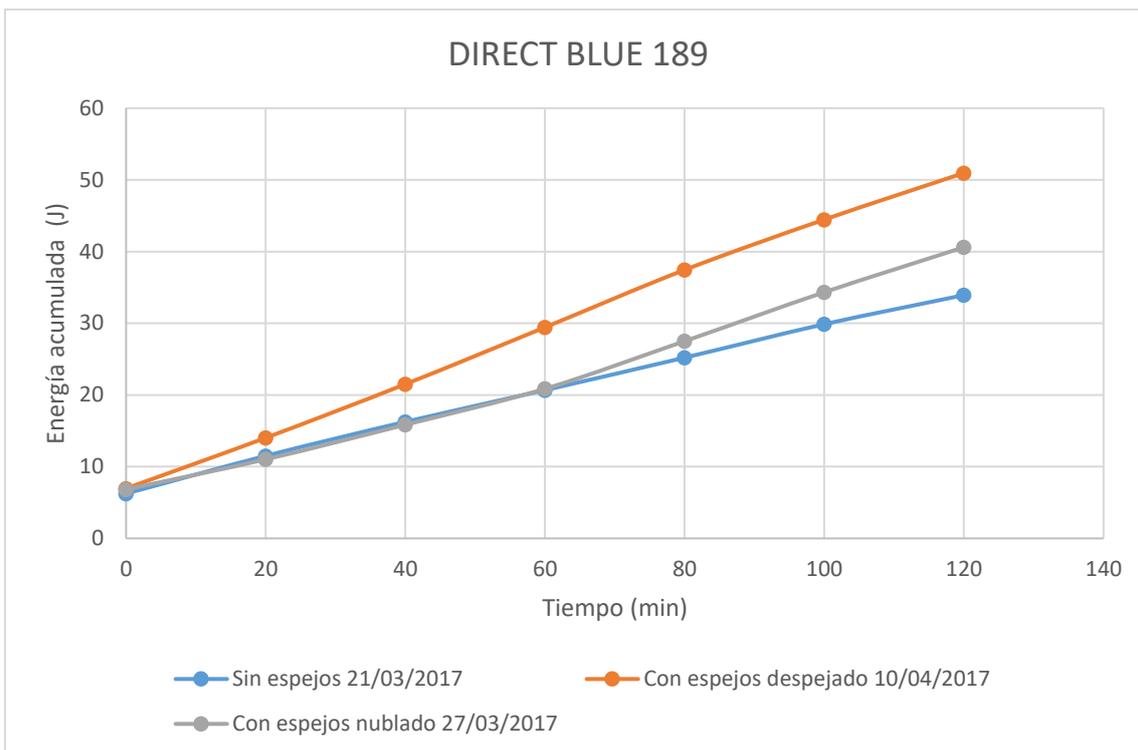


Gráfico 8.12. Energía acumulada frente el tiempo del contaminante Direct Blue 189

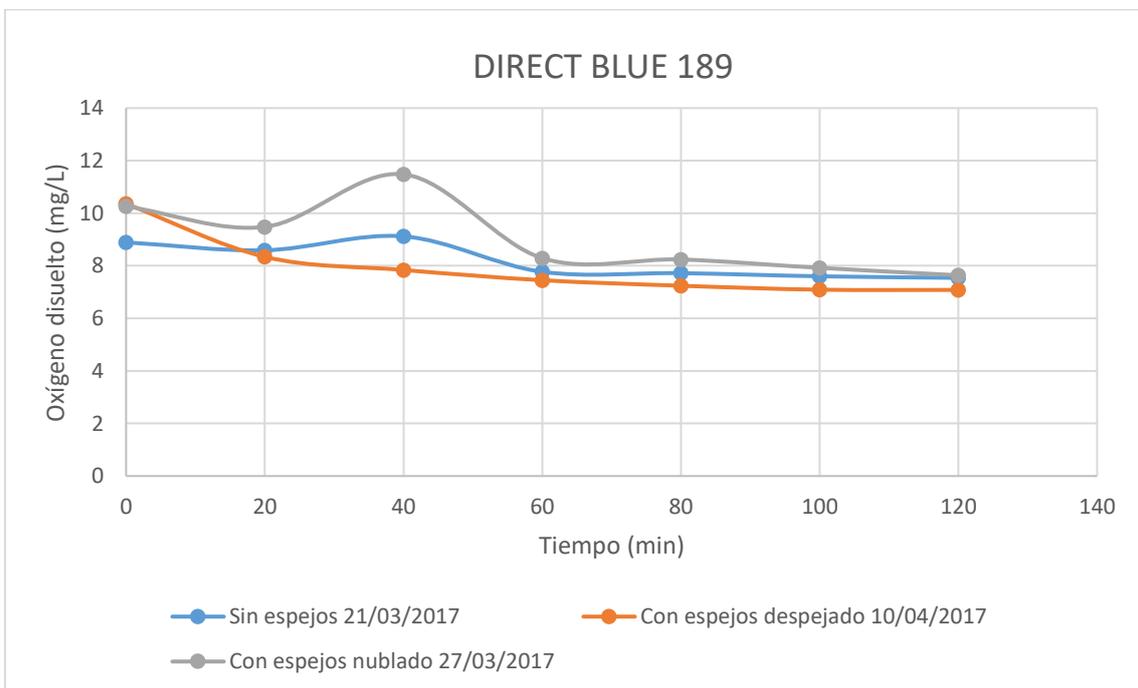


Gráfico 8.13. Oxígeno disuelto frente el tiempo del contaminante Direct Blue 189

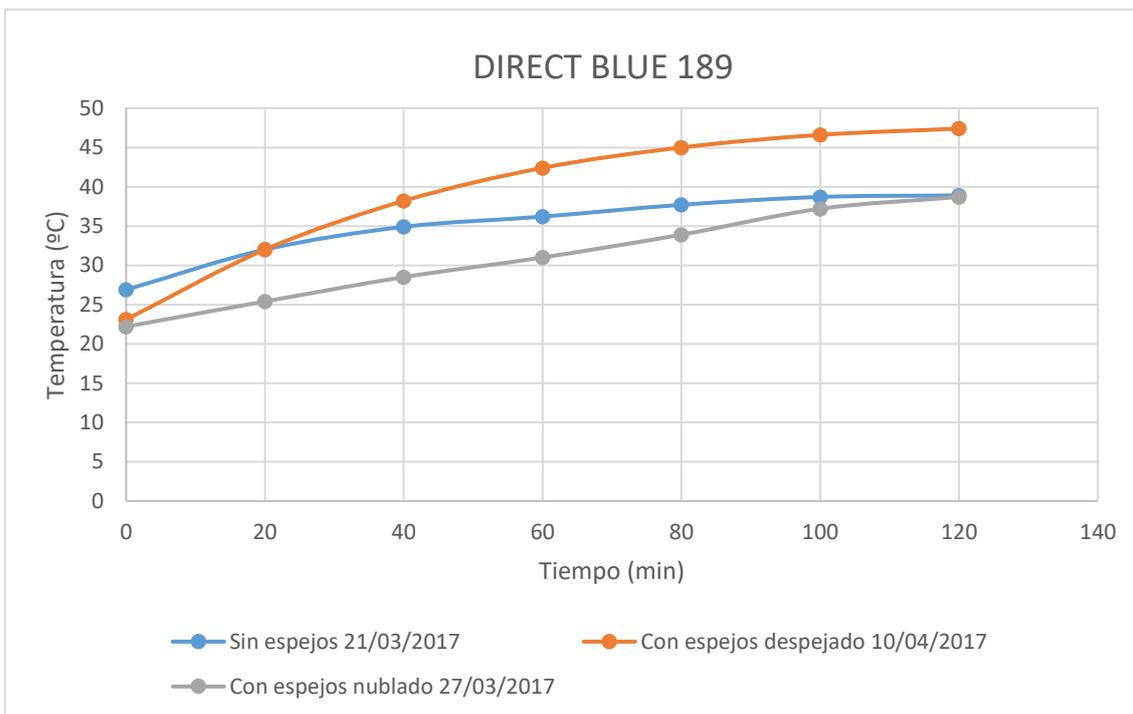


Gráfico 8.14. Temperatura frente el tiempo del contaminante Direct Blue 189

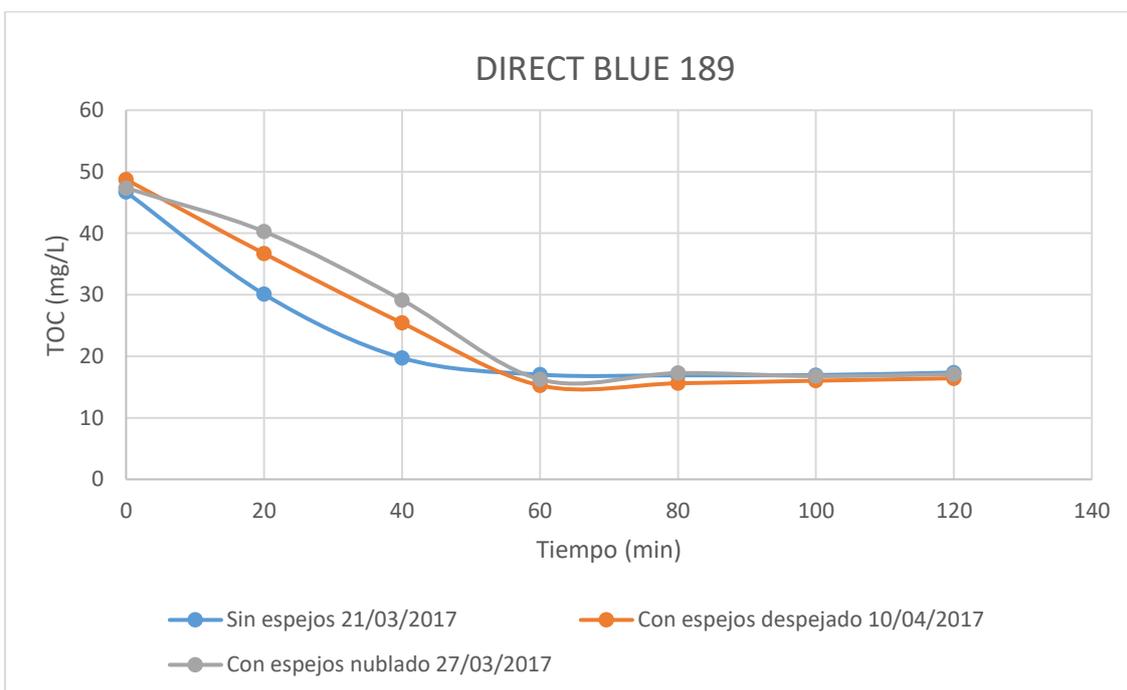


Gráfico 8.15. TOC frente el tiempo del contaminante Direct Blue 189

En estos experimentos se puede observar que en el Gráfico 8.11., la radiación instantánea es mucho mayor con el uso de los espejos que sin ellos, y que en el día que estaba nublado la radiación iba variando significativamente. En el caso del Gráfico 8.12, en la energía acumulada también se obtiene una mayor cantidad en el uso de los espejos en un día despejado que si no se usan los espejos o si el día está nublado. Con lo que respecta en el Gráfico 8.13, en el oxígeno disuelto tenemos que los valores se encuentran entre 8-10 mg/L el día del uso de los espejos en un día nublado y que en los días del uso de espejos en un día despejado y sin los espejos se encuentra entre 8-9 mg/L. También hay que tener en cuenta el factor de que un día puede ser más cálido que el otro y, por lo tanto, la diferencia mostrada del día nublado al día sin espejos es debida a ese factor, como se aprecia en el Gráfico 8.14..

Igual que en el apartado anterior, lo más importantes son las medidas de TOC en cada experimento, y, en este caso tenemos en el Gráfico 8.15. que a partir de 1 hora de experimento los resultados de las medidas del TOC son las mismas prácticamente. Estos resultados indican que la instalación de los espejos en la planta no logra mejorar los resultados de forma apreciable.

9. Presupuesto económico

Teniendo en cuenta los resultados, vemos que el uso de la técnica estudiada es efectiva, pero que el uso de los espejos es innecesario, ya que se han realizado los experimentos en las condiciones climatológicas desfavorables del año.

Con ello tenemos el precio de los equipos proporcionados por la misma empresa de donde se compró la plata piloto utilizada para todos los experimentos, incluyendo el precio de los espejos. Teniendo en cuenta que la empresa cobra también un porcentaje mano de obra (diseño, fabricación, administración) y también un porcentaje de beneficio industrial, nos encontramos que el precio total es de 18,450€, donde el 50% de esa cantidad es de los equipos mencionados, el 30% de la mano de obra y el 20% a beneficio industrial.

EQUIPOS	CANTIDAD	PRECIO (€)
Radiómetro ACADUS 85-PLS	1	1800
Multimeter 44 (pH, OD, Temperatura)	1	2600
Tarjeta MAC-3580	1	300
Cuadro eléctrico	1	1700
PC + Tarjeta IS-210 USB	1	500
Tanque de polipropileno (PP) de 12L	1	300
Reactor Solar de 5L	1	1400
Espejos CPC aluminio anodizado	2	1400
TOTAL EQUIPOS		10000 €
Equipos + Mano de obra + Beneficio industrial + Transporte		18450 €

Tabla 9.1. Inversión inicial de la Planta Piloto con espejos

Los costes energéticos serían los que proporcionan la bomba Panworld NH-40PX que se alimenta a 220V AC y 40W y el equipo (radiómetro, multimeter y cuadro eléctrico) que su consumo máximo es de 100W y se conecta a la red de 220 V AC [24]. En estos costes, se tiene que tener en cuenta que es una planta piloto utilizada una vez al día, lo que significa 2 horas de experimento al día durante 5 días a la semana durante 10 meses en un año (diciembre y enero se desprecian ya que normalmente hay lluvias y despreciables rayos de sol). Los costes de materia prima serían los reactivos utilizados: $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_2O_2 , NaOH y H_2SO_4 con las cantidades necesarias para un año (siempre se compra un poco más por si se necesita o por cantidad mínima que se encuentra el producto) [25].



COSTE ENERGÉTICO				
EQUIPO	POTENCIA CONSUMIDA (W)	HORAS TRABAJADAS AL AÑO	PRECIO (€/W·h)	COSTE (€)
Bomba	40	400	0,000117988	1,887808
Equipo	100	400	0,000117988	4,71952
TOTAL				6,61 €

Tabla 9.2. Coste energético de la Planta Piloto

COSTE DE MATERIA PRIMA			
REACTIVO	MARCA	CANTIDAD	PRECIO (€)
FeSO ₄ ·7H ₂ O	MERCK	100 gramos	20
H ₂ O ₂	SCHARLAU	1 litro	21,42
NaOH	PANREAC	500 gramos	29,15
H ₂ SO ₄	MERCK	1 litro	62,6
TOTAL			133,17 €

Tabla 9.3. Coste de la materia prima

Por lo cual, teniendo en cuenta que la planta piloto tiene una garantía de 10 años, vemos que la TAE que debemos utilizar es del 4,851%, donde realizando el cálculo de la fórmula del Factor de Recuperación del Capital [26], se conoce la cantidad total amortizada:

AMORTIZACIÓN	
Años de amortización	10
Ratio de interes (%)	4,851%
$(1+i)^n$	1,61
CRF (capital covery factor): $(1+i)^n - 1 / [i \cdot (1+i)^n]$	7,78
Cantidad total amortizada	2372,10 €

Tabla 9.4. Amortización de la Planta Piloto

Con el coste de la cantidad total amortizada, sumando el valor de los costes energéticos y de materia prima, tenemos que el coste total de la planta piloto al año es de 2511,88 €.

Sabiendo que para cada experimento se utilizan 12 Litros, que sólo se hace un experimento al día durante 5 días a la semana y durante 10 meses al año, nos sale que los litros de agua residual que se descontaminan son 2400 litros/año, por lo cual, con el coste total de la planta piloto en un año entre los litros que se descontaminan al año, se obtiene que depurar un litro de agua residual tiene un coste de 1,05€.

Con todo ello, teniendo en cuenta que el uso de los espejos no es necesario, el precio de la inversión que se obtendría de la planta piloto sin espejos sería de 17000 €. El coste energético y el de materia prima no cambiaría, sólo la cantidad total amortizada, que sería en este caso de 2185,68€, al cual se le añade los costes energéticos y de materia prima para obtener el coste total de un año, el cual es de 2325,45€.

Al conocer el coste total del uso de la planta piloto sin espejos para degradar el agua, se sabe el coste para depurar un litro de agua es de 0,97€.

Para finalizar, el ahorro que se obtiene de utilizar la planta piloto con espejos a utilizarla sin espejos es del 7%, una cantidad no muy significativa en este proceso, pero si se utilizara una planta de uso industrial o si se aumentase el número de plantas pilotos para depurar más cantidad de litros de aguas residuales, sería una diferencia más económica en cuanto a la inversión.

10. Conclusiones

Con los resultados obtenidos con los experimentos que se han mostrado anteriormente, se puede sacar las siguientes conclusiones:

- ✓ La propuesta alternativa para la degradación de las aguas residuales con el método foto-Fenton es eficiente, ya que se obtienen valores altos de eliminación del carbono orgánico total.
- ✓ La degradación del colorante Direct Blue 189 ha sido, aunque no con mucha diferencia, menor que la conseguida con el insecticida Acetamiprid, aunque las condiciones para el Acetamiprid de radiación instantánea y de temperatura fueron más desfavorables que cuando se estudió el Direct Blue 189. Estas diferencias son lógicas además por las diferentes estructuras de ambos contaminantes.
- ✓ En estudios anteriores se analizó el efecto de los espejos en los meses de mayor temperatura y las conclusiones de dicho estudio fueron que en meses de mucho calor, el aumento de temperatura perjudica el proceso obteniendo resultados desfavorables que desaconsejan el uso de espejos y que podrían beneficiar el proceso en condiciones de menor temperatura ambiental (meses más desfavorables del año, pero con radiación solar). En este estudio se ha podido confirmar que el rendimiento con el uso de los espejos y sin ellos es prácticamente el mismo incluso en condiciones ambientales de menor temperatura; Por lo tanto, para los contaminantes tratados no es necesaria la incorporación de espejos en los reactores fotocatalíticos, lo que además supondría un gasto adicional en la instalación de la planta piloto no justificado en mejora de resultados.

11. Anexos

11.1. Esquemas de la planta piloto

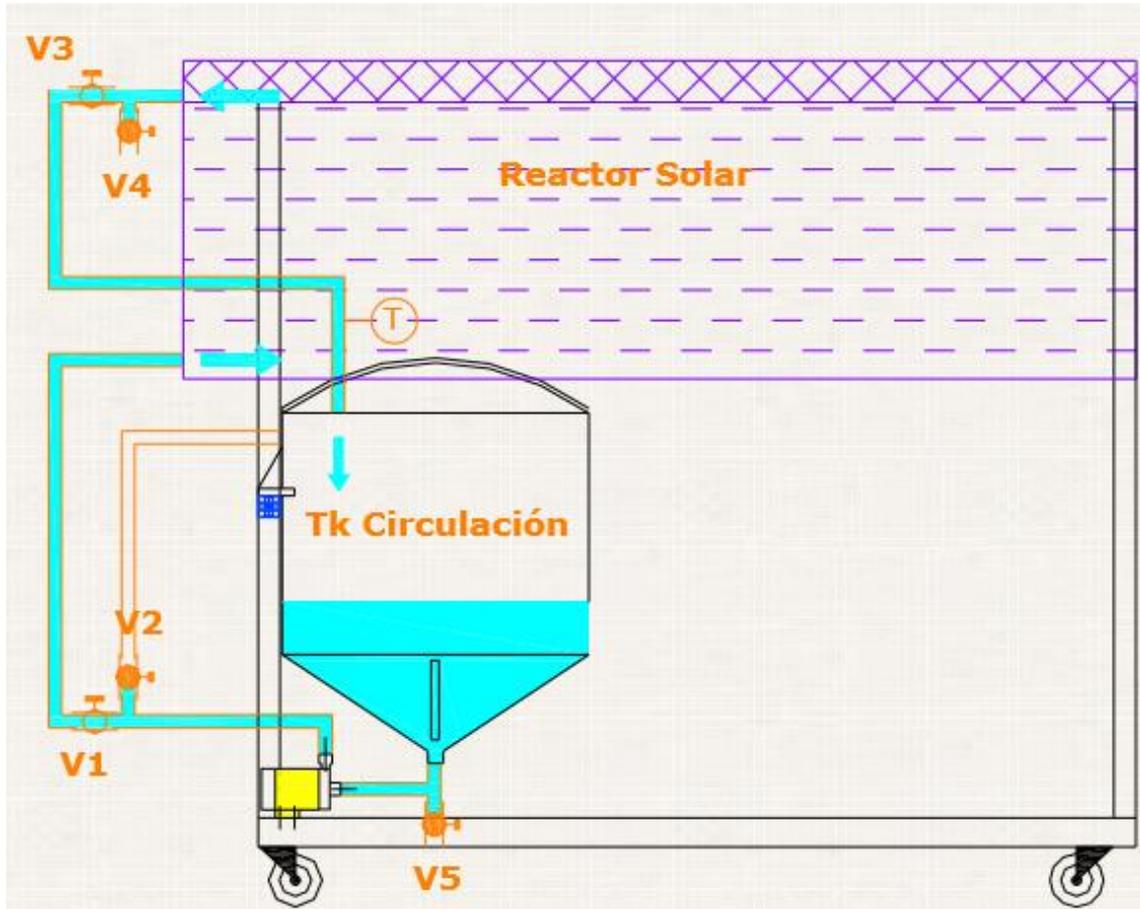


Imagen 11.1. Esquema de la planta piloto con la nomenclatura de las válvulas

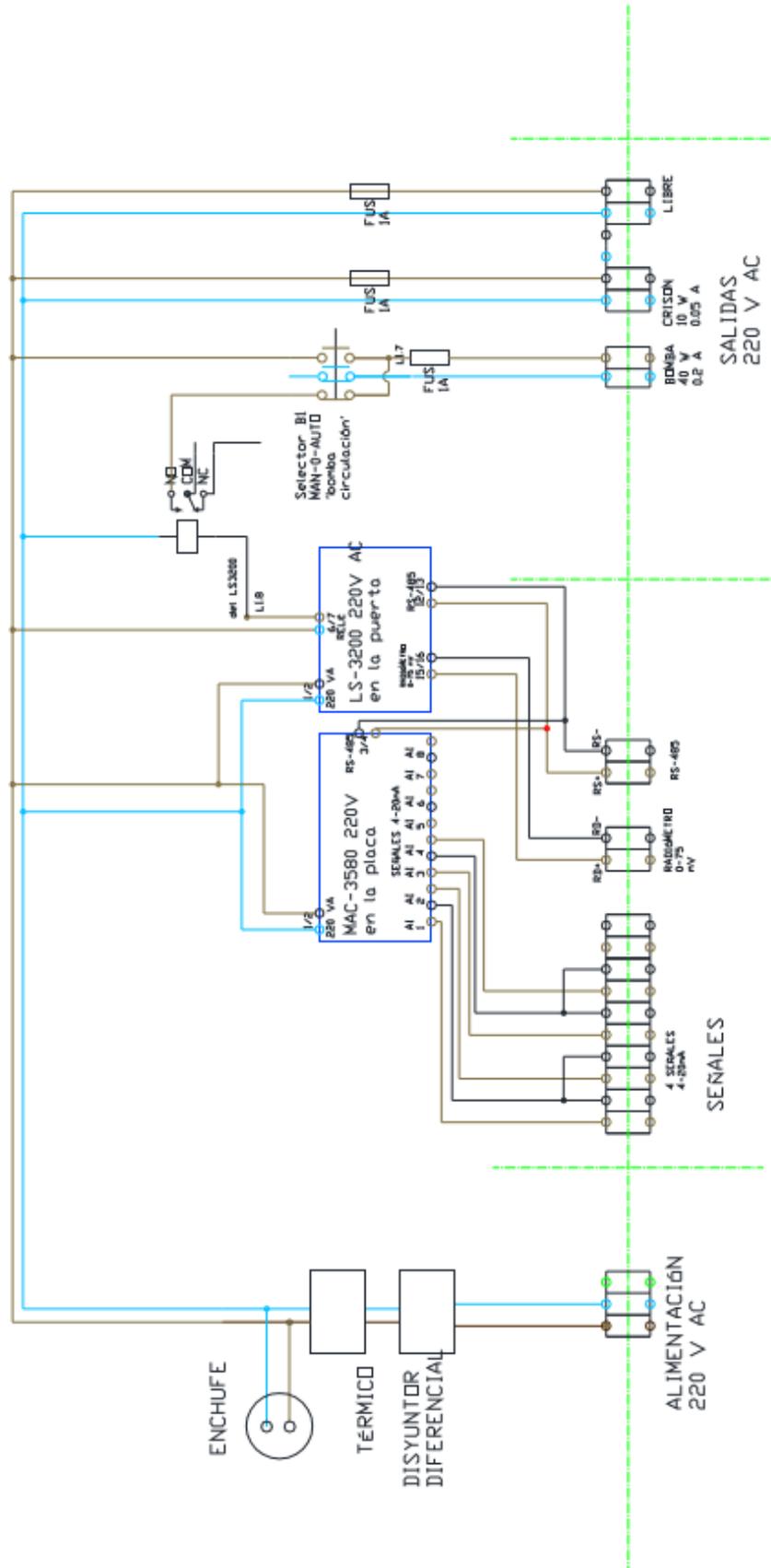


Imagen 11.2. Esquema eléctrico de la Planta Piloto

11.2. Colocación de la Planta Piloto para los experimentos



Imagen 11.3. Planta piloto sin el uso de los espejos para el contaminante Acetamiprid



Imagen 11.4. *Planta piloto con el uso de los espejos para el contaminante Acetamiprid*

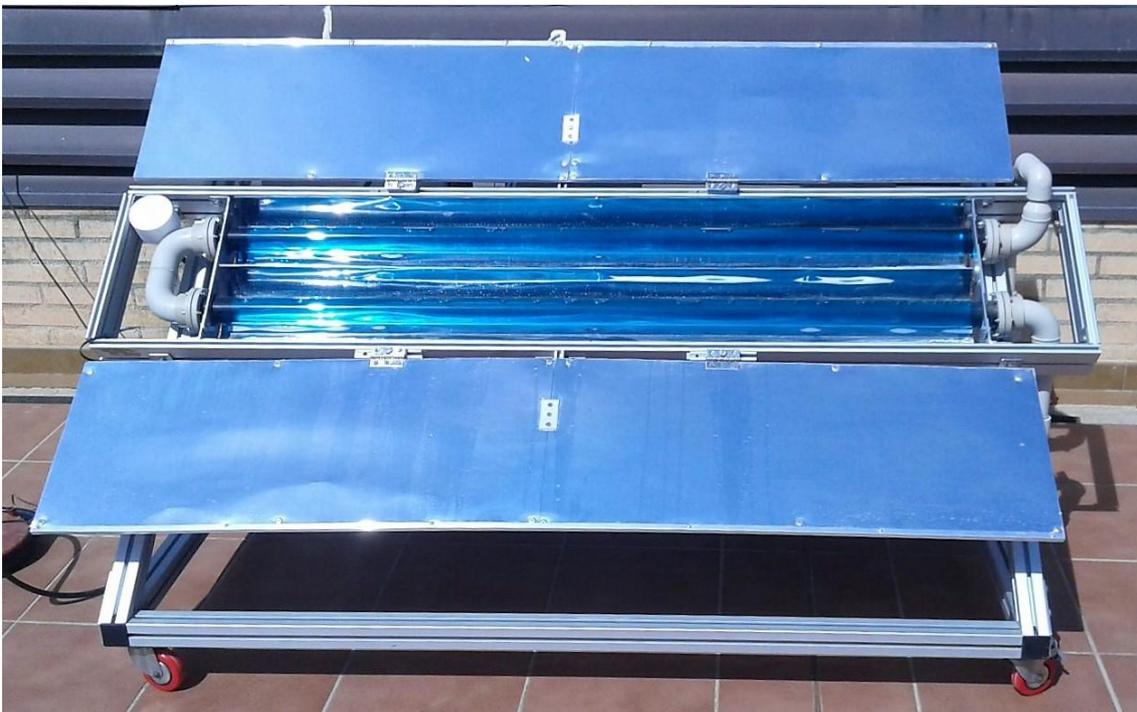


Imagen 11.5. *Planta piloto sin el uso de los espejos para el contaminante Direct Blue 189*

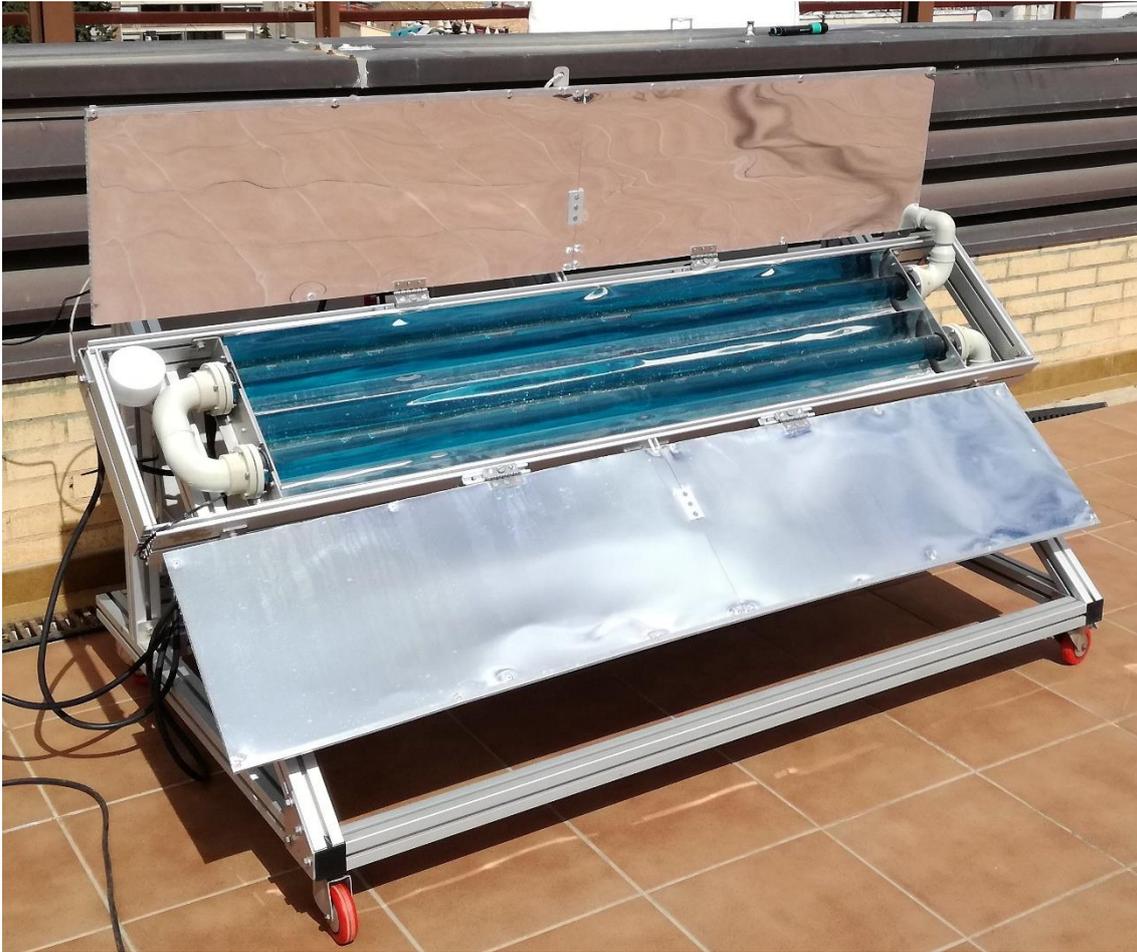


Imagen 11.6. Planta piloto con el uso de los espejos para el contaminante Direct Blue 189

12. Bibliografía

- [1] R. S. (Rubens S. Ramalho, D. Jiménez Beltrán, and F. de Lora, *Tratamiento de aguas residuales*. Reverté, 1996.
- [2] A. Cousillas, "Contaminacion del agua," *Introducción a la Química Ambiental*. p. 165, 2007.
- [3] J. Carbajo Olleros, "Aplicación de la fotocátalisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO₂," pp. 1–277, 2013.
- [4] "Características de las aguas residuales," p. 62, 2010.
- [5] L. González, "Análisis de aguas - Ingeniería del agua y del terreno." [Online]. Available: <https://es.slideshare.net/JhoselynMoralesDominguez/analisis-aguas-53337201>. [Accessed: 23-Jul-2017].
- [6] E. Ronzano and J. L. Dapena, "Tratamiento biológico de las aguas residuales," *Ediciones Diaz Santos, 1995*, p. 511, 1995.
- [7] Hanna Instruments, "Demanda química de oxígeno y materia orgánica," no. 5411, pp. 1–2, 2005.
- [8] "Carbono orgánico total (COT) | PRTR España." [Online]. Available: <http://www.prtr-es.es/Carbono-organico-total-COTComo-C,15663,11,2007.html>. [Accessed: 23-Jul-2017].
- [9] S. E. Manahan, *Introducción a la química ambiental*. Editorial Reverté, 2007.
- [10] CENTA, "Manual de depuración de aguas residuales urbanas," *Centa, Secr. Alianza por el agua, Ecol. y Desarro.*, p. 264, 2008.
- [11] X. Domènech, W. F. Jardim, and M. I. Litter, "Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes," *Elimin. Contam. por Fotocatálisis Heterogénea*, no. August 2016, pp. 3–26, 2001.
- [12] L. F. G. Giraldo, E. A. M. Franco, and J. J. S. Arango, "La fotocátalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales," *Rev. Lasallista Investig.*, vol. 1, no. 1, pp. 83–92, 2004.



- [13] C. Paredes, "Diseño de captador solar cilindro parabólico para aplicaciones rurales en paraguay," pp. 1–83, 2012.
- [14] B. P. Solar and C. I. Energ, "1 Diseño De Reactores Para Fotocatálisis : Evaluación Comparativa," no. February, 2015.
- [15] G. Rivas, I. Carra, J. L. García Sánchez, J. L. Casas López, S. Malato, and J. A. Sánchez Pérez, "Modelling of the operation of raceway pond reactors for micropollutant removal by solar photo-Fenton as a function of photon absorption," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 178, pp. 210–217, Nov. 2015.
- [16] I. O. Alberola, "Técnicas avanzadas para el tratamiento aguas residuales complejas (Aquafotox)," pp. 24–29, 2013.
- [17] Ministerio de agricultura alimentación y medio ambiente, "Real Decreto 817/2015, de 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental," *Off. Bull. Spain*, p. 13, 2015.
- [18] D. D. E. Medi and A. I. Sostenibilitat, "Ordenança Municipal D ' Abocaments a La Xarxa De."
- [19] Í. De et al., *Guía para la aplicación del R.D. 1620/2007 por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas*, vol. 1, no. 1. 2003.
- [20] A. An, L. Del, and D. Comunicativo, "Datos de identificación."
- [21] "ChemIDplus - 61814-79-7 - C.I. Direct Blue 189 - Searchable synonyms, formulas, resource links, and other chemical information." [Online]. Available: <https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/61814-79-7>. [Accessed: 23-Jul-2017].
- [22] A. Reife and H. S. Freeman, *Environmental chemistry of dyes and pigments*. Wiley, 1996.
- [23] "Rhein Chemie - For a world in motion." [Online]. Available: <http://rch.lanxess.com/?lang=en>. [Accessed: 23-Jul-2017].
- [24] "Plan Estable - Iberdrola." [Online]. Available: <https://www.iberdrola.es/hogar/luz/plan-estable>. [Accessed: 25-Jul-2017].
- [25] "LABOQUIMIA - Catálogo general de material de laboratorio." [Online]. Available: <http://www.laboquimia.es/catalogo/index.php>. [Accessed: 25-Jul-2017].



- [26] “Prestamos y Financiación para Emprendedores - ICO.” [Online]. Available:
[http://www.ico.es/web/ico/ico-empresas-y-emprendedores/-
/lineasICO/view?tab=tipoInteres](http://www.ico.es/web/ico/ico-empresas-y-emprendedores/-/lineasICO/view?tab=tipoInteres). [Accessed: 25-Jul-2017].