

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
ESCUELA POLITÈCNICA SUPERIOR DE ALCOY



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES
EMERGENTES PRESENTES EN AGUAS POR
APLICACIÓN DE PROCESO FOTO-FENTON.
ESTUDIO DE ACOPLAMIENTO POR
DEPURACIÓN BIOLÓGICA.



Autor: Lucía Lorente Rosa

Tutor: Dra. Dña. Ana María Amat Payá

Primer cotutor: Dña. Sara García Ballesteros

Septiembre 2017

RESUMEN

La escasez del agua de calidad es un problema a nivel mundial que va aumentando a causa de la contaminación que experimenta. Por ello, la depuración y la reutilización de las aguas contaminadas son cada vez más necesarias.

La emisión de los denominados contaminantes emergentes (CEs), presenta una gran importancia y son muchas las organizaciones que intentan aportar soluciones al problema. Los CEs son microcontaminantes generalmente de tipo orgánico, que en su mayor parte no están regulados y que son el principal objetivo de la legislación actual por causar un impacto ambiental considerable. Para su eliminación, es necesario utilizar tratamientos como son los Procesos de Oxidación Avanzada (POA), ya que presentan la capacidad de generar especies muy oxidantes, como son los radicales hidroxilos, y que actúan para lograr la degradación total o parcial de compuestos muy resistentes a los métodos convencionales (EDAR).

El presente trabajo se ha enfocado en cinco bloques:

- ✚ Degradación de cuatro contaminantes (terbutrina, diclofenaco, clorfenvinfos y pentaclorofenol) a escala de laboratorio con métodos naturales (Fotólisis) y con Procesos de Oxidación Avanzada (POA), en concreto Fenton y foto-Fenton.
- ✚ Degradación de los cuatro contaminantes en planta piloto con las condiciones de reacción más favorables obtenidas a partir de los resultados a escala de laboratorio.
- ✚ Estudio de la toxicidad de la mezcla sobre fangos activos mediante técnicas de respirometría.
- ✚ Escalado de planta piloto a planta industrial.
- ✚ Estudio económico sobre el coste que conllevaría la implantación de una instalación industrial; cálculo del ahorro que se podría obtener después de realizar la inversión y rentabilidad de llevar a cabo la instalación industrial.

Se ha demostrado que el tratamiento foto-Fenton en condiciones de pH óptimas (2,8) es capaz de eliminar estos contaminantes de las aguas generando un efluente no tóxico para los fangos activos, por lo que es factible un acoplamiento del tratamiento con un sistema de depuración biológico; además de ha comprobado que existe un ahorro económico y beneficio medioambiental si las aguas contaminadas son previamente sometidas a un tratamiento adecuado previo a su vertido a la EDAR.

RESUM

L'escassetat de l'aigua de qualitat és un problema a nivell mundial que va augmentant a causa de la contaminació que experimenta. Per això, la depuració i la reutilització de les aigües contaminades són cada vegada més necessàries.

L'emissió dels denominats contaminants emergents (CEs), presenta una gran importància i son moltes les organitzacions que intenten aportar solucions al problema. Els CEs són microcontaminants generalment de tipus orgànic, que majoritàriament no estan regulats i que són el principal objectiu de la legislació actual per causar un impacte ambiental considerable. Per a la seua eliminació, és necessari utilitzar tractaments com són el Processos d'Oxidació Avançada (POA), ja que presenten la capacitat de generar espècies molt oxidants, com són els radicals hidroxils, i que actuen per a aconseguir la degradació total o parcial de compostos molt resistents als mètodes convencionals (EDAR).

El present treball s'ha enfocat en cinc blocs;

- ✚ Degradació de quatre contaminants (terbutrina, diclofenaco, clorfenvinfos i pentaclorofenol) a escala de laboratori amb mètodes naturals (fotòlisi) i amb Processos d'Oxidació Avançada (POA), en concret Fenton i foto-Fenton.
- ✚ Degradació dels quatre contaminants en planta pilot amb les condicions de reacció més favorables obtingudes a partir dels resultats a escala de laboratori.
- ✚ Estudi de la toxicitat de la mescla sobre fangs actius per mitjà de tècniques de respirometria.
- ✚ Escalat de planta pilot a planta industrial.
- ✚ Estudi econòmic sobre el cost que comportaria la implantació d'una instal·lació industrial; càlcul de l'estalvi que es podria obtenir després de realitzar la inversió i rendibilitat de dur a terme la instal·lació industrial.

S'ha demostrat que el tractament foto-Fenton en condicions de pH òptimes (2,8) és capaç d'eliminar estos contaminants de les aigües generant un efluent no tòxic per als fangs actius, per la qual cosa és factible un adaptament del tractament amb un sistema de depuració biològic; a més s'ha comprovat que hi ha un estalvi econòmic i benefici mediambiental si les aigües contaminades són prèviament sotmeses a un tractament adequat previ al seu abocament a l'EDAR.

SUMMARY

The shortage of quality water is a worldwide problem that is increasing due to the pollution. For this reason, the treatment and reuse of polluted water is becoming necessary.

The emission of contaminants of emerging concern (CECs) is of great importance and many organisations are trying to find solutions for this problem. CECs are mostly organic micropollutant agents that are not regulated by law and, nowadays, are the main target of the legislation because of their important environmental impact. The Advanced Oxidation Processes (AOPs) are the necessary methods for their elimination. They present a high capacity to generate reactive oxygen species, such as hydroxyl radicals, and achieve the total or partial decomposition of components that are very resistant to the conventional methods (Waste Water Treatment Station, WWTS).

This paper is focused on the following topics:

- Decomposition of four pollutants (terbutryn, diclofenac, chlorfenvinphos and pentachlorophend) at laboratory scale with natural methods (Photolysis) and with Advanced Oxidation Processes (AOPs), Fenton and Photo-Fenton.
- Decomposition of four pollutants on a pilot plant with the most favourable reaction conditions obtained from the results at laboratory scale.
- Evaluation of the composition toxicity on activated sludge through respirometry techniques.
- Scaling up from the pilot plant to an industrial plant.
- Economic study of the costs of implementing an industrial plant; calculation of the savings that could be obtained after the investment and profitability of running the industrial plant.

The Photo-Fenton treatment, in optimal pH conditions (2.8), has been demonstrated to be capable of eliminating these pollutants of the sewage. This treatment generates an effluent that is non-toxic for the activated sludge; therefore, it is possible to complement the treatment with a biological purifying system. Moreover, economic saving has been proved and also an environmental benefit, if the polluted water goes through convenient treatment before pouring it in the WWTS.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	3
RESUM	4
SUMMARY	5
ABREVIATURAS.....	10
LISTADO DE FIGURAS.....	11
LISTADO DE TABLAS.....	12
LISTADO DE GRÁFICAS.....	15
1. INTRODUCCIÓN	17
1.1. El agua	18
1.2. Las aguas residuales	18
1.3. Los contaminantes emergentes	18
1.3.1. Propiedades de los contaminantes a degradar.....	19
1.3.1.1. Terbutrina.....	19
1.3.1.2. Diclofenaco sódico	20
1.3.1.3. Clorfenvinfos	20
1.3.1.4. Pentaclorofenol.....	21
1.4. Normativa.....	22
1.5. Procesos de Oxidación Avanzada (POA).....	23
1.5.1. En qué consisten	23
1.5.2. Tipos de Procesos de Oxidación Avanzada (POA)	24
1.5.2.1. Fotolisis.....	24
1.5.2.2. Foto-Fenton.....	24
2. OBJETIVOS	27
3. MATERIALES Y MÉTODOS DE LABORATORIO	29
3.1. Materiales.....	30
3.2. Equipos	33

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	38
4.1. Preparación de la muestra	39
4.2. Experimentos.....	44
4.3. Fotolisis.....	46
4.4. Planta piloto	46
4.5. Respirimetría	49
5. RESULTADOS.....	50
5.1. Experimentos.....	52
5.1.1. Experimento 1	52
5.1.1.1. Condiciones iniciales del experimento 1	52
5.1.1.2. Tabla de resultados del experimento 1.....	52
5.1.1.3. Representación y análisis de los resultados del experimento 1	54
5.1.2. Experimento 2	55
5.1.2.1. Condiciones iniciales del experimento 2	55
5.1.2.2. Tabla de resultados del experimento 2.....	56
5.1.2.3. Representación y análisis de los resultados del experimento 2	57
5.1.3. Experimento 3	59
5.1.3.1. Condiciones iniciales del experimento 3.....	59
5.1.3.2. Tabla de resultados del experimento 3.....	59
5.1.3.3. Representación y análisis de los resultados del experimento 3	61
5.1.4. Experimento 4	63
5.1.4.1. Condiciones iniciales del experimento 4.....	63
5.1.4.2. Tabla de resultados del experimento 4.....	63
5.1.4.3. Representación y análisis de los resultados del experimento 4	65
5.1.5. Experimento 5	66
5.1.5.1. Condiciones iniciales del experimento 5	66
5.1.5.2. Tabla de resultados del experimento 5.....	67
5.1.5.3. Representación y análisis de los resultados del experimento 5	68

5.1.6. Experimento 6	69
5.1.6.1. Condiciones iniciales del experimento 6.....	69
5.1.6.2. Tabla de resultados del experimento 6.....	70
5.1.6.3. Representación y análisis de los resultados del experimento 6	71
5.2. Análisis comparativo de los experimentos.....	73
5.2.1. Comparación de la concentración de hierro	73
5.2.2. Comparación de la cantidad de peróxido de hidrógeno	75
5.2.3. Comparación de pH	77
5.3. Fotolisis.....	79
5.3.1. Fotolisis pH 2.8	79
5.3.2. Fotolisis pH 5	81
5.4. Tabla resumen con las condiciones de operación desfavorables	83
5.5. Planta piloto	84
5.5.1. Condiciones iniciales de la planta piloto	84
5.5.2. Tabla de resultados de la planta piloto	85
5.5.3. Representación y análisis de los resultados de la planta piloto.....	86
5.6. Parámetros a controlar en planta piloto	87
5.6.1. Resultados y análisis TOC (Carbono Orgánico Total)	87
5.6.2. Resultados y análisis del Fe	89
5.6.3. Resultados y análisis del peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂)	89
5.7. Respirimetría. Toxicidad.....	89
6. ESCALADO DE RESULTADOS A INSTALACIÓN INDUSTRIAL.....	91
6.1. Planos de la planta industrial	93
7. ESTUDIO ECONÓMICO.....	96
7.1. Equipo.....	97
7.2. Gastos fijos	97
7.2.1. Gastos en personal	97
7.2.2. Gastos de amortización	98

7.2.3. Gastos de mantenimiento	98
7.3. Gastos variables.....	99
7.3.1. Gastos energéticos	99
7.3.2. Gastos en productos químicos	99
7.4. Gastos de operación y gastos totales.....	100
8. AHORRO DESPUÉS DE LA INVERSIÓN	101
8.1. Importe del canon de saneamiento	102
8.2. Tarifa del canon de la entidad de saneamiento 2017	102
8.3. Cálculo del canon de control de vertidos con un tratamiento adecuado	102
8.4. Cálculo del canon de control de vertidos con un tratamiento no adecuado....	103
8.5. Ahorro.....	104
8.6. Ahorro anual.....	104
9. RENTABILIDAD	105
10. CONCLUSIONES	107
11. BIBLIOGRAFÍA	110
12. APÉNDICES.....	114
12.1. Normativa.....	115
12.2. Tablas salariales. BOE.....	117
12.3. Días laborables. BOE.....	118
12.4. Esquemas de la planta industrial.....	118

ABREVIATURAS

CEs	Contaminantes emergentes
TBT	Terbutrina
DCF	Diclofenaco
CFV	Clorfenvinfos
PCP	Pentaclorofenol
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrógeno
Fe	Hierro
Fe ²⁺	Ion ferroso
Fe ³⁺	Ion férrico
TOC	Carbono orgánico total
CT	Carbono total
CI	Carbono inorgánico
C	Concentración
C ₀	Concentración inicial
POA	Procesos de Oxidación Avanzada
EDAR	Estación depuradora de aguas residuales

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1: Estructura química Terbutrina [4].	19
Figura 2: Estructura química Diclofenaco sódico [6].	20
Figura 3: Estructura química Clorfenvinfos [8].	21
Figura 4: Estructura química Pentaclorofenol [10-11].	22
Figura 5: Matracas aforados.	30
Figura 6: Vidrios de reloj y espátulas.	30
Figura 7: Vasos de precipitados.	31
Figura 8: Filtros PTFE.	31
Figura 9: Jeringuilla.	32
Figura 10: Pipetas y cuentagotas.	32
Figura 11: Cronómetro.	32
Figura 12: Viales.	33
Figura 13: Báscula.	33
Figura 14: PH-metro.	34
Figura 15: UHPLC.	35
Figura 16: TOC.	36
Figura 17: Espectrofotómetro.	36
Figura 18: Simulador solar.	37
Figura 19: Respirómetro.	37
Figura 20: Planta industrial (un módulo).	93
Figura 21: Esquema planta de fotocatalisis solar Solardetox Acadus-2001. Un módulo	94
Figura 22: Esquema planta de fotocatalisis solar Solardetox Acadus-2001. Siete módulos	95
Figura 23: Directiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo y del Consejo. Lista de sustancias prioritarias en el ámbito de política de las aguas, 1.	115
Figura 24: Directiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo y del Consejo. Lista de sustancias prioritarias en el ámbito de política de las aguas, 2.	116
Figura 25: Boletín Oficial del Estado nº 64 del 15 de Marzo del 2016, con resolución el 3 de Marzo de 2015 del Ministerio de Empleo y Seguridad Social.	117
Figura 26: Calendario de días laborable del Boletín Oficial del Estado.	118

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1: Propiedades Terbutrina	19
Tabla 2: Propiedades Diclofenaco sódico.....	20
Tabla 3: Propiedades Clorfenvinfos.....	21
Tabla 4: Propiedades Pentaclorofenol	21
Tabla 5: Ensayos realizados en el procedimiento experimental	39
Tabla 6: Valor de las áreas de los contaminantes obtenidas en la primera mezcla.....	41
Tabla 7: Valores de concentración de los contaminantes obtenidos en la primera mezcla	42
Tabla 8: Valor de las áreas de los contaminantes obtenidas en la segunda mezcla.....	43
Tabla 9: Valores de concentración de los contaminantes obtenidos en la segunda mezcla	43
Tabla 10: Cálculo de la cantidad de sal de hierro a pesar	44
Tabla 11: Valor de las áreas de los contaminantes obtenidos en la mezcla de planta piloto	46
Tabla 12: Valores de concentración de los contaminantes obtenidos en la mezcla de planta piloto	47
Tabla 13: Cálculo de la cantidad de sal de hierro a pesar para planta piloto	48
Tabla 14: Condiciones iniciales del experimento 1	52
Tabla 15: Área que presentan los contaminantes frente al tiempo en el experimento 1	52
Tabla 16: Relación entre la concentración a tiempo n y la concentración inicial del experimento 1	53
Tabla 17: Valores del logaritmo de las concentraciones del experimento 1	53
Tabla 18: Valores de la constante cinética de degradación de cada contaminante para el experimento 1	55
Tabla 19: Condiciones iniciales del experimento 2	55
Tabla 20: Área que presentan los contaminantes frente al tiempo en el experimento 2	56
Tabla 21: Relación entre la concentración a tiempo n y la concentración inicial del experimento 2	56
Tabla 22: Valores del logaritmo de las concentraciones del experimento 2	57
Tabla 23: Valores de la constante cinética de degradación de cada contaminante para el experimento 2	58

Tabla 24: Condiciones iniciales del experimento 3	59
Tabla 25: Área que presentan los contaminantes frente al tiempo en el experimento 3	59
Tabla 26: Relación entre la concentración a tiempo n y la concentración inicial del experimento 3	60
Tabla 27: Valores del logaritmo de las concentraciones del experimento 3	60
Tabla 28: Valores de la constante cinética de degradación de cada contaminante para el experimento 3	62
Tabla 29: Condiciones iniciales del experimento 4	63
Tabla 30: Área que presentan los contaminantes frente al tiempo en el experimento 4	63
Tabla 31: Relación entre la concentración a tiempo n y la concentración inicial del experimento 4	64
Tabla 32: Valores del logaritmo de las concentraciones del experimento 4	64
Tabla 33: Valores de la constante cinética de degradación de cada contaminante para el experimento 4	66
Tabla 34: Condiciones iniciales del experimento 5	66
Tabla 35: Área que presentan los contaminantes frente al tiempo en el experimento 5	67
Tabla 36: Relación entre la concentración a tiempo n y la concentración inicial del experimento 5	67
Tabla 37: Valores del logaritmo de las concentraciones del experimento 5	68
Tabla 38: Valores de la constante cinética de degradación de cada contaminante para el experimento 5	69
Tabla 39: Condiciones iniciales del experimento 6	69
Tabla 40: Área que presentan los contaminantes frente al tiempo en el experimento 6	70
Tabla 41: Relación entre la concentración a tiempo n y la concentración inicial del experimento 6	70
Tabla 42: Valores del logaritmo de las concentraciones del experimento 6	71
Tabla 43: Valores de la constante cinética de degradación de cada contaminante para el experimento 6	72
Tabla 44: Porcentaje de degradación de los contaminantes del experimento 1.....	73
Tabla 45: Porcentaje de degradación de los contaminantes del experimento 2.....	74
Tabla 46: Porcentaje de degradación de los contaminantes del experimento 1.....	75

Tabla 47: Porcentaje de degradación de los contaminantes del experimento 3.....	76
Tabla 48: Porcentaje de degradación de los contaminantes del experimento 1.....	77
Tabla 49: Porcentaje de degradación de los contaminantes del experimento 4.....	78
Tabla 50: Área que presentan los contaminantes frente al tiempo en la fotólisis a pH 2.8	79
Tabla 51: Relación entre la concentración a tiempo n y la concentración inicial en la fotólisis a pH 2.8.....	80
Tabla 52: Área que presentan los contaminantes frente al tiempo en la fotólisis a pH 5	81
Tabla 53: Relación entre la concentración a tiempo n y la concentración inicial en la fotólisis a pH 5.....	81
Tabla 54: Condiciones de operación desfavorables.....	83
Tabla 55: Condiciones de operación favorables.....	84
Tabla 56: Características planta piloto.....	84
Tabla 57: Cálculo del valor t30w.....	84
Tabla 58: Área que presentan los contaminantes frente al tiempo en la planta piloto	85
Tabla 59: Relación entre la concentración a tiempo n y la concentración inicial en la planta piloto.....	85
Tabla 60: Valores del logaritmo de las concentraciones de la planta piloto.....	86
Tabla 61: Valores de la constante cinética de degradación de cada contaminante para la planta piloto.....	87
Tabla 62: Valores de TOC obtenidos en planta piloto.....	88
Tabla 63: Concentración de hierro en el ensayo de planta piloto.....	89
Tabla 64: Cantidad de H ₂ O ₂ en el ensayo de planta piloto.....	89
Tabla 65: Escalado a planta industrial.....	92
Tabla 66: Gastos en personal.....	98

LISTADO DE GRÁFICAS

Gráfica 1: Representación de la relación entre la concentración a tiempo n y la concentración inicial respecto al tiempo para el experimento 1. Luz Solar, PH=2.8, [Fe]=4mg/l, H ₂ O ₂ =12.5μl.	54
Gráfica 2: Representación del logaritmo de las concentraciones frente al tiempo para el experimento 1. Luz solar, PH=2.8, [Fe]=4mg/l, H ₂ O ₂ =12.5μl.	54
Gráfica 3: Representación de la relación entre la concentración a tiempo n y la concentración inicial respecto al tiempo para el experimento 2. Luz solar, PH=2.8, [Fe]=3mg/l, H ₂ O ₂ =12.5μl.	57
Gráfica 4: Representación del logaritmo de las concentraciones frente al tiempo para el experimento 2. Luz solar, PH=2.8, [Fe]=3mg/l, H ₂ O ₂ =12.5μl.	58
Gráfica 5: Representación de la relación entre la concentración a tiempo n y la concentración inicial respecto al tiempo para el experimento 3. Luz solar, PH=2.8, [Fe]=4mg/l, H ₂ O ₂ =6.25μl.	61
Gráfica 6: Representación del logaritmo de las concentraciones frente al tiempo para el experimento 3. Luz solar, PH=2.8, [Fe]=4mg/l, H ₂ O ₂ =6.25μl.	62
Gráfica 7: Representación de la relación entre la concentración a tiempo n y la concentración inicial respecto al tiempo para el experimento 4. Luz solar, PH=5, [Fe]=4mg/l, H ₂ O ₂ =12.5μl.	65
Gráfica 8: Representación del logaritmo de las concentraciones frente al tiempo para el experimento 4. Luz solar, PH=5, [Fe]=4mg/l, H ₂ O ₂ =12.5μl.	65
Gráfica 9: Representación de la relación entre la concentración a tiempo n y la concentración inicial respecto al tiempo para el experimento 5. Oscuridad, PH=2.8, [Fe]=4mg/l, H ₂ O ₂ =12.5μl.	68
Gráfica 10: Representación del logaritmo de las concentraciones frente al tiempo para el experimento 5. Oscuridad, PH=2.8, [Fe]=4mg/l, H ₂ O ₂ =12.5μl.	69
Gráfica 11: Representación de la relación entre la concentración a tiempo n y la concentración inicial respecto al tiempo para el experimento 6. Oscuridad, PH=5, [Fe]=4mg/l, H ₂ O ₂ =12.5μl.	71
el experimento 6. Oscuridad, PH=5, [Fe]=4mg/l, H ₂ O ₂ =12.5μl.	72
Gráfica 13: Representación comparativa del porcentaje de degradación de los contaminantes en el tiempo 1,5 minutos dependiendo de la concentración de hierro añadida	74

Gráfica 14: Representación comparativa del porcentaje de degradación de los contaminantes en el tiempo 1,5 minutos dependiendo de la cantidad de H ₂ O ₂ añadida	76
Gráfica 15: Representación comparativa del porcentaje de degradación de los contaminantes en el tiempo 1,5 minutos dependiendo del pH	78
Gráfica 16: Representación de la relación entre la concentración a tiempo n y la concentración inicial respecto al tiempo para la fotólisis a pH 2.8.....	80
Gráfica 17: Representación de la relación entre la concentración a tiempo n y la concentración inicial respecto al tiempo para la fotólisis a pH 5.....	82
Gráfica 18: Representación de la relación entre la concentración a tiempo n y la concentración inicial respecto al tiempo para la planta piloto	86
Gráfica 19: Representación del logaritmo de las concentraciones frente al tiempo para la planta piloto.....	87
Gráfica 20: Porcentaje de eliminación de TOC en planta piloto	88
Gráfica 21: Toxicidad de la mezcla inicial	90

1. INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

1. Introducción

1.1. El agua

El agua es la sustancia más abundante en la Tierra, y se encuentra en la atmósfera en estado sólido, líquido y gaseoso. La calidad y cantidad de agua son indispensables para la vida en la Tierra, es fundamental para el ser humano y para el desarrollo de sus actividades.

La mayor reserva de agua se encuentra en los océanos, que abarcan el 97% del agua existente en la Tierra, mientras que el resto se trata de agua dulce.

1.2. Las aguas residuales

En la actualidad, uno de los principales problemas a nivel mundial es la contaminación de las aguas. Esto se debe a la producción de residuos urbanos e industriales que son vertidos a las aguas sobrepasando los límites de contaminación. Se produce cuando el agua contiene mucha materia orgánica o sustancias tóxicas no orgánicas, como son; los microorganismos, trazas de metales, compuestos químicos tóxicos, cambios de acidez, etc.

“Se estima que el uso mundial de pesticidas está por encima de los dos millones de toneladas métricas anuales. Las actividades industriales dan lugar a descargar en las aguas de alrededor de 300-400 millones de toneladas de metales pesados, disolventes, fangos tóxicos y otros residuos cada año. Sólo en los Estados Unidos, se introducen 700 nuevos productos químicos cada año en el mercado. Con todo ello, no se conoce exactamente el alcance del deterioro de la calidad de las aguas en el mundo, ya que, de acuerdo con la información suministrada por UNEP (United Nations Environmental Programme), nunca se ha llevado a cabo un análisis global.” [1]

Durante los últimos años, se ha observado un aumento en la preocupación por la contaminación de las aguas en el mundo. Pero la experiencia ha demostrado que resulta más económico prevenir la contaminación que realizar acciones de descontaminación de medios acuáticos. [1]

1.3. Los contaminantes emergentes

“Los contaminantes emergentes (Ces) son microcontaminantes orgánicos de origen sintético o natural que tienen el potencial de llegar al medio ambiente causando efectos adversos sobre los ecosistemas y/o la salud humana, estado hoy en día la mayoría de ellos no regulados”. [1]

El efecto de los contaminantes emergentes depende de la concentración, de su persistencia en el medio, y del mecanismo de eliminación, entre otros factores.

1. Introducción

Para el presente trabajo, se van a utilizar cuatro contaminantes emergentes; terbutrina, diclofenaco, clorfenvinfos y pentaclorofenol.

1.3.1. Propiedades de los contaminantes a degradar

1.3.1.1. Terbutrina

En inglés: Terbutryn

Nombre químico (IUPAC): N2-tert-butil-N4-etil-6-metiltio-1,3,5-triazina-2,4-diamina. [2]

Se trata de un compuesto químico con una 1,3,5-triazina anillo como estructura básica. Es un herbicida selectivo del grupo de las triazinas. Se utiliza para el control de malezas gramíneas y algunas de hoja ancha principalmente en el cultivo de caña de azúcar. [3]

Fórmula química	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ S
Peso molecular	241.4 g/mol
Aspecto	Cristales incoloros o blancos
Punto de fusión	104 °C
Densidad relativa	1.115 (a 20°C)
Solubilidad en agua	0.025 g/L de agua (a 20°C)

Tabla 1: Propiedades Terbutrina

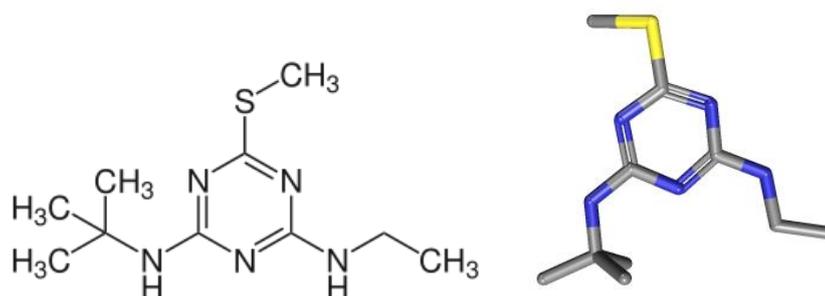


Figura 1: Estructura química Terbutrina [4].

1. Introducción

1.3.1.2. Diclofenaco sódico

En inglés: Sodium diclofenac

Nombre químico (IUPAC): [2[(2,6-diclorofenil)amino]fenil]acetato de sodio. [2]

Se trata de un antiinflamatorio que presenta actividades analgésicas y antipiréticas y que se recomienda para el tratamiento de diversas enfermedades como son la artritis, artrosis, la gota, migraña aguda, entre otras. [5]

Fórmula química	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ O ₂
Peso molecular	296.148 g/mol
Aspecto	Cristales de color blanco
Punto de fusión	160 a 162°C
Densidad	-----
Solubilidad en agua	0.0061 g/L de agua

Tabla 2: Propiedades Diclofenaco sódico

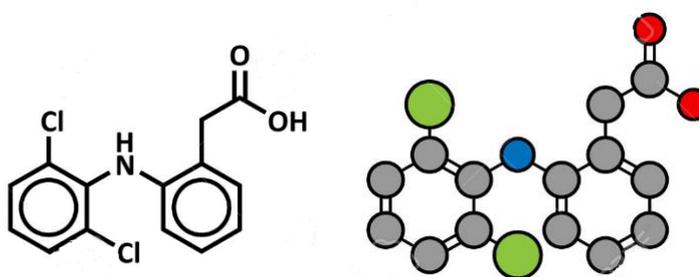


Figura 2: Estructura química Diclofenaco sódico [6].

1.3.1.3. Clorfenvinfos

En inglés: Chlorfenvinphos

Nombre químico (IUPAC): (EZ)-2-cloro-1-(2,4-diclorofenil) vinil dietil fosfato. [2]

Se trata de un compuesto utilizado como pesticida comercial organofosforado. Este pesticida debe su toxicidad a la capacidad que tiene de interferir impulsos nerviosos, lleando a provocar la parálisis e incluso la muerte de algunos organismos. [7]

1. Introducción

Fórmula química	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₃ O ₄ P
Peso molecular	359.56 g/mol
Aspecto	Líquido de color amarillo claro
Punto de fusión	-23 y -19°C
Densidad	1.36 g/cm ³ (a 20°C)
Solubilidad en agua	0.145 g/L de agua (a 20°C)

Tabla 3: Propiedades Clorfenvinfos

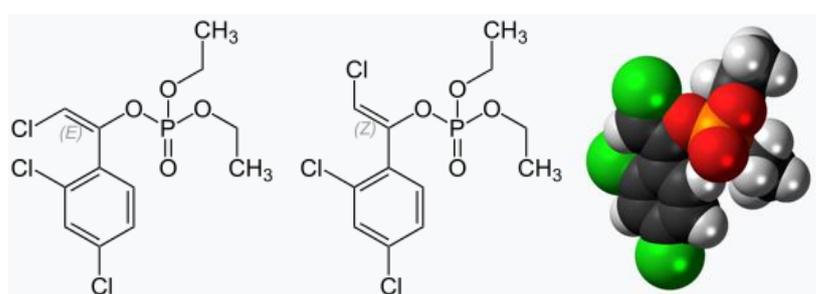


Figura 3: Estructura química Clorfenvinfos [8].

1.3.1.4. Pentaclorofenol

En inglés: Pentachlorophenol

Nombre químico (IUPAC): Pentaclorofenol. [2]

Se trata de un plaguicida del tipo organoclorado, cuya finalidad es destruir las formas de vida que se consideran perjudiciales para la salud o para el sector agropecuario. Se suele utilizar como agente protector de la madera. Es altamente tóxico. [9]

Fórmula química	C ₆ HCl ₅ O
Peso molecular	266.34 g/mol
Aspecto	Polvo de color marrón-grisáceo
Punto de ebullición	310°C
Punto de fusión	191°C
Densidad relativa	1.98 g/ml (a 20°C)
Solubilidad en agua	0.001 g/0.1 L de agua (a 20°C)

Tabla 4: Propiedades Pentaclorofenol

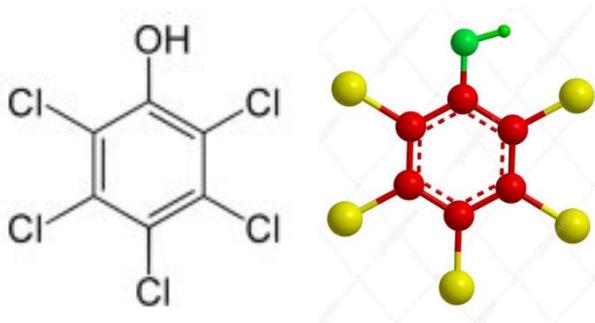


Figura 4: Estructura química Pentaclorofenol [10-11].

1.4. Normativa

Como se ha mencionado con anterioridad, los cuatro contaminantes son una principal preocupación según la Directiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo y del Consejo de 12 de agosto de 2013 por la que se modifican las Directivas 2000/60/CE y 2008/105/CE en cuanto a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas. [12]

Considera lo siguiente:

- ✚ Identificar las causas de la contaminación y tratar las emisiones de contaminantes en la fuente misma, de la forma más eficaz en términos económicos y ambientales.
- ✚ Basarse en el principio de corrección de los atentados al medio ambiente, preferentemente en la fuente misma, y en el principio de quien contamina paga.
- ✚ Desarrollo de tecnologías innovadoras de tratamiento de aguas.
- ✚ Identificación de sustancias prioritarias entre aquellas que suponen un riesgo significativo en la Unión para el medio acuático o a través de este.
- ✚ Establece normas de calidad ambiental (NCA, de conformidad con la directiva 2000/60/CE).
- ✚ Tenerse en cuenta factores científicos, medioambientales y socioeconómicos, incluidas las consideraciones de salud humana, en el desarrollo de una política rentable y proporcionada en relación con la prevención y el control de contaminación química de las aguas superficiales, así como también en la revisión de la lista de sustancias prioritarias con arreglo al artículo 16, apartado 4, de la Directiva 2000/60/CE.

1. Introducción

- ✚ Modificar la lista de sustancias prioritarias mediante la identificación de nuevas sustancias para acciones prioritarias a escala de la Unión, el establecimiento de NCA para dichas sustancias identificadas recientemente, la revisión de las NCA para algunas sustancias existentes en función del progreso científico, y el establecimiento de NCA de la biota para algunas sustancias prioritarias.
- ✚ Otras.

En la presente directiva, se muestra una lista de las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, en la cual aparecen los cuatro compuestos que se van a tratar. En ella aparecen las Normas de Calidad Ambiental de la media anual y la concentración máxima admisible. (Adjunto en apéndices).

1.5. Procesos de Oxidación Avanzada (POA)

El cuidado de los recursos medioambientales es uno de los temas con mayor preocupación social hoy en día. Un recurso natural a destacar es el agua, ya que es un bien preciado y escaso y por ello se debe hacer un buen uso y reciclado. Para ello, se han buscado nuevas técnicas más eficientes que consigan la degradación de compuestos químicos contaminantes, ya que éstos presentan una elevada toxicidad en las aguas y pueden afectar a todos los seres vivos.

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) son métodos más eficientes que los convencionales (EDAR), ya que presentan la capacidad de generar especies muy oxidantes, como son los radicales hidroxilos, y estos actúan para dar lugar a la degradación total o parcial de compuestos muy resistentes.

1.5.1. En qué consisten

Los procesos de oxidación avanzada (Advanced Oxidation Processes) son métodos fisicoquímicos que permiten producir cambios en la estructura química de los contaminantes mediante la generación de especies oxidantes fuertes, tal como los radicales hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) que poseen una alta actividad y una baja selectividad.

Estos radicales pueden generarse mediante procesos fotoquímicos o por otras formas de energía, y presentan una alta capacidad de oxidación de la materia orgánica. [1]

1.5.2. Tipos de Procesos de Oxidación Avanzada (POA)

A continuación se muestran procesos de oxidación avanzada, clasificados en procesos fotoquímicos. [13]

- ✚ Oxidación en condiciones supercríticas.
- ✚ Fotólisis del agua en ultravioleta de vacío (UVV).
- ✚ UV/Peróxido de hidrógeno.
- ✚ UV/Ozono.
- ✚ Foto-Fenton.
- ✚ Fotocatálisis heterogénea.

En el presente trabajo se evalúa el uso de los métodos Fenton, Foto-Fenton y fotólisis para el tratamiento de aguas residuales que contienen una cantidad de contaminantes.

1.5.2.1. Fotólisis

En la fotodegradación de los compuestos se pueden considerar dos efectos distintos: la fotólisis directa y la fotólisis indirecta.

En la fotólisis directa, el contaminante absorbe la luz y se produce una reacción química desde su estado más excitado. No presenta adición de otras sustancias químicas.

En la fotólisis indirecta, la luz es absorbida por otros constituyentes del agua y esto conlleva a la formación de especies reactivas, como radicales hidroxilo, que reaccionan con el contaminante y lo transforman. [14]

1.5.2.2. Foto-Fenton

El proceso Foto-Fenton es uno de los métodos más estudiados para eliminar contaminantes persistentes de las aguas. Este proceso estudia la posibilidad de utilizar la luz solar como fuente de radiación.

Se trata de un proceso relativamente económico en cuanto a la generación de radicales hidroxilo, esto se debe a que tanto el peróxido de hidrogeno como el hierro, resultan baratos, poco agresivos para el medioambiente y fácilmente manipulables.

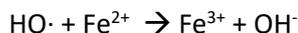
1. Introducción

El hierro es catalítico, es decir, se encarga de catalizar la descomposición del H_2O_2 en especies muy reactivas ($\cdot\text{OH}$), en cambio el H_2O_2 actúa como oxidante que se consume en la reacción.

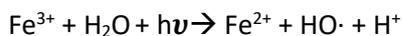
La reacción Fenton consiste en la formación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), que son muy reactivos en métodos de degradación y mineralización de contaminantes en aguas, estos radicales se consiguen mediante la adición de peróxido de hidrógeno a sales metálicas de hierro (Fe^{2+}) en disolución.



Como se puede observar en la Ec.1, se forman los radicales hidroxilos, que se producen por la descomposición del H_2O_2 por efectos del hierro, el cual cambia de estado de Fe^{2+} a Fe^{3+} . En dicho proceso, después de que el Fe^{2+} descompone al H_2O_2 , los radicales ($\text{HO}\cdot$) siguen reaccionando con el Fe^{2+} remanente en disolución, hasta que este se convierte totalmente a Fe^{3+} . Además también se oxida la materia orgánica presente (RH) obteniendo los productos de la reacción:



El ion Fe^{3+} es capaz de reducirse de nuevo a Fe^{2+} a través de reaccionar con agua mediante una reacción catalizada por luz, esto conlleva a la formación de más radicales hidroxilo:



En conclusión, existen tres parámetros que influyen en el proceso foto-Fenton;

- 🌈 **Efecto del pH.** Este método, como se ha comentado anteriormente, se lleva a cabo en medio ácido, ya que la degradación de los compuestos orgánicos da resultados óptimos a un pH por debajo de 3, esto se debe a la química del Fe y a las especies solubles o no solubles que formará. Cuando el $\text{pH} > 4$ la eficiencia del proceso disminuye ya que el hierro precipita como óxidos e hidróxidos, especies no fotoactivas y por tanto incapaces de fotocatalizar la reacción. Esto provoca una disminución de la concentración de especies de hierro libres en disolución y por lo

1. Introducción

tanto disminuye también la producción de radicales hidroxilo y provoca que el potencial de oxidación disminuya con el aumento de pH.

✚ **Efecto de la concentración de H_2O_2 .** En el presente trabajo, se ha estudiado la variación de la concentración de peróxido de hidrogeno, utilizando la cantidad teórica estequiometria y la mitad de la estequiométrica. Un exceso de H_2O_2 conduce a una mayor producción de radicales hidroxilo (primera reacción) o a una mayor regeneración de Fe^{2+} (segunda reacción).

✚ **Efecto de la concentración de Fe^{2+} .** La concentración inicial de Fe^{2+} que se emplee favorece la extensión de la reacción, ya que existirá una mayor producción de radicales hidroxilo.

2. OBJETIVOS

OBJETIVOS

2. Objetivos

Los principales objetivos de este trabajo son:

- ✚ Degradación mediante un proceso de oxidación avanzada (foto-Fenton) de una mezcla de 4 contaminantes de preocupación emergente contenidos en directiva 2013/39/CE.
- ✚ Analizar el grado de toxicidad que presentan las mezclas antes y después de la degradación.
- ✚ Realizar un escalado a planta industrial a partir de los resultados obtenidos en planta piloto.
- ✚ Estudio económico de la realización de la planta industrial, junto con ahorro y rentabilidad.

3. MATERIALES Y MÉTODOS DE
LABORATORIO

MATERIALES Y MÉTODOS
DE LABORATORIO

3. Materiales y métodos de laboratorio

A continuación se mencionarán todos aquellos materiales y equipos que se han utilizado durante la realización experimental del proceso.

3.1. Materiales

MATRACES AFORADOS.

Los más utilizados fueron los de 1 y 2 litros. En ellos se ha llevado a cabo la preparación de la muestra.



Figura 5: Matraces aforados

VIDRIOS DE RELOJ Y ESPÁTULAS.

Se utilizaron para coger y depositar los productos sólidos utilizados en el proceso.



Figura 6: Vidrios de reloj y espátulas

3. Materiales y métodos de laboratorio

VASOS DE PRECIPITADO.

En ellos se depositaba la muestra problema para facilitar la modificación del pH y para llevar a cabo los experimentos.



Figura 7: Vasos de precipitados

FILTROS PTFE.

Se utilizaban para filtrar las muestras y eliminar cualquier residuo innecesario antes de introducirlas en el cromatógrafo. Los poros de estos filtros presentan un diámetro de 0.45 μm .



Figura 8: Filtros PTFE

JERINGUILLAS.

En su punta se colocaba el filtro PTFE y se filtraba la muestra.

3. Materiales y métodos de laboratorio



Figura 9: Jeringuilla

✚ PIPETAS Y CUENTAGOTAS.

Permitían coger una cantidad exacta y precisa de la muestra a analizar.

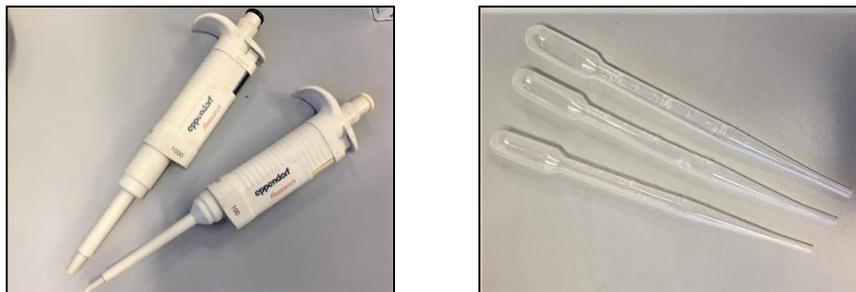


Figura 10: Pipetas y cuentagotas

✚ CRONÓMETRO.

Con este aparato se controla el tiempo.



Figura 11: Cronómetro

3. Materiales y métodos de laboratorio

✚ VIALES.

Se trata de frascos de diferentes tamaños en los cuales se conservan cantidades de líquidos. Después de filtrar una pequeña cantidad de muestra junto con metanol, se introducía en viales al cromatógrafo (UHPLC).

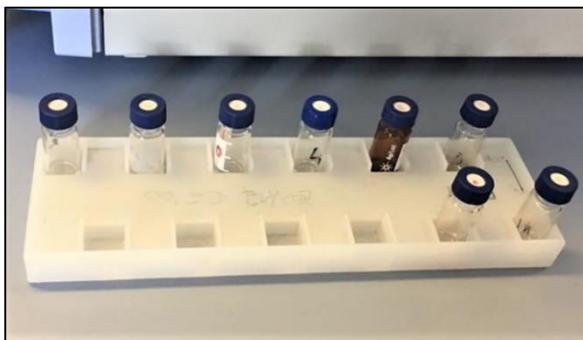


Figura 12: Viales

3.2. Equipos

✚ BÁSCULA.

Se utilizaba para pesar una cantidad exacta y precisa de producto sólido, como son; los contaminantes, catalizadores...



Figura 13: Báscula

3. Materiales y métodos de laboratorio

PH-METRO.

Se utilizaba para determinar la acidez o la alcalinidad de las sustancias. El pH es la concentración de iones de hidrógeno (H⁺):

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

A partir de esta relación, se establece una escala numérica de acidez.

Un pH-metro consta de un par de electrodos, uno es de mercurio (Hg) o de cloruro de mercurio (HgCl) mientras que el otro es de vidrio, y ambos se introducen en la disolución. La parte sensible del electrodo está formada por vidrio polarizable y se llena con una disolución de ácido clorhídrico 0.1N saturado con cloruro de plata (AgCl), en esta zona el voltaje es constante ya que el pH se mantiene en 7.



Figura 14: PH-metro

Hay que tener en cuenta que antes de utilizar el pH-metro debe calibrarse con los diferentes tampones de calibración (disoluciones de pH conocido: 4 y 7). Para ello, en primer lugar se limpia el electrodo con agua destilada y se seca, a continuación se introduce dentro de una disolución tampón de un pH igual a 4, ajustamos el pH hasta que lea el valor de 4. En segundo lugar, se limpia de nuevo el electrodo con agua destilada y se seca, se introduce en una disolución tampón de pH 7, ajustamos el pH hasta que lea el valor de 7. Por último se comprueba que el pH-metro ha sido calibrado correctamente.

Para modificar un pH se utilizará; sosa (NaOH) en el caso que se quiera una disolución más básica y ácido sulfúrico (H₂SO₄) en el caso de que se quiera la disolución más ácida.

3. Materiales y métodos de laboratorio

CROMATÓGRAFO DE LÍQUIDOS DE ULTRA-ALTA EFICACIA O ULTRA HIGH PRESSURE LIQUID CROMATOGRAPHY (UHPLC) – (MERCK-HITACHI D-7000).

Se trata de una técnica que consiste en identificar, cuantificar y separar los componentes de una mezcla compleja. La separación de la mezcla se lleva a cabo mediante la diferente distribución de dos fases inmiscibles, es decir, una fase móvil y una fase estacionaria. La fase estacionaria se encuentra dentro de una columna cromatográfica. La mezcla después de haberla sometido al proceso de oxidación avanzada; foto-Fenton, se introduce por la columna cromatográfica a una determinada presión, normalmente es a una presión elevada pero puede variar según el modelo y el fabricante, y al interactuar con la fase estacionaria, cada compuesto de esa mezcla presentará un tiempo de retención diferente. Con dicho tiempo de retención se podrá identificar de qué compuesto/s se trata, en este caso, contaminantes. Los disolventes empleados fueron agua (H_2O) y metanol (CH_3OH).



Figura 15: UHPLC

EQUIPO DE DETERMINACIÓN DE CARBONO ORGÁNICO TOTAL (TOC) – (SHIMADZU).

Es un equipo cuyo método de medida es la oxidación catalítica por combustión del carbono (680°). Al producirse la combustión, se genera agua en forma de vapor que se elimina mediante la posterior condensación. También se genera carbono orgánico e inorgánico que se oxida a CO_2 . Dicho dióxido de carbono se transporta mediante una corriente de aire y se mide a través de un analizador de infrarrojos no dispersivo (NDIR). A partir de este proceso se calcula el carbono total (TC). El carbono inorgánico (IC) que refleja la concentración de dióxido de carbono disuelto, carbonatos y bicarbonatos, se obtiene mediante la acidificación de la muestra con ácido

3. Materiales y métodos de laboratorio

fosfórico. De tal manera que el TOC se mide por diferencia del carbono total (TC) y del carbono inorgánico (IC).

El TOC se usa como evaluador de la contaminación de los diferentes tipos de aguas; superficiales y subterráneas.



Figura 16: TOC

ESPECTROFOTÓMETRO.

Es un equipo que se utilizaba para identificar materiales a partir de análisis del espectro electromagnético. Descompone la luz en sus diferentes longitudes de onda a partir de la refracción y así se pueden observar los espectros de emisión generados por los elementos al absorber o emitir fotones energéticos.

Está compuesto por unas lentes, un colimador, una rejilla de difracción y un ocular. Existe un foco que produce el haz de electrones que se van a investigar, un analizador que separa el haz de electrones en función a las propiedades que se desea analizar, un detector que mide su cantidad y una software que registra el resultado en forma gráfica.



Figura 17: Espectrofotómetro

3. Materiales y métodos de laboratorio

SIMULADOR SOLAR.

Se trata de un equipo que consta de una lámpara de Xenón de alta potencia combinada con óptica de alta precisión y también unos filtros ópticos para coincidir con el espectro solar. Se mantiene la intensidad de la luz estable. Este aparato nos sirve para provocar la fotodegradación de los contaminantes mediante el proceso de oxidación avanzada; Foto-Fenton.



Figura 18: Simulador solar

RESPIRÓMETRO.

Es un equipo que se utiliza para medir la velocidad de consumo de oxígeno, es decir, la tasa de respiración de organismos vivos al evaluar la relación entre el intercambio de oxígeno y dióxido de carbono.

Hay que tener en cuenta que el ambiente dentro del respirómetro está controlado y monitoreado para obtener los datos necesarios sin dañar a los organismos.



Figura 19: Respirómetro

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

PROCEDIMIENTO

EXPERIMENTAL

4. Procedimiento experimental

El procedimiento experimental se ha seguido variando cuatro parámetros: Tipo de radiación, pH, concentración de hierro y cantidad de peróxido. Se han realizado seis experimentos de fotocatalisis a escala de laboratorio, dos de fotólisis, una planta industrial y un ensayo de toxicidad por respirometría de fangos activos. Las condiciones se muestran a continuación:

Experimentos	Radiación	pH	[Fe]	Cantidad H2O2
Experimento 1	Luz Solar	2.8	4	12.5
Experimento 2	Luz Solar	2.8	3	12.5
Experimento 3	Luz Solar	2.8	4	6.25
Experimento 4	Oscuridad	2.8	4	12.5
Experimento 5	Oscuridad	5	4	12.5
Experimento 6	Luz Solar	5	4	12.5
Fotólisis 1	Luz Solar	2.8	-	-
Fotólisis 2	Luz Solar	5	-	-
Planta Industrial	Luz Solar	2.8	4	12.5
Respirometría	-	6.5 – 7.5	-	-

Tabla 5: Ensayos realizados en el procedimiento experimental

4.1. Preparación de la muestra

En primer lugar se ha preparado la mezcla de contaminantes de concentración 1mg/l. Se ha llevado a cabo pesando cada contaminante por separado para evitar problemas de solubilidad y favorecer homogeneidad de mezclas preparadas.

Se realiza la disolución de pentaclorofenol (PCP), para ello se ha pesado con un vidrio de reloj y una espátula una cantidad de PCP mayor a 1mg, ya que dicho contaminante presenta problemas de solubilidad. En este caso, el pesado fue alrededor de los 0.007 gramos. Esta cantidad se introduce en un matraz aforado de 1 litro enrasado con agua MiliQ, se le pone el imán y se deja 48 horas en un agitador magnético. Una vez transcurrido el periodo de tiempo necesario, la disolución se filtra con papel de filtro y se coloca en otro matraz aforado de 1 litro enrasando si es necesario. Se coge una cantidad de esa muestra, se inyecta en un vial y se introduce en el cromatógrafo (UHPLC), se analiza y se obtiene el área. En este caso el área ha sido 634807.45. Con este valor y teniendo las rectas de calibrado del compuesto, se procede a calcular la concentración de PCP que presenta la disolución:

4. Procedimiento experimental

$$\begin{aligned} \text{Recta de calibrado: } Y &= 381604 X + 36243 \\ 638407.45 &= 381604 X + 36243 \quad \rightarrow \quad X = \mathbf{1.5685} \end{aligned}$$

Como el valor obtenido es mayor al deseado se calcula qué volumen será necesario de la disolución para que la concentración sea 1 mg/l:

$$\begin{aligned} \text{Concentración} \cdot \text{Volumen} &= \text{Concentración}' \cdot \text{Volumen}' \\ 1.5685 \cdot \text{Volumen} &= 1 \text{ mg} \cdot 1 \text{ l} \quad \rightarrow \quad \mathbf{\text{Volumen} = 637.55 \text{ ml}} \end{aligned}$$

Con una pipeta se inyectan los 637.55 ml de disolución en otro matraz aforado de 1 litro. Seguidamente se pesa mediante un vidrio de reloj y una espátula 1 mg de terbutrina (TBT) y se añade al matraz. A continuación y de la misma manera se añade el diclofenaco (DCF) teniendo en cuenta que se trata de una sal (diclofenaco sódico) y por ello antes debemos realizar los cálculos necesarios para saber qué cantidad debemos pesar si se quiere que la concentración sea de 1 mg;

$$\begin{aligned} \text{Peso molecular } (C_{14}H_{11}NCl_2O_2) &= 296.14 \frac{g}{mol} \\ \text{Peso molecular } (C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2) &= 318.14 \frac{g}{mol} \\ \frac{\text{Peso molecular } (C_{14}H_{11}NCl_2O_2)}{\text{Peso molecular } (C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2)} &= \frac{296.14 \text{ g/mol}}{318.14 \text{ g/mol}} = 0.93 \\ \text{Se desea } 1 \text{ mg} &\rightarrow \frac{1 \text{ mg}}{0.93} = 1.075 \text{ mg} \rightarrow \mathbf{\text{Peso} = 0.0011 \text{ gramos}} \end{aligned}$$

Se pesa en la báscula la cantidad deseada de diclofenaco sódico y se añade al matraz aforado anterior.

Por último se añade el clorfenvinfos (CFV) teniendo en cuenta que se trata de un líquido y que por lo tanto también se tienen que realizar los cálculos oportunos para obtener 1 mg/l;

$$\begin{aligned} \text{densidad de CFV} &= 1.36 \frac{g}{cm^3} = 1360 \frac{mg}{cm^3} \\ 1 \text{ mg} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3}{1360 \text{ mg}} &= 7.35 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 = 7.35 \cdot 10^{-4} \text{ ml} = \mathbf{0.74 \mu\text{l}} \end{aligned}$$

4. Procedimiento experimental

Con una pipeta se inyectan los 0.74 μl en el matraz aforado anterior, siempre teniendo en cuenta que se trata de una cantidad muy pequeña y que es un líquido muy viscoso, por lo tanto lavar y enjuagar todo lo posible la punta de la pipeta para evitar pérdidas de CVF.

Una vez acabada la muestra de contaminantes, se enrasa el matraz aforado hasta 1 litro con agua MiliQ, se introduce un imán y se deja en agitación durante 24 horas. Pasado este tiempo, se toma una pequeña muestra de la mezcla con una jeringuilla y se inyecta en un vial para introducirla en el UHPLC, mediante el cual se obtendrá el valor del área de cada uno de los contaminantes;

Contaminantes	Área
TBT	113848.61
DCF	140125.25
CVF	38621.42
PCP	335038.94

Tabla 6: Valor de las áreas de los contaminantes obtenidas en la primera mezcla

Estos valores junto con las rectas de calibrado permiten calcular la concentración que existe en la muestra de cada uno de los compuestos;

Contaminantes	Concentración
TBT	$Recta\ calibrado: Y = 133624X + 541.05$ $113848.61 = 133624X + 541.05$ $X = 0.848$
DCF	$Recta\ calibrado: Y = 101861X - 8878.4$ $140125.25 = 101861X + 8878.4$ $X = 1.463$
CVF	$Recta\ calibrado: Y = 92349X - 2515$ $38621.42 = 92349X + 2515$ $X = 0.445$

4. Procedimiento experimental

PCP	<i>Recta calibrado:</i> $Y = 381604X + 36243$ $335038.94 = 381604X + 36243$ $X = 0.783$
-----	---

Tabla 7: Valores de concentración de los contaminantes obtenidos en la primera mezcla

Como se puede apreciar, las concentraciones no son precisas y exactas a 1 mg/l, pero los valores obtenidos se dan por válidos.

Una vez preparada la mezcla de contaminantes que se va a utilizar, se procede a preparar otra con las mismas características y siguiendo el mismo procedimiento anterior. Ya que en cada uno de los ensayos que se van a realizar se utilizan 250 ml de muestra.

Nuevamente, mediante el equipo UHPLC obtenemos el área del pentaclorofenol, en este caso ha sido 978665.67. Con este valor y teniendo las rectas de calibrado del compuesto, se procede a calcular la concentración que presenta la disolución:

<i>Recta de calibrado:</i> $Y = 381604 X + 36243$ $978665.67 = 381604 X + 36243 \quad \rightarrow \quad X = 2.469$

Como la concentración que existe en la disolución es mayor a la deseada se calcula qué volumen es necesario coger para que la concentración sea 1 mg/l:

$Concentración \cdot Volumen = Concentración' \cdot Volumen'$ $2.469 \cdot Volumen = 1 mg \cdot 1l \quad \rightarrow \quad Volumen = 405.02 ml$
--

Con una pipeta se inyecta el volumen obtenido en otro matraz aforado de 1 litro y se añaden los demás contaminantes.

Una vez finalizada la muestra, se obtienen los nuevos valores de área mediante el equipo UHPLC;

Contaminantes	Área
TBT	109859.56
DCF	110712.78
CVF	119204.13

4. Procedimiento experimental

PCP	371183.73
-----	-----------

Tabla 8: Valor de las áreas de los contaminantes obtenidas en la segunda mezcla

Con el valor del área y las rectas de calibrado se calcula la concentración que existe de cada contaminante en la disolución;

Contaminantes	Concentración
TBT	<p><i>Recta calibrado:</i> $Y = 133624X + 541.05$ $109859.56 = 133624X + 541.05$ $X = 0.82$</p>
DCF	<p><i>Recta calibrado:</i> $Y = 101861X - 8878.4$ $110712.78 = 101861X + 8878.4$ $X = 1.17$</p>
CVF	<p><i>Recta calibrado:</i> $Y = 92349X - 2515$ $119204.13 = 92349X + 2515$ $X = 1.31$</p>
PCP	<p><i>Recta calibrado:</i> $Y = 381604X + 36243$ $371183.73 = 381604X + 36243$ $X = 0.88$</p>

Tabla 9: Valores de concentración de los contaminantes obtenidos en la segunda mezcla

Como se puede apreciar de nuevo, las concentraciones tampoco son exactamente 1 mg/l, pero los valores obtenidos se dan por válidos ya que oscilan alrededor de la concentración deseada.

4. Procedimiento experimental

4.2. Experimentos

Una vez preparadas las muestras de contaminantes, se procede a la realización de los diferentes experimentos. En cada uno de ellos se utiliza 250 ml de muestra que se vierten a un vaso de precipitados, se modifica el pH dependiendo del experimento que se vaya a realizar, teniendo en cuenta que se utilizará ácido sulfúrico (H₂SO₄) para disminuirlo y sosa (NaOH) para aumentarlo. Cabe destacar que antes de llevar a cabo el proceso de modificación del pH hay que calibrar el pH-metro (véase el apartado de materiales y métodos).

A continuación, se añade a la muestra la concentración de hierro deseada, como se encuentra en forma de sal, sulfato de hierro heptahidratado, se tienen que realizar los cálculos correspondientes para saber la cantidad que se debe pesar. Las concentraciones de hierro con las que se trabaja son 3 mg/l o 4 mg/l;

Cantidad de Fe deseada	Cantidad de sal de hierro a pesar
4 mg/l	<p>PM (sal) = 278.02 g/mol PM (Fe) = 55.85 g/mol</p> $\frac{PM(Fe)}{PM(sal)} = \frac{55.845g/mol}{278.02g/mol} = 0.2$ $\frac{4\text{ mg/l}}{0.2} = 20 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$ <p>20 mg – 1l X – 0.250l } X = 5 mg = 0.005 g</p>
3 mg/l	<p>PM (sal) = 278.02 g/mol PM (Fe) = 55.85 g/mol</p> $\frac{PM(Fe)}{PM(sal)} = \frac{55.845g/mol}{278.02g/mol} = 0.2$ $\frac{3\text{ mg/l}}{0.2} = 15 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$ <p>15 mg – 1l X – 0.250l } X = 3.75mg = 0.0038 g</p>

Tabla 10: Cálculo de la cantidad de sal de hierro a pesar

4. Procedimiento experimental

Una vez añadida la cantidad de hierro correspondiente, se procederá a la fotodegradación los contaminantes presentes en la mezcla utilizando el simulador solar.

En primer lugar, se preparan los materiales necesarios para llevar a cabo el experimento. Se utilizarán: dos pipetas; una para extraer la cantidad de muestra necesaria que se va degradando y la otra para pipetear el volumen de metanol necesario, 16 frascos para ir inyectando en ellos la cantidad de muestra y metanol, una gradilla para colocarlos, 16 tapones para taparlos y un cronómetro para coger las muestra en el tiempo determinado. También se necesitará un vaso de precipitados con una cantidad de unos 20 ml de metanol, ya que será el responsable de detener la reacción fotooxidativa de los contaminantes cuando se tome la muestra del reactor.

La primera muestra (t_0), se toma sin que la mezcla esté expuesta a la lámpara del simulador solar, y sin añadir la cantidad de peróxido correspondiente. Se pipetea 1 ml de muestra del reactor y 1 ml de metanol y se introducen en uno de los viales, teniendo la precaución de taparlo para evitar problemas, ya que el metanol se vaporiza rápidamente.

A continuación, se pone la muestra en el simulador solar; a la vez que se enciende la lámpara se tiene que poner en marcha el cronómetro y también se inyecta a la muestra la cantidad deseada de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), esta cantidad dependerá del experimento que se vaya a realizar y será de 12.5 μ l o de 6.25 μ l. Los tiempos a los cuales se toma muestra son: 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5, 8, 10, 15, 20, 30, 45, 60 y 90 minutos. Siempre se pipetea 1 ml de muestra y 1 ml de metanol, ambos se introducen en un vial y se tapa.

Una vez finalizado el experimento la lámpara se apaga y el simulador solar también. La muestra sobrante se vuelve a valorar con el pH-metro para controlar si ha habido variaciones de pH, mientras que las muestras de los viales se filtran con un filtro PTFE para evitar posibles residuos. Se inyectan en un vial y se colocan en el equipo UHPLC para obtener el área que presenta cada contaminante; integrando los picos en sus tiempos de retención es posible realizar un seguimiento de la degradación de los mismos. En el apartado de resultados podremos observar los valores de área y concentración obtenidos frente al tiempo.

4. Procedimiento experimental

4.3. Fotólisis

En las fotólisis no hay adición de hierro (Fe) ni de peróxido de hidrógeno (H₂O₂), ya que con estos ensayos se estudia la posibilidad de la fotodegradación de los contaminantes sin necesidad de añadir reactivos químicos.

Se realiza el mismo procedimiento descrito anteriormente. En primer lugar se modifica el pH. Una vez modificado, se toma una primera muestra (tiempo inicial) que consiste en pipetear en un frasco 2 ml de la muestra sin haberla sometido a la radiación del simulador solar. Las demás muestras se toman en los tiempos: 0, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90, 120, 180 minutos y la mezcla sí estará sometida a la radiación. Cada muestra consiste en 1 ml de muestra y 1 ml de metanol, ambos se introducen en un frasco y se tapa.

Una vez finalizado el experimento la lámpara se apaga y el simulador solar también. La muestra sobrante se vuelve a someter al pH-metro para controlar si ha habido variaciones, mientras que las muestras de los frascos se filtran con un filtro PTFE para evitar posibles residuos. Mediante el equipo UHPLC obtendremos el área de cada contaminante y a su vez con las rectas de calibrado, la concentración.

4.4. Planta piloto

Para llevar a cabo el experimento en la planta industrial, en primer lugar se procede a la preparación de la mezcla de contaminantes. Se utilizan 5 litros y la concentración tiene que ser de 1 mg/l. Para ello se realiza el mismo procedimiento explicado anteriormente.

Mediante el equipo UHPLC se obtienen los valores de área;

Contaminantes	Área
TBT	68780.35
DCF	61481.79
CVF	34013.39
PCP	342818.32

Tabla 11: Valor de las áreas de los contaminantes obtenidos en la mezcla de planta piloto

Estos valores junto con las rectas de calibrado permiten obtener la concentración de cada compuesto en la disolución;

4. Procedimiento experimental

Contaminantes	Concentración
TBT	$Recta\ calibrado: Y = 133624X + 541.05$ $68780.35 = 133624X + 541.05$ $X = 0.51$
DCF	$Recta\ calibrado: Y = 101861X - 8878.4$ $61481.79 = 101861X + 8878.4$ $X = 0.69$
CVF	$Recta\ calibrado: Y = 92349X - 2515$ $34013.39 = 92349X + 2515$ $X = 0.40$
PCP	$Recta\ calibrado: Y = 381604X + 36243$ $342818.32 = 381604X + 36243$ $X = 0.80$

Tabla 12: Valores de concentración de los contaminantes obtenidos en la mezcla de planta piloto

Los valores obtenidos no son exactos a 1 mg/l pero se dan por válidos. Estas variaciones pueden deberse a un error experimental.

A continuación se añade el hierro: 4 mg/l. Como se trata de 5 litros se realizan los cálculos necesarios para saber qué cantidad es necesaria pesar;

4. Procedimiento experimental

Cantidad de Fe deseada	Cantidad de sal de hierro a pesar
4 mg/l	<p>PM (sal) = 278.02 g/mol PM (Fe) = 55.85 g/mol</p> $\frac{PM(Fe)}{PM(sal)} = \frac{55.845g/mol}{278.02g/mol} = 0.2$ $\frac{4\text{ mg/l}}{0.2} = 20 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$ <p>20 mg – 1l X – 5l } X=100 mg = 0.1 g</p>

Tabla 13: Cálculo de la cantidad de sal de hierro a pesar para planta piloto

Finalmente se modifica el pH, ajustándolo a 2.8.

En este experimento también se va a medir el TOC (carbono orgánico total), el hierro y el peróxido de hidrógeno. Para la medición del TOC se preparan cinco frascos a los cuales se debe añadir una cantidad pequeña de sulfito. Para la del hierro se preparan cinco frascos que contengan 1 ml de ortofenantrolina, 1 ml de tampón acetato y una pequeña cantidad de ácido ascórbico (C₆H₈O₆). Mientras que para la medición del peróxido de hidrógeno se preparan cuatro frascos con 1030 µl de metavanadato de amonio (NH₄VO₃), 3.97 ml de agua MiliQ.

Para llevar a cabo el experimento; en primer lugar se limpia la planta industrial con agua destilada, y a continuación se añade la muestra de contaminantes, se toma la muestra inicial (t₀) y se añade la cantidad de peróxido, 150 µl. Se pone en marcha el cronómetro. Los tiempos a los cuales se va a tomar 1 ml de muestra son: 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5, 8, 10, 15, 30 y 60 minutos. Los tiempos a los cuales se toma muestra para medir el TOC y el peróxido de hidrógeno son: 0, 5, 15, 30 y 60. Y para medir el hierro: 5, 15, 30 y 60 minutos. Para el TOC se toman 10 ml de muestra, para el hierro 4 ml y para el peróxido de hidrógeno 5 ml.

Una vez finalizado el proceso, la planta se limpia de nuevo con agua destilada.

4. Procedimiento experimental

4.5. Respirometría

El objetivo de este ensayo es tratar de analizar de forma rápida si los compuestos contaminantes pueden provocar en los fangos algún tipo de toxicidad. Para ello, se realiza un ensayo tipo R. Consiste en añadir un volumen inicial de fango de 700 ml y 1,925 gramos de acetato sódico (un compuesto muy biodegradable) (1/2 g acetato / g VSS). Una vez alcanzada la tasa de respiración máxima de los microorganismos presentes en el fango: RsMax y estabilizado el proceso se va adicionando progresivamente dosis de la muestra tóxica.

Se van a realizar tres experimentos partiendo de 130 ml de muestra inicial, 130 ml de muestra final y 130 ml de blanco. La muestra inicial es aquella que se ha preparado para llevar a cabo los experimentos, la muestra final es la sobrante al finalizar la planta industrial y el blanco es agua destilada. Se modifica el pH de ambas alrededor de 6.5 – 7.5 ya que es el ideal para que no afecte a los fangos.

5. RESULTADOS

RESULTADOS

5. Resultados

A continuación se detallan y discuten los principales resultados obtenidos durante el proceso experimental.

Mediante el área y la concentración inicial obtenidas en cada experimento, se ha calculado la concentración de la manera siguiente;

$$C = \frac{\text{área} \cdot C_0}{\text{área}_{\text{inicial}}}$$

Cabe destacar, que el valor obtenido de concentración, C , será proporcional al área del pico cromatográfico. Es por ello que en las tablas mostradas a continuación aparecerá como área.

A partir del área o de la concentración, C , se calcula la relación $\frac{C}{C_0}$. Y se representa frente al tiempo. En las gráficas se puede observar la evolución de degradación de cada compuesto. Se realiza el mismo procedimiento para cada uno de los experimentos, para ambas fotólisis y para la planta piloto.

También se calcula la constante cinética de degradación. “Las reacciones de degradación de los contaminantes en las aguas pueden seguir cinéticas de diferentes órdenes, pero, normalmente, se describen como reacciones de primer orden. Es por ello, que la representación gráfica del logaritmo de las concentraciones en función del tiempo da una recta y su pendiente se relaciona con la constante de degradación, k ”. [14]

$$r = \frac{-dC}{dt} = k \cdot C \quad \rightarrow \quad \frac{dC}{C} = k \cdot dt \quad \rightarrow \quad \ln \frac{C}{C_0} = k \cdot t + C'$$

Los resultados que se obtienen de los experimentos se someten a una comparación entre los diferentes parámetros que afectan al proceso; H_2O_2 , Fe y pH. También se comparan ambas fotólisis realizadas. Y se crea una tabla resumen con las características menos favorables para el proceso.

A partir de los resultados obtenidos en la planta piloto, se analiza el TOC (Carbono Orgánico Total), el hierro, y la cantidad de peróxido de hidrógeno.

Por último, se analiza la toxicidad de las diferentes mezclas mediante fangos activos.

5. Resultados

5.1. Experimentos

A continuación van a exponerse las condiciones iniciales de operación, las tablas de resultados y las representaciones y análisis de los resultados obtenidos en cada uno de los experimentos realizados.

5.1.1. Experimento 1

5.1.1.1. Condiciones iniciales del experimento 1

Condiciones iniciales			
Radiación	[Fe]	H ₂ O ₂	pH
Luz solar	4 mg/l	12,5 µl	2,8

Tabla 14: Condiciones iniciales del experimento 1

5.1.1.2. Tabla de resultados del experimento 1

	TBT	DCF	CVF	PCP
Tiempo (min)	Área			
0	56888,77	67165,22	42148,71	187567,35
0,5	22522,36	27001,58	12178,8	122991,16
1	3984,1	18255,52	11428,43	91011,84
1,5	0	14902,82	10678,06	63987,57
2	0	12830,62	9191,91	61052,15
3	0	11858,22	6476,5	52845,81
4	0	8685,78	0	46083,71
5	0	7858,19	0	42350,27
8	0	0	0	35015,61
10	0	0	0	34900,91
15	0	0	0	20433,49
20	0	0	0	0
30	0	0	0	0
40	0	0	0	0
50	0	0	0	0
60	0	0	0	0

Tabla 15: Área que presentan los contaminantes frente al tiempo en el experimento 1

5. Resultados

	TBT	DCF	CVF	PCP
Tiempo (min)	C / C0			
0	1	1	1	1
0,5	0,3959017	0,4020173	0,288948	0,655717
1	0,0700332	0,2718002	0,271145	0,485222
1,5	0	0,221883	0,253343	0,341145
2	0	0,1910307	0,218083	0,325495
3	0	0,176553	0,153658	0,281743
4	0	0,1293196	0	0,245692
5	0	0,1169979	0	0,225787
8	0	0	0	0,186683
10	0	0	0	0,186071
15	0	0	0	0,108939
20	0	0	0	0
30	0	0	0	0
40	0	0	0	0
50	0	0	0	0
60	0	0	0	0

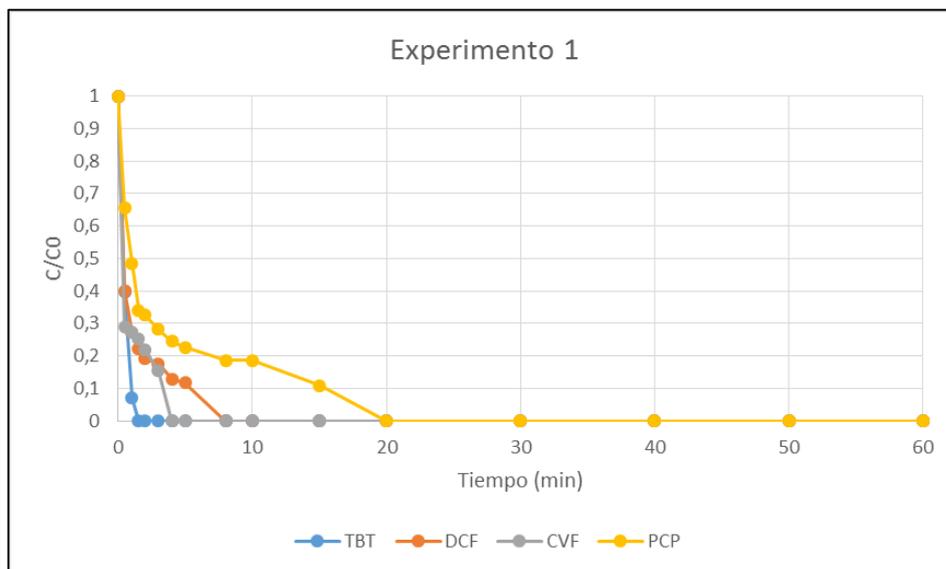
Tabla 16: Relación entre la concentración a tiempo n y la concentración inicial del experimento 1

	TBT	DCF	CVF	PCP
Tiempo (min)	Ln(C/C0)			
0	0	0	0	0
0,5	0,926589	0,9112602	1,2415073	0,4220255
1	2,658787	1,3026881	1,3051	0,7231484
1,5	-	1,5056051	1,3730129	1,0754491
2	-	1,6553211	1,5228803	1,1224096
3	-	1,7341343	-	1,2667596
4	-	2,0454683	-	1,4036785
5	-	2,1455993	-	1,4881632
8	-	-	-	1,678344
10	-	-	-	1,6816251
15	-	-	-	2,2169628
20	-	-	-	-
30	-	-	-	-
40	-	-	-	-
50	-	-	-	-
60	-	-	-	-

Tabla 17: Valores del logaritmo de las concentraciones del experimento 1

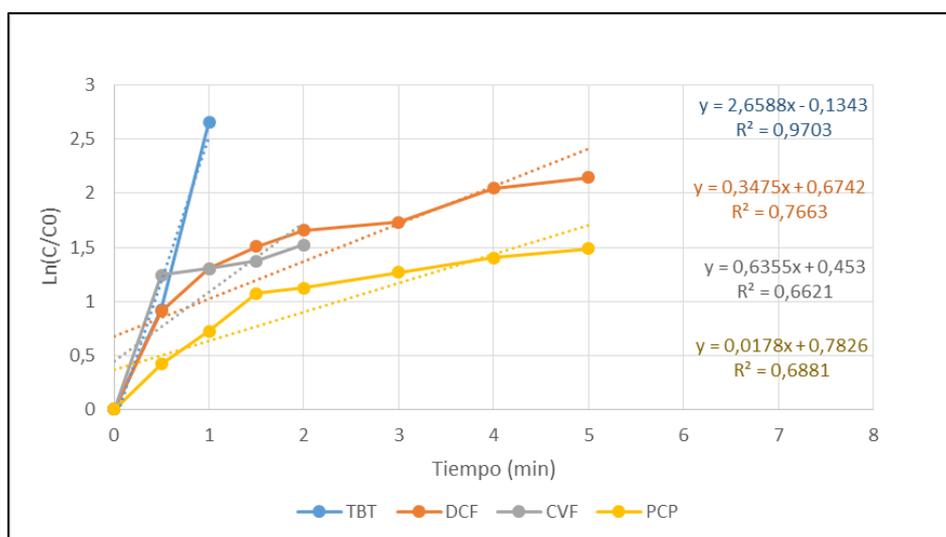
5. Resultados

5.1.1.3. Representación y análisis de los resultados del experimento 1



Gráfica 1: Representación de la relación entre la concentración a tiempo n y la concentración inicial respecto al tiempo para el experimento 1. Luz Solar, PH=2.8, [Fe]=4mg/l, H₂O₂=12.5µl.

Con una concentración de 1 mg/l de contaminantes, un pH ácido de 2.8, una concentración de hierro de 4 mg/l y 12.5 µl de peróxido de hidrógeno, se puede observar que el compuesto que menor tiempo tarda en degradarse es la terbutrina (TBT), seguida del clorfenvinfos (CVF), mientras que el pentaclorofenol (PCP) es que el mayor dificultad presenta para conseguir su eliminación total, ya que tarda 20 minutos de tiempo.



Gráfica 2: Representación del logaritmo de las concentraciones frente al tiempo para el experimento 1. Luz solar, PH=2.8, [Fe]=4mg/l, H₂O₂=12.5µl.

5. Resultados

En esas gráficas se aprecia claramente que el H_2O_2 se ha agotado al minuto y medio de reacción por lo que la constante real sería mayor, esto es, la recta que va desde 0 hasta el punto de 1,5 minutos. No obstante la repetición de los experimentos se escapa al trabajo asociado a un TFG por lo que se tomarán por válidos esos valores pese a ser consciente de que en realidad serían mayores.

Constante cinética de degradación			
TBT	DCF	CVF	PCP
2,6588	0,3475	0,6355	0,0178

Tabla 18: Valores de la constante cinética de degradación de cada contaminante para el experimento 1

A partir de la regresión lineal se han obtenido los valores de las constantes cinéticas de degradación de cada compuesto. Con estos valores, se puede afirmar que efectivamente como se podía observar en la gráfica anterior (C/C_0), la terbutrina se degrada con una mayor rapidez ya que presenta la constante cinética más elevada, seguida del clorfenvinfos (CVF). Mientras que el pentaclorofenol (PCP) al presentar una mayor dificultad, su constante cinética es la de menor valor.

5.1.2. Experimento 2

5.1.2.1. Condiciones iniciales del experimento 2

Condiciones iniciales			
Radiación	[Fe]	H_2O_2	pH
Luz solar	3 mg/l	12,5 μ l	2,8

Tabla 19: Condiciones iniciales del experimento 2

5. Resultados

5.1.2.2. Tabla de resultados del experimento 2

	TBT	DCF	CVF	PCP
Tiempo (min)	Área			
0	60817,07	90095,08	22188,56	194700,14
0,5	39788,84	55507,17	16412,86	126311,65
1	20517,97	31971,87	12145,205	113055,12
1,5	19290,275	32534,37	7877,55	96306,94
2	18062,58	24138,6	0	94461,06
3	10365,36	23403,78	0	84634,13
5	0	20241,66	0	65904,38
8	0	17402,59	0	57876,85
15	0	12370,68	0	0
20	0	8317,27	0	0
30	0	0	0	0
40	0	0	0	0
50	0	0	0	0
60	0	0	0	0

Tabla 20: Área que presentan los contaminantes frente al tiempo en el experimento 2

	TBT	DCF	CVF	PCP
Tiempo (min)	C / C0			
0	1	1	1	1
0,5	0,65423803	0,61609546	0,7396992	0,64874966
1	0,33737189	0,36111151	0,54736337	0,58066276
1,5	0,31718521	0,3548681	0,35502755	0,49464238
2	0,29699852	0,26792362	0	0,48516175
3	0,17043504	0,25976757	0	0,43468962
5	0	0,22466998	0	0,33849169
8	0	0,19315805	0	0,29726147
15	0	0,13730694	0	0
20	0	0,09231658	0	0
30	0	0	0	0
40	0	0	0	0
50	0	0	0	0
60	0	0	0	0

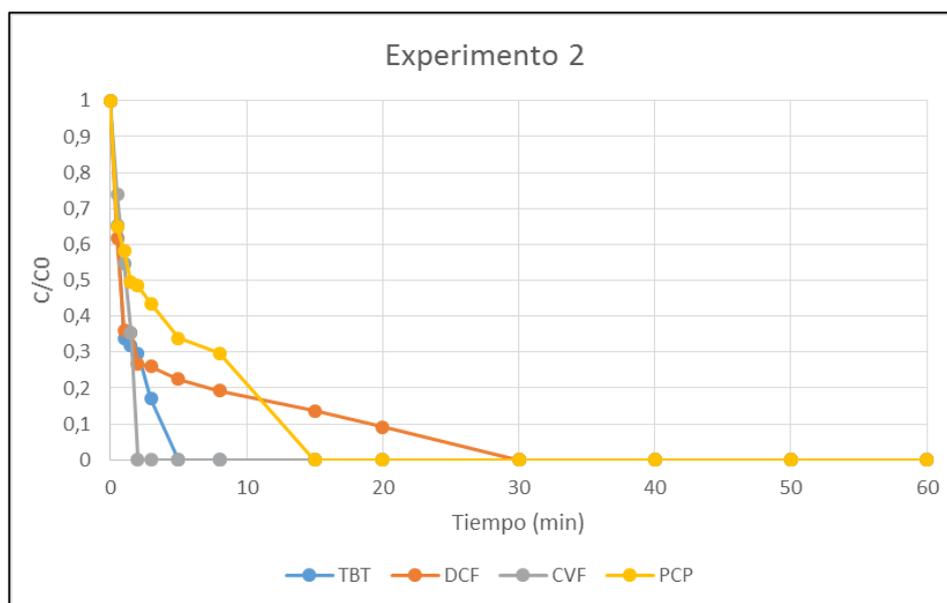
Tabla 21: Relación entre la concentración a tiempo n y la concentración inicial del experimento 2

5. Resultados

	TBT	DCF	CVF	PCP
Tiempo (min)	Ln(C/C0)			
0	0	0	0	0
0,5	0,42428404	0,48435336	0,30151167	0,43270837
1	1,08656942	1,01856849	0,6026424	0,54358514
1,5	1,14826942	1,0360091	1,0355599	0,70392025
2	1,21402811	1,31705334	-	0,72327295
3	1,76940103	1,34796801	-	0,83312302
5	-	1,4931227	-	1,08325573
8	-	1,64424651	-	1,21314315
15	-	1,9855364	-	-
20	-	2,38253148	-	-
30	-	-	-	-
40	-	-	-	-
50	-	-	-	-
60	-	-	-	-

Tabla 22: Valores del logaritmo de las concentraciones del experimento 2

5.1.2.3. Representación y análisis de los resultados del experimento 2



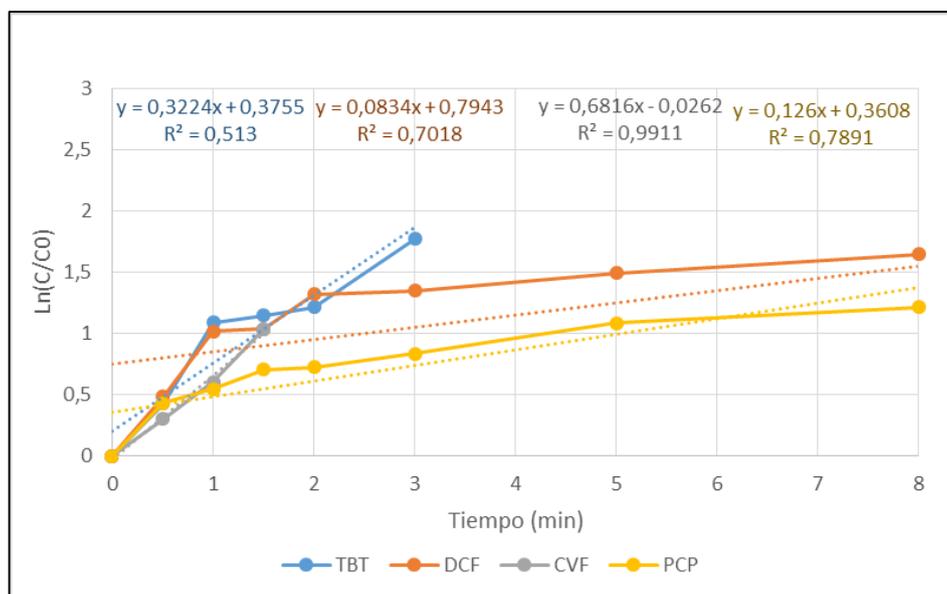
Gráfica 3: Representación de la relación entre la concentración a tiempo n y la concentración inicial respecto al tiempo para el experimento 2. Luz solar, PH=2.8, [Fe]=3mg/l, H₂O₂=12.5 μ l.

El experimento 2 es similar al experimento 1, únicamente varía la concentración de hierro a 3 mg/l. Todas las demás condiciones iniciales se mantienen igual.

Con esta variación se puede observar que con menor cantidad de hierro, todos los contaminantes también consiguen degradarse antes de los 90 minutos, aunque se puede

5. Resultados

observar que tanto la TBT como el DCF tardan más tiempo en degradarse en comparación con el experimento 1. Esto se debe a que al existir una menor cantidad de sales de hierro (Fe^{2+}) mayor es el tiempo en que los compuestos consiguen oxidarse (ya que la formación de radicales hidroxilo es menor).



Gráfica 4: Representación del logaritmo de las concentraciones frente al tiempo para el experimento 2. Luz solar, PH=2.8, $[\text{Fe}] = 3\text{mg/l}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 12.5\mu\text{l}$.

De nuevo se aprecia el efecto de frenado de las reacciones a $t = 1,5$ min. La constante real con mayor cantidad de peróxido sería más alta (pasar por 0 y hasta 3 minutos). Consideramos no obstante este valor para comparar con el resto de experimentos en diferentes condiciones experimentales.

Constante cinética de degradación			
TBT	DCF	CVF	PCP
0,3224	0,0834	0,6816	0,126

Tabla 23: Valores de la constante cinética de degradación de cada contaminante para el experimento 2

Con el cálculo de la constante cinética, se puede afirmar que el CVF es el compuesto que se elimina con mayor rapidez ya que su constante cinética es la más elevada, seguido de la TBT, al contrario ocurre con el DCF ya que en este caso ha sido el que mayor dificultad ha presentado, ya que su degradación total se ha producido pasados los 30 minutos.

5. Resultados

5.1.3. Experimento 3

5.1.3.1. Condiciones iniciales del experimento 3

Condiciones iniciales			
Radiación	[Fe]	H ₂ O ₂	pH
Luz solar	4 mg/l	6,25 µl	2,8

Tabla 24: Condiciones iniciales del experimento 3

5.1.3.2. Tabla de resultados del experimento 3

	TBT	DCF	CVF	PCP
Tiempo (min)	Área			
0	61961,79	69548,09	22548,54	188606,96
0,5	26193,04	32467,72	12131,23	114687,92
1	21793,05	31622,22	10456,37	105727,76
1,5	21129,235	24623,43	8958,57	94892,04
2	20465,42	21198,68	7862,66	82460,06
3	7862,78	20360,21	0	70839,66
5	0	0	0	54478,78
8	0	0	0	39646,33
10	0	0	0	42105,95
15	0	0	0	30134,59
20	0	0	0	15639,39
30	0	0	0	18648,28
40	0	0	0	17747,15
50	0	0	0	10402,1
60	0	0	0	0

Tabla 25: Área que presentan los contaminantes frente al tiempo en el experimento 3

5. Resultados

	TBT	DCF	CVF	PCP
Tiempo (min)	C/C0			
0	1	1	1	1
0,5	0,42272891	0,46683841	0,53800512	0,60807894
1	0,35171757	0,45468136	0,46372714	0,56057189
1,5	0,34100427	0,35404898	0,39730155	0,50312056
2	0,33029097	0,30480607	0,34869929	0,43720582
3	0,12689724	0,2927501	0	0,37559409
5	0	0	0	0,2888482
8	0	0	0	0,21020608
10	0	0	0	0,22324706
15	0	0	0	0,15977454
20	0	0	0	0,08292053
30	0	0	0	0,09887376
40	0	0	0	0,09409594
50	0	0	0	0,05515226
60	0	0	0	0

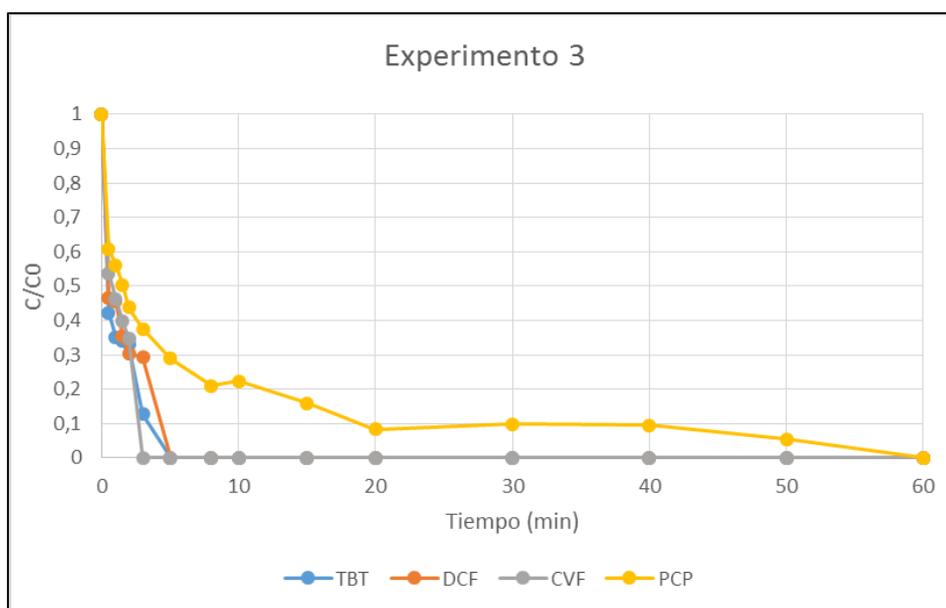
Tabla 26: Relación entre la concentración a tiempo n y la concentración inicial del experimento 3

	TBT	DCF	CVF	PCP
Tiempo (min)	Ln(C/C0)			
0	0	0	0	0
0,5	0,86102418	0,76177209	0,6198872	0,49745057
1	1,04492679	0,78815842	0,76845896	0,57879778
1,5	1,07586028	1,03832003	0,9230597	0,68692545
2	1,10778127	1,18807954	1,05354535	0,82735122
3	2,06437767	1,22843595	-	0,97924626
5	-	-	-	1,241854
8	-	-	-	1,55966689
10	-	-	-	1,49947621
15	-	-	-	1,83399159
20	-	-	-	2,48987254
30	-	-	-	2,31391136
40	-	-	-	2,36344033
50	-	-	-	2,89765756
60	-	-	-	-

Tabla 27: Valores del logaritmo de las concentraciones del experimento 3

5. Resultados

5.1.3.3. Representación y análisis de los resultados del experimento 3

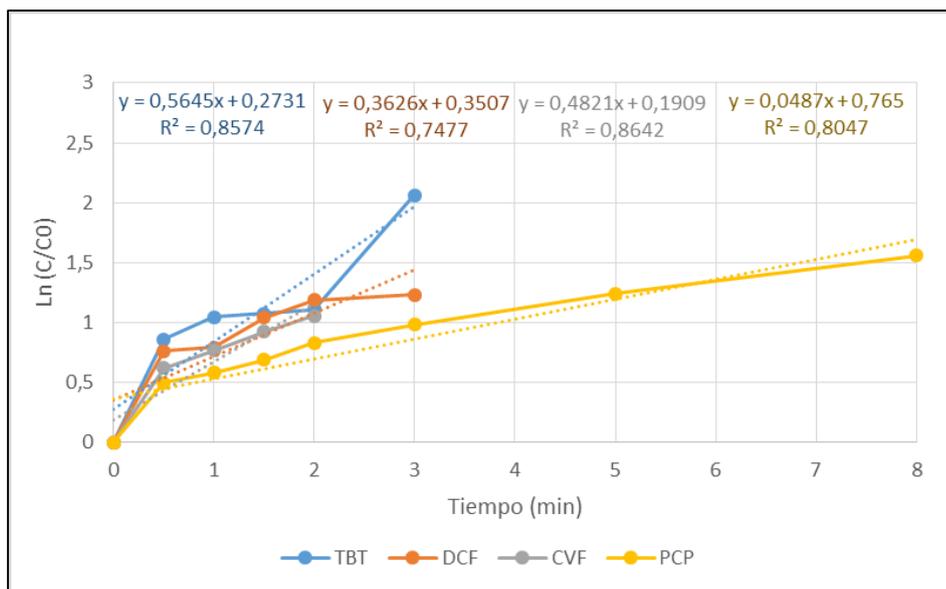


Gráfica 5: Representación de la relación entre la concentración a tiempo n y la concentración inicial respecto al tiempo para el experimento 3. Luz solar, $\text{PH}=2,8$, $[\text{Fe}]=4\text{mg/l}$, $\text{H}_2\text{O}_2=6,25\mu\text{l}$.

El experimento 3 es similar al experimento 1, la única variación es la cantidad de peróxido de hidrógeno, se añade la mitad del valor estequiométrico; $6,25\mu\text{l}$.

Se puede observar que todos los contaminantes presentan una degradación total antes de los 90 minutos. Siendo la TBT el compuesto que menor tiempo tarda en degradarse por completo y siendo el PCP el que mayor dificultad presenta.

5. Resultados



Gráfica 6: Representación del logaritmo de las concentraciones frente al tiempo para el experimento 3. Luz solar, PH=2.8, [Fe]=4mg/l, H₂O₂=6.25µl.

Constante cinética de degradación			
TBT	DCF	CVF	PCP
0,5645	0,3626	0,4821	0,0487

Tabla 28: Valores de la constante cinética de degradación de cada contaminante para el experimento 3

Calculada la constante cinética se puede afirmar que el mayor valor lo presenta la TBT y a continuación el CVF, mientras que el menor valor es el del PCP, por lo tanto su eliminación es la más lenta de todos los contaminantes.

5. Resultados

5.1.4. Experimento 4

5.1.4.1. Condiciones iniciales del experimento 4

Condiciones iniciales			
Radiación	[Fe]	H ₂ O ₂	pH
Luz solar	4 mg/l	12,5 µl	5

Tabla 29: Condiciones iniciales del experimento 4

5.1.4.2. Tabla de resultados del experimento 4

	TBT	DCF	CVF	PCP
Tiempo (min)	Área			
0	72766,8	58479,5	87580,6	216944,49
0,5	48488,97	33586,16	54488,09	168122,25
1	36031,07	22953,09	48899,99	150727,74
1,5	35237,57	21280,67	43583,29	142001,78
2	35804,31	23572,55	42524,73	136227,77
3	29554,43	22710,4	42094,59	130621,68
4	23162,12	22627,36	42074,46	120166,01
5	21808,82	20177,75	40506,13	119679,88
8	17723,09	19934,39	39862,83	113089,59
10	16900,18	18511,475	37003,32	114833,76
15	10743,99	17088,56	36264,57	107082,71
20	11273,41	14061,3	33601,66	105053,71
30	0	0	33884,555	98890,92
45	0	0	34167,45	72518,5
60	0	0	21456,65	63031,21

Tabla 30: Área que presentan los contaminantes frente al tiempo en el experimento 4

5. Resultados

	TBT	DCF	CVF	PCP
Tiempo (min)	C / C0			
0	1	1	1	1
0,5	0,66636117	0,57432365	0,62214794	0,77495515
1	0,49515809	0,39249805	0,55834272	0,69477561
1,5	0,4842534	0,36389966	0,49763635	0,65455352
2	0,49204184	0,40309083	0,48554965	0,62793837
3	0,40615267	0,38834805	0,48063829	0,60209725
4	0,31830615	0,38692807	0,48040845	0,55390211
5	0,29970838	0,34503971	0,46250117	0,55166613
8	0,24356011	0,34087826	0,45515594	0,52128353
10	0,23225125	0,3165464	0,4225059	0,52932324
15	0,14764961	0,29221454	0,41407081	0,49359497
20	0,15492519	0,24044836	0,38366556	0,48424235
30	0	0	0,38689567	0,45583513
45	0	0	0,39012578	0,33427214
60	0	0	0,24499318	0,29054073

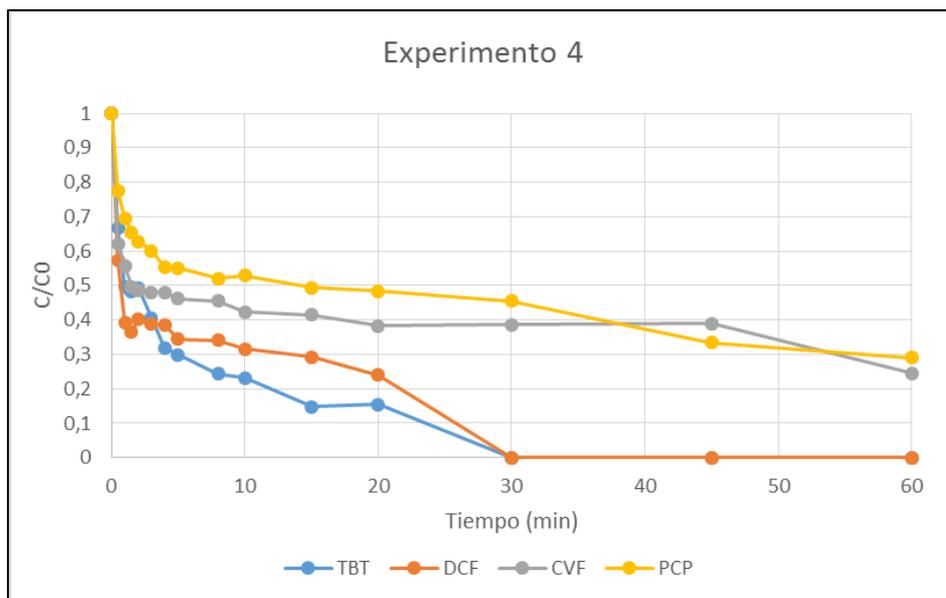
Tabla 31: Relación entre la concentración a tiempo n y la concentración inicial del experimento 4

	TBT	DCF	CVF	PCP
Tiempo (min)	Ln(C/C0)			
0	0	0	0	0
0,5	0,40592346	0,55456219	0,47457737	0,25495012
1	0,70287819	0,9352237	0,58278232	0,36416635
1,5	0,72514696	1,01087712	0,69788569	0,42380192
2	0,70919153	0,90859337	0,72247372	0,46531325
3	0,90102616	0,9458533	0,73264028	0,50733631
4	1,14474162	0,94951647	0,73311861	0,59076731
5	1,20494533	1,06409575	0,77110619	0,594821
8	1,4123915	1,07622988	0,7871152	0,65146118
10	1,45993553	1,15028546	0,86155187	0,636156
15	1,91291328	1,23026703	0,88171828	0,70603999
20	1,86481295	1,42524992	0,95798404	0,72516977
30	-	-	0,94960021	0,78562409
45	-	-	0,94128608	1,09579981
60	-	-	1,40652489	1,23601151

Tabla 32: Valores del logaritmo de las concentraciones del experimento 4

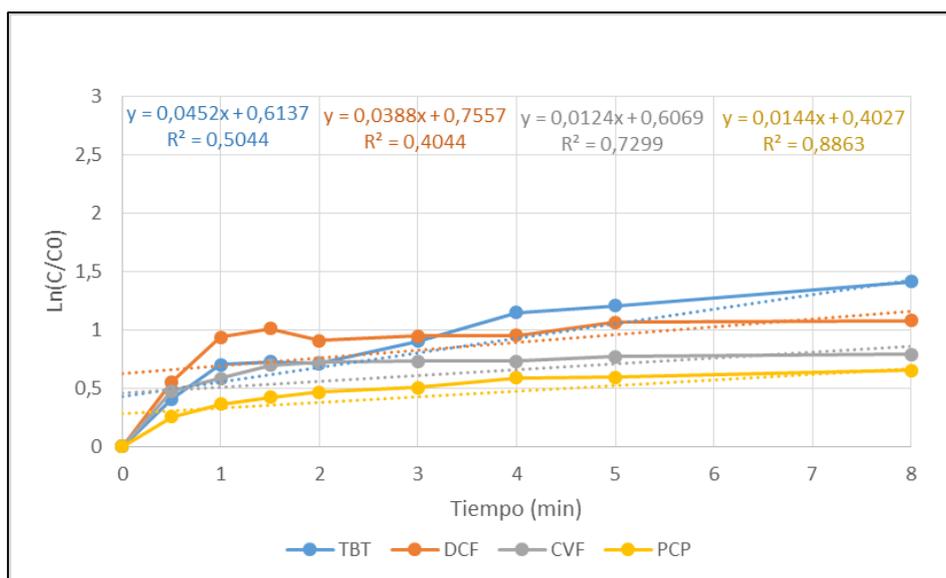
5. Resultados

5.1.4.3. Representación y análisis de los resultados del experimento 4



Gráfica 7: Representación de la relación entre la concentración a tiempo n y la concentración inicial respecto al tiempo para el experimento 4. Luz solar, PH=5, $[Fe]=4\text{mg/l}$, $\text{H}_2\text{O}_2=12.5\mu\text{l}$.

En este experimento se ha producido una variación en el valor de pH; 5. Este pH no es el ideal y por lo tanto como se puede observar en la gráfica, dos de los contaminantes no llegan a la degradación total pasados los 90 minutos de tiempo. Ellos son el CVF y el PCP. La TBT y el DCF sí que se eliminan totalmente a tiempo 30 minutos aunque han mostrado mayor dificultad que en los otros experimentos.



Gráfica 8: Representación del logaritmo de las concentraciones frente al tiempo para el experimento 4. Luz solar, PH=5, $[Fe]=4\text{mg/l}$, $\text{H}_2\text{O}_2=12.5\mu\text{l}$.

5. Resultados

Constante cinética de degradación			
TBT	DCF	CVF	PCP
0,0452	0,0388	0,0124	0,0144

Tabla 33: Valores de la constante cinética de degradación de cada contaminante para el experimento 4

En este caso, las constantes cinéticas presentan valores mucho más pequeños debido a la dificultad que los contaminantes presentan en el proceso de degradación.

Se puede afirmar que el pH 5 no es una condición inicial ideal y por ello no es favorable para el proceso. Esto se debe a que las sales de hierro (Fe^{2+}) a un pH neutro ($\text{pH} > 5$) tienden a precipitar y dejan de actuar como catalizador en la reacción, esto provoca que la degradación de los compuestos sea más lenta o incluso que no pueda llevarse a cabo.

5.1.5. Experimento 5

5.1.5.1. Condiciones iniciales del experimento 5

Condiciones iniciales			
Radiación	[Fe]	H_2O_2	pH
Oscuridad	4 mg/l	12,5 μl	2,8

Tabla 34: Condiciones iniciales del experimento 5

5. Resultados

5.1.5.2. Tabla de resultados del experimento 5

	TBT	DCF	CVF	PCP
Tiempo (min)	Área			
0	50292,37	63398,94	29791,36	170154,18
1	8326,45	13537,86	6090,85	71085,72
2	0	12823,44	4473,01	50716,84
3	0	12185,86	0	45341,16
4	0	12043,7	0	44861,95
5	0	6984,79	0	44413,51
10	0	0	0	43296,73
15	0	0	0	30993,26
20	0	0	0	29877,37
30	0	0	0	29248,7
45	0	0	0	22411,49
60	0	0	0	21025,96

Tabla 35: Área que presentan los contaminantes frente al tiempo en el experimento 5

	TBT	DCF	CVF	PCP
Tiempo (min)	C/C0			
0	1	1	1	1
1	0,1655609	0,21353448	0,20445022	0,4177724
2	0	0,20226584	0,15014454	0,29806403
3	0	0,19220921	0	0,26647103
4	0	0,1899669	0	0,2636547
5	0	0,11017203	0	0,26101921
10	0	0	0	0,25445587
15	0	0	0	0,1821481
20	0	0	0	0,17558999
30	0	0	0	0,17189528
45	0	0	0	0,13171284
60	0	0	0	0,12357005

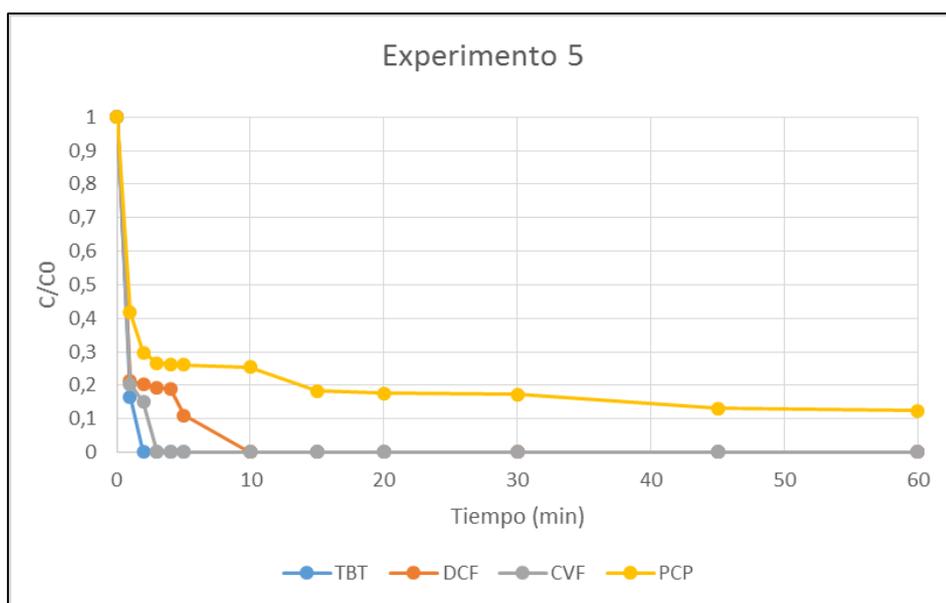
Tabla 36: Relación entre la concentración a tiempo n y la concentración inicial del experimento 5

5. Resultados

	TBT	DCF	CVF	PCP
Tiempo (min)	Ln(C/C0)			
0	0	0	0	0
1	1,79841618	1,54395694	1,58743077	0,87281849
2	-	1,5981724	1,89615686	1,21044696
3	-	1,64917088	-	1,32248974
4	-	1,66090544	-	1,33311497
5	-	2,20571221	-	1,34316126
10	-	-	-	1,36862785
15	-	-	-	1,70293521
20	-	-	-	1,73960363
30	-	-	-	1,76086984
45	-	-	-	2,02713119
60	-	-	-	2,0909471

Tabla 37: Valores del logaritmo de las concentraciones del experimento 5

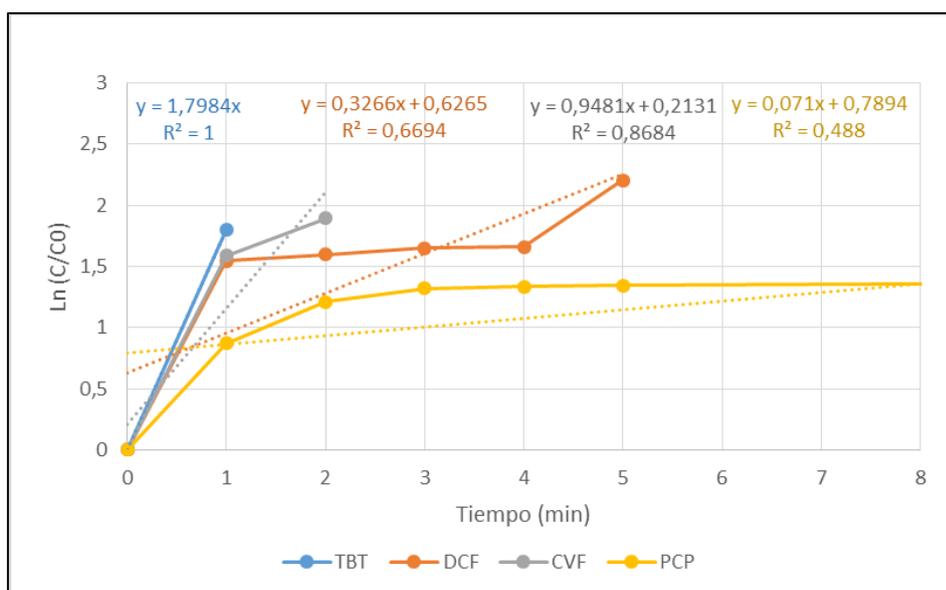
5.1.5.3. Representación y análisis de los resultados del experimento 5



Gráfica 9: Representación de la relación entre la concentración a tiempo n y la concentración inicial respecto al tiempo para el experimento 5. Oscuridad, $PH=2.8$, $[Fe]=4mg/l$, $H_2O_2=12.5\mu l$.

El experimento 5 mantiene las condiciones iniciales de pH 2.8, concentración de hierro de 4 mg/l y la cantidad de peróxido de 12.5 μl , únicamente se varía el tipo de radiación a oscuridad. Se observa que la TBT, el DCF y el CVF sí que consiguen eliminarse totalmente, mientras que el PCP necesitaría más de 90 minutos para degradarse por completo.

5. Resultados



Gráfica 10: Representación del logaritmo de las concentraciones frente al tiempo para el experimento 5. Oscuridad, PH=2.8, [Fe]=4mg/l, H₂O₂=12.5μl.

Constante cinética de degradación			
TBT	DCF	CVF	PCP
1,7984	0,3266	0,9481	0,071

Tabla 38: Valores de la constante cinética de degradación de cada contaminante para el experimento 5

A partir de los valores de la constante cinética, se afirma que la TBT es el compuesto con mayor velocidad de degradación, seguida del CVF. Al contrario ocurre con el PCP, ya que al no conseguir la eliminación total, presenta una constante cinética con un valor muy pequeño.

5.1.6. Experimento 6

5.1.6.1. Condiciones iniciales del experimento 6

Condiciones iniciales			
Radiación	[Fe]	H ₂ O ₂	pH
Oscuridad	4 mg/l	12,5 μl	5

Tabla 39: Condiciones iniciales del experimento 6

5. Resultados

5.1.6.2. Tabla de resultados del experimento 6

	TBT	DCF	CVF	PCP
Tiempo (min)	Área			
0	56685,62	54101,83	74903,37	210388,05
0,5	35257,87	29358,89	26433,57	122966,24
1	30354,27	27762,92	25364,33	109718,41
1,5	24147,49	27593,135	25558,59	106973,08
2	20770,43	26166,95	25356,05	100062,24
4	16172,815	25827,38	24158,157	102423,07
5	11575,2	20146,65	22385,92	102212,36
8	10573,92	14126,35	22257,81	102001,65
10	0	0	23873,05	96799,39
15	0	0	20816,99	90740,49
20	0	0	20479,11	91558,14
30	0	0	18869,09	89453,01
45	0	0	18801,52	77415,29
60	0	0	17814,74	70816,4

Tabla 40: Área que presentan los contaminantes frente al tiempo en el experimento 6

	TBT	DCF	CVF	PCP
Tiempo (min)	C/C0			
0	1	1	1	1
0,5	0,62198967	0,54265983	0,35290228	0,5844735
1	0,53548448	0,51316046	0,33862735	0,52150495
1,5	0,4259897	0,51002221	0,34122083	0,50845606
2	0,36641445	0,48366109	0,33851681	0,475608
4	0,28530719	0,47738459	0,3225243	0,48682931
5	0,20419994	0,37238389	0,29886399	0,48582778
8	0,1865362	0,26110669	0,29715365	0,48482625
10	0	0	0,31871797	0,46009928
15	0	0	0,27791794	0,43130059
20	0	0	0,27340706	0,43518698
30	0	0	0,25191243	0,42518104
45	0	0	0,25101034	0,36796429
60	0	0	0,23783629	0,33659897

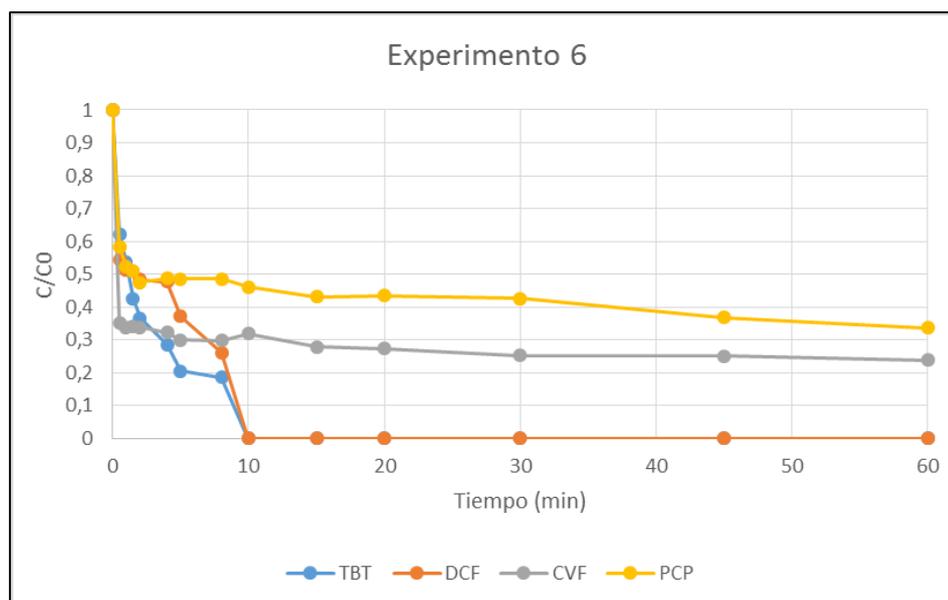
Tabla 41: Relación entre la concentración a tiempo n y la concentración inicial del experimento 6

5. Resultados

	TBT	DCF	CVF	PCP
Tiempo (min)	Ln(C/C0)			
0	0	0	0	0
0,5	0,4748318	0,61127262	1,04156409	0,53704384
1	0,62458336	0,66716669	1,08285503	0,65103651
1,5	0,85334012	0,673301	1,07522542	0,67637647
2	1,00399022	0,72637085	1,08318152	0,74316129
4	1,25418882	0,73943284	1,1315768	0,7198417
5	1,58865568	0,98782999	1,20776669	0,72190107
8	1,67912997	1,34282616	1,21350592	0,72396469
10	-	-	1,14344868	0,77631299
15	-	-	1,2804294	0,84095001
20	-	-	1,29679354	0,8319795
30	-	-	1,37867375	0,85524022
45	-	-	1,38226117	0,99976938
60	-	-	1,43617268	1,08886307

Tabla 42: Valores del logaritmo de las concentraciones del experimento 6

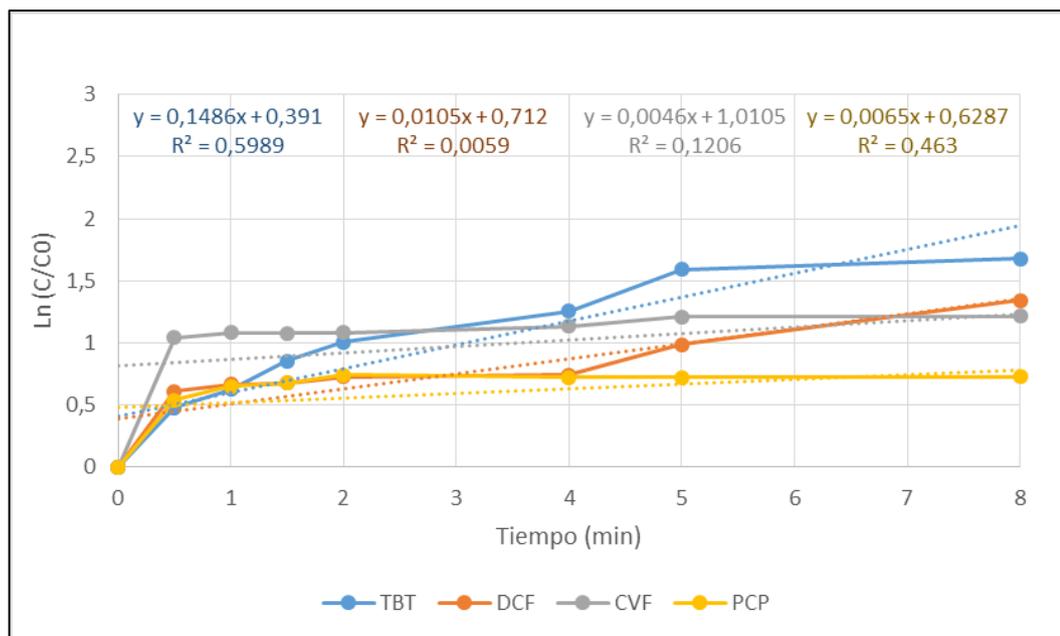
5.1.6.3. Representación y análisis de los resultados del experimento 6



Gráfica 11: Representación de la relación entre la concentración a tiempo n y la concentración inicial respecto al tiempo para el experimento 6. Oscuridad, PH=5, [Fe]=4mg/l, H₂O₂=12.5μl.

En el experimento 6, se produce una modificación en la radiación, como en el experimento 5, se trata en oscuridad y también se modifica a pH 5. Las condiciones no son ideales, por lo tanto se puede observar como los contaminantes presentan una mayor dificultad para degradarse totalmente, solo la TBT y el DCF lo consiguen a los 10 minutos.

5. Resultados



Gráfica 12: Representación del logaritmo de las concentraciones frente al tiempo para el experimento 6. Oscuridad, PH=5, [Fe]=4mg/l, H₂O₂=12.5μl.

Constante cinética de degradación			
TBT	DCF	CVF	PCP
0,1486	0,0105	0,0046	0,0065

Tabla 43: Valores de la constante cinética de degradación de cada contaminante para el experimento 6

Como podemos observar, las constantes cinéticas con valores más pequeños corresponden al CVF y al PCP ya que ninguno de los dos compuestos consigue una degradación total antes de los 90 minutos. Se puede afirmar que estas condiciones iniciales no son favorables.

5. Resultados

5.2. Análisis comparativo de los experimentos

A continuación se va a realizar una comparación entre los diferentes experimentos para tener una visión más global de los resultados obtenidos.

5.2.1. Comparación de la concentración de hierro

Para llevar a cabo la comparación, se ha calculado el % de degradación de los contaminantes del experimento 1 y del experimento 2 aplicando la fórmula siguiente:

$$\% \text{ Degradación} = \frac{\frac{C}{C_0}(t_0) - \frac{C}{C_0}(t)}{\frac{C}{C_0}(t_0)} * 100$$

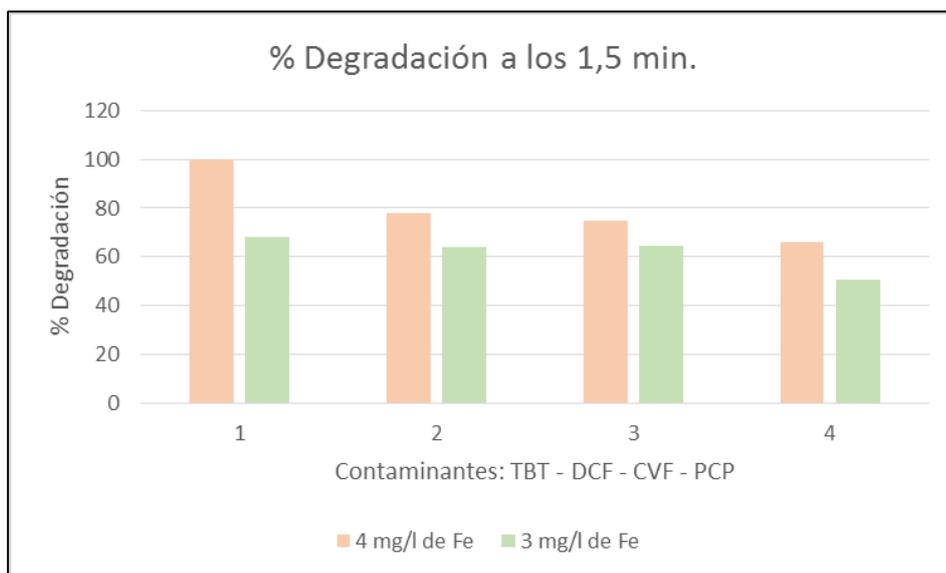
	EXPERIMENTO 1			
	TBT	DCF	CVF	PCP
Tiempo (min)	% Degradación			
0	0	0	0	0
0,5	60,410	59,798	71,105	34,428
1	92,997	72,820	72,885	51,478
1,5	100	77,812	74,666	65,886
2	100	80,897	78,192	67,451
3	100	82,345	84,634	71,826
5	100	88,300	100	77,421
8	100	100	100	81,332
15	100	100	100	89,106
20	100	100	100	100
30	100	100	100	100
40	100	100	100	100
50	100	100	100	100
60	100	100	100	100

Tabla 44: Porcentaje de degradación de los contaminantes del experimento 1

5. Resultados

	EXPERIMENTO 2			
	TBT	DCF	CVF	PCP
Tiempo (min)	% Degradación			
0	0	0	0	0
0,5	34,576	38,390	26,030	35,125
1	66,263	64,513	45,264	41,934
1,5	68,281	63,889	64,497	50,536
2	70,300	73,208	100	51,484
3	82,956	74,023	100	56,531
5	100	77,533	100	66,151
8	100	80,684	100	70,274
15	100	86,269	100	100
20	100	90,768	100	100
30	100	100	100	100
40	100	100	100	100
50	100	100	100	100
60	100	100	100	100

Tabla 45: Porcentaje de degradación de los contaminantes del experimento 2



Gráfica 13: Representación comparativa del porcentaje de degradación de los contaminantes en el tiempo 1,5 minutos dependiendo de la concentración de hierro añadida

Se puede observar que la degradación de los contaminantes presenta mayor rapidez cuando la concentración de hierro es de 4 mg/l. Esto se debe a que la presencia del catalizador es un factor relevante que afecta al proceso Foto-Fenton. Como se ha comentado con anterioridad (véase

5. Resultados

introducción), este proceso utiliza peróxido de hidrógeno y sales de hierro para la generación de radicales hidroxilo de acuerdo a la reacción;



En este caso, se ha aplicado radiación mediante el simulador solar y esto favorece la formación de los radicales hidroxilos y provocan que la velocidad de degradación de los contaminantes aumente. Cuanto mayor sea la cantidad de sales de hierro (Fe^{2+}), más rápidamente descompone al peróxido de hidrógeno y por lo tanto antes se oxidan los compuestos. [16]

5.2.2. Comparación de la cantidad de peróxido de hidrógeno

Para realizar la comparación, se ha realizado el mismo procedimiento explicado anteriormente (véase página 73) para calcular el % de degradación. En este caso, se han comparado el experimento 1 y el experimento 3.

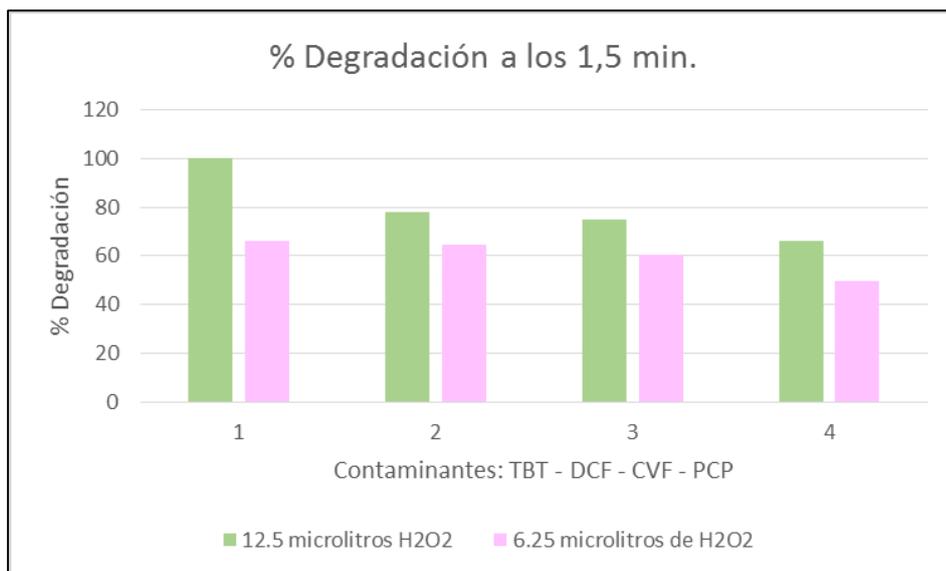
	EXPERIMENTO 1			
	TBT	DCF	CVF	PCP
Tiempo (min)	% Degradación			
0	0	0	0	0
0,5	60,410	59,798	71,105	34,428
1	92,997	72,820	72,885	51,478
1,5	100	77,812	74,666	65,886
2	100	80,897	78,192	67,451
3	100	82,345	84,634	71,826
5	100	88,300	100	77,421
8	100	100	100	81,332
15	100	100	100	89,106
20	100	100	100	100
30	100	100	100	100
40	100	100	100	100
50	100	100	100	100
60	100	100	100	100

Tabla 46: Porcentaje de degradación de los contaminantes del experimento 1

5. Resultados

	EXPERIMENTO 3			
	TBT	DCF	CVF	PCP
Tiempo (min)	Área/Área inicial			
0	0	0	0	0
0,5	57,727	53,316	46,199	39,192
1	64,828	54,532	53,627	43,943
1,5	65,900	64,595	60,270	49,688
2	66,971	69,519	65,130	56,279
3	87,310	70,725	100	62,441
5	100	100	100	71,115
8	100	100	100	78,979
10	100	100	100	77,675
15	100	100	100	84,023
20	100	100	100	91,708
30	100	100	100	90,113
40	100	100	100	90,590
50	100	100	100	94,485
60	100	100	100	100

Tabla 47: Porcentaje de degradación de los contaminantes del experimento 3



Gráfica 14: Representación comparativa del porcentaje de degradación de los contaminantes en el tiempo 1,5 minutos dependiendo de la cantidad de H₂O₂ añadida

La velocidad de degradación aumenta con la cantidad de peróxido de hidrógeno, debido a la alta producción de radicales hidroxilo. Aunque cabe destacar que la concentración de peróxido de

5. Resultados

hidrógeno óptima también depende de la naturaleza y de la concentración de los compuestos a tratar y a su vez de la concentración de hierro.

Como se puede observar en la gráfica, a los 1.5 minutos, los compuestos del experimento con la cantidad estequiométrica de H_2O_2 ; 12.5 μ l (experimento 1), se degradan antes que aquellos que se han sometido a la mitad de la cantidad estequiométrica; 6.25 μ l.

5.2.3. Comparación de pH

Para la realización de la comparación del pH, se ha realizado el mismo procedimiento anterior (véase página 73) para calcular el % de degradación de los compuestos al tiempo de 1.5 minutos.

Se han comparado el experimento 1 y el experimento 4.

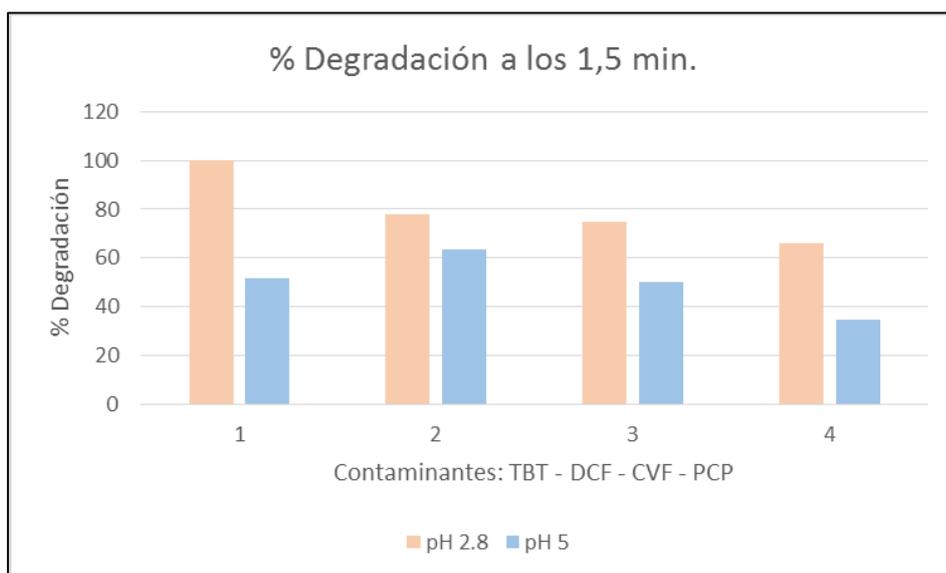
	EXPERIMENTO 1			
	TBT	DCF	CVF	PCP
Tiempo (min)	% Degradación			
0	0	0	0	0
0,5	60,410	59,798	71,105	34,428
1	92,997	72,820	72,885	51,478
1,5	100	77,812	74,666	65,886
2	100	80,897	78,192	67,451
3	100	82,345	84,634	71,826
5	100	88,300	100	77,421
8	100	100	100	81,332
15	100	100	100	89,106
20	100	100	100	100
30	100	100	100	100
40	100	100	100	100
50	100	100	100	100
60	100	100	100	100

Tabla 48: Porcentaje de degradación de los contaminantes del experimento 1

5. Resultados

	EXPERIMENTO 4			
	TBT	DCF	CVF	PCP
Tiempo (min)	% Degradación			
0	0	0	0	0
0,5	33,364	42,568	37,785	22,504
1	50,484	60,750	44,166	30,522
1,5	51,575	63,610	50,236	34,545
2	50,796	59,691	51,445	37,206
3	59,385	61,165	51,936	39,790
5	70,029	65,496	53,750	44,834
8	75,644	65,912	54,484	47,872
15	85,235	70,779	58,593	50,641
20	84,507	75,955	61,633	51,576
30	100	100	61,310	54,416
45	100	100	60,987	66,573
60	100	100	75,501	70,946

Tabla 49: Porcentaje de degradación de los contaminantes del experimento 4



Gráfica 15: Representación comparativa del porcentaje de degradación de los contaminantes en el tiempo 1,5 minutos dependiendo del pH

El proceso foto-Fenton es muy dependiente del pH. Tiene una actividad catalítica máxima a un pH<3 aproximadamente para evitar la precipitación del catalizador y para evitar disminuir la eficiencia de la oxidación. Como se puede observar en la gráfica, en el mismo periodo de tiempo los compuestos presentan una degradación mayor cuando se han sometido al pH óptimo, 2.8.

5. Resultados

5.3. Fotólisis

“Los métodos fotolíticos para la degradación de contaminantes disueltos en agua se basan en proporcionar energía a los compuestos químicos en forma de radiación, que es absorbida por las distintas moléculas para alcanzar estados excitados el tiempo necesario para experimentar reacciones”. [17]

La radiación es absorbida por los contaminantes en forma de fotones, estos presentan la cantidad de energía necesaria para excitar electrones específicos y formar radicales libres que experimentan una serie de reacciones en cadena para dar los productos de reacción.

5.3.1. Fotólisis pH 2.8

A continuación se muestran los resultados obtenidos de la fotólisis realizada a pH óptimo 2.8;

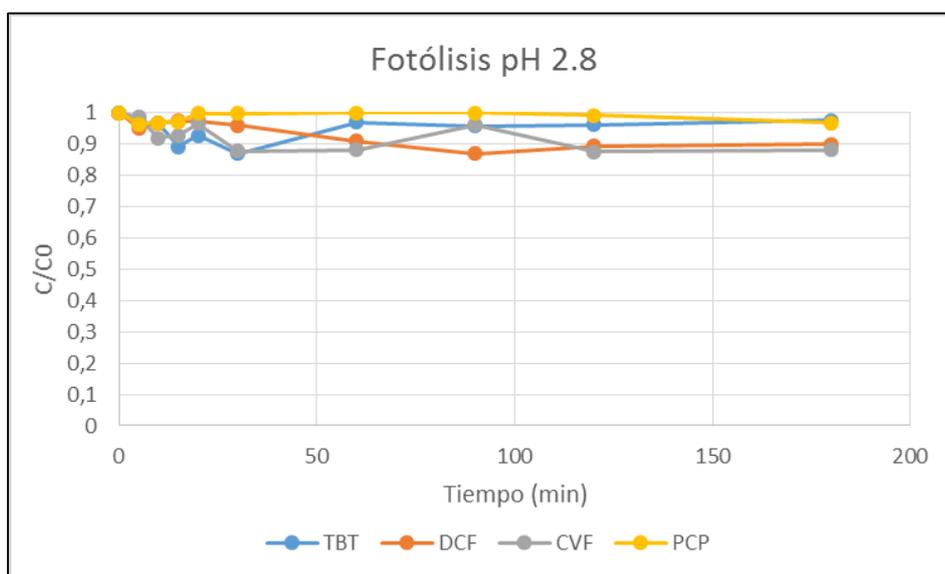
	TBT	DCF	CVF	PCP
Tiempo (min)	Área			
0	60903,05	58957,57	39827,84	208294,69
5	59074,5	56142,89	39248,68	200835,8
10	58792,37	57029,9	36590,65	201780,81
15	54241,64	57456	36946,64	202382,95
20	56456,38	57406,41	38473,61	208061,45
30	52955,66	56535,71	34933,31	207754,34
60	59022,09	53671,63	35121,45	208080,81
90	58344,62	51245,36	38285,26	208156,42
120	58531,48	52653,78	34893,81	206600,44
180	59439,87	53036,16	35116,47	201713,92

Tabla 50: Área que presentan los contaminantes frente al tiempo en la fotólisis a pH 2.8

5. Resultados

	TBT	DCF	CVF	PCP
Tiempo (min)	C/C0			
0	1	1	1	1
5	0,96997605	0,95225923	0,98545841	0,96419069
10	0,96534361	0,96730411	0,91872042	0,96872758
15	0,89062272	0,97453135	0,92765864	0,97161838
20	0,92698773	0,97369023	0,9659979	0,99888024
30	0,86950752	0,95892198	0,87710782	0,99740584
60	0,9691155	0,91034332	0,88183165	0,99897319
90	0,95799176	0,8691905	0,9612688	0,99933618
120	0,96105991	0,89307921	0,87611605	0,99186609
180	0,97597526	0,89956489	0,88170662	0,96840644

Tabla 51: Relación entre la concentración a tiempo n y la concentración inicial en la fotólisis a pH 2.8



Gráfica 16: Representación de la relación entre la concentración a tiempo n y la concentración inicial respecto al tiempo para la fotólisis a pH 2.8

Como se puede observar en la gráfica, ninguno de los compuestos utilizados se degrada únicamente por acción de la luz. Es necesaria la adición de un foto-catalizador como es el hierro y un agente oxidante como peróxido de hidrógeno para que se produzca la generación de radicales hidroxilo y así oxidar los compuestos y que puedan presentar una degradación total.

5. Resultados

5.3.2. Fotólisis pH 5

Los resultados obtenidos de la fotólisis a pH neutro han sido;

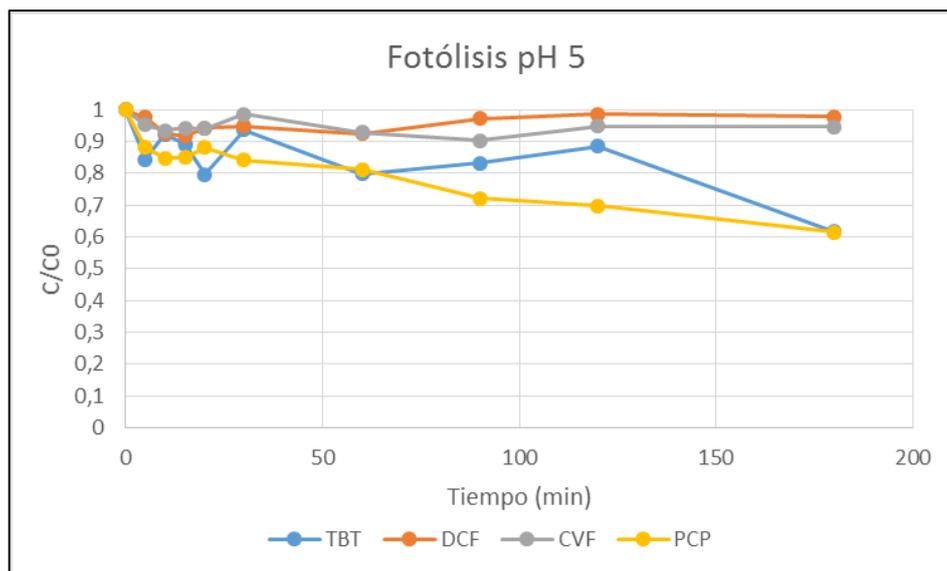
	TBT	DCF	CVF	PCP
Tiempo (min)	Área			
0	69049,38	65471,92	46811,11	245476,59
5	58232,81	63949,81	44569,07	216441,6
10	63766,42	60637,53	43744,61	208052,42
15	61481,43	60006,95	44062,96	208596,64
20	55036,15	61658,36	43992,51	216261,58
30	64633,01	62060,44	46142,84	206743,03
60	55115,09	60538,53	43490,26	199473,49
90	57475,24	63690,42	42238,24	176870,05
120	61061,93	64503,43	44392,36	171232,97
180	42521,56	64052,84	44302,72	150823,39

Tabla 52: Área que presentan los contaminantes frente al tiempo en la fotólisis a pH 5

	TBT	DCF	CVF	PCP
Tiempo (min)	C/C0			
0	1	1	1	1
5	0,84335022	0,97675171	0,95210453	0,88171992
10	0,92349012	0,92616086	0,93449205	0,84754485
15	0,890398	0,91652956	0,94129278	0,84976184
20	0,79705495	0,94175274	0,9397878	0,88098657
30	0,93604041	0,947894	0,98572412	0,84221078
60	0,79819819	0,92464877	0,92905851	0,81259679
90	0,8323788	0,97278986	0,90231229	0,72051697
120	0,88432264	0,98520755	0,94832957	0,69755316
180	0,61581378	0,97832536	0,94641464	0,61441048

Tabla 53: Relación entre la concentración a tiempo n y la concentración inicial en la fotólisis a pH 5

5. Resultados



Gráfica 17: Representación de la relación entre la concentración a tiempo n y la concentración inicial respecto al tiempo para la fotólisis a pH 5

La fotólisis a pH 5, tampoco presenta una degradación total. Los compuestos no tienen capacidad de fotolizarse.

5. Resultados

5.4. Tabla resumen con las condiciones de operación desfavorables

Experimentos	Radiación	pH	[Fe]	Cantidad H2O2
Experimento 1	Luz Solar	2.8	4	12.5
Experimento 2	Luz Solar	2.8	3	12.5
Experimento 3	Luz Solar	2.8	4	6.25
Experimento 4	Oscuridad	2.8	4	12.5
Experimento 5	Oscuridad	5	4	12.5
Experimento 6	Luz Solar	5	4	12.5
Fotólisis 1	Luz Solar	2.8	-	-
Fotólisis 2	Luz Solar	5	-	-

Tabla 54: Condiciones de operación desfavorables

Las condiciones más desfavorables son aquellas que se corresponden con el pH neutro en el proceso Fenton y foto-Fenton (pH 5). El proceso Fenton (oscuridad) como cabría esperar es más lento que cuando se realiza en presencia de luz.

En este caso, también se ha comprobado que en ambas fotólisis no se consigue apenas ninguna degradación. Otras condiciones a tener en cuenta son la cantidad de hierro, ya que la velocidad de degradación disminuye cuando se añade una menor concentración y la concentración de H₂O₂: se ha visto que la reacción se favorece si se aumenta la concentración añadida hasta la cantidad estequiométrica.

5. Resultados

5.5. Planta piloto

5.5.1. Condiciones iniciales de la planta piloto

Para llevar a cabo la planta piloto, se han seleccionado aquellas condiciones de operación que han resultado más favorables;

Experimentos	Radiación	pH	[Fe]	Cantidad H2O2
Experimento 1	Luz Solar	2.8	4	12.5

Tabla 55: Condiciones de operación favorables

En este caso, los resultados obtenidos se representan frente al tiempo t_{30w} , ya que depende de la radiación UV incidente. T_{30w} es un parámetro que expresa el tiempo de reacción si la radiación ultravioleta tuviera un valor constante de 30 W/m^2 , que es la radiación UV un día de verano a mediodía. [16]

$$t_{30w} = \frac{\text{Rad. Acumulada (W} \cdot \text{h)} \cdot 60 \left(\frac{\text{min}}{\text{h}}\right) \cdot V_i(\text{L})}{30 \frac{\text{W}}{\text{m}^2} \cdot \text{Área irradiada (m}^2) \cdot V_t(\text{L})}$$

Volumen irradiado (V_i) =	1,83 L
Volumen total muestra (V_t) =	5 L
Área planta industrial =	0,257 m ²

Tabla 56: Características planta piloto

Tiempo (min)	Radiación acumulada (W·h)	t_{30w} (min)
0	0	0,00
0,5	0,1	0,28
1	0,3	0,85
1,5	0,4	1,14
3	0,5	1,42
4	0,6	1,71
5	0,8	2,28
8	1,3	3,70
10	1,7	4,84
15	2,6	7,41
30	5,2	14,81
60	10,6	30,19

Tabla 57: Cálculo del valor t_{30w}

5. Resultados

5.5.2. Tabla de resultados de la planta piloto

Una vez calculado el valor de t30w, los resultados obtenidos han sido los siguientes;

	TBT	DCF	CVF	PCP
t30w	Área			
0,00	53529,5	39124,13	33762,37	151803,92
0,28	8321,94	15329,85	9367,81	42479,41
0,85	0	0	0	37808,13
1,14	0	0	0	29129,18
1,42	0	0	0	21173,19
1,71	0	0	0	18667,11
2,28	0	0	0	16722,62
3,70	0	0	0	8583,53
4,84	0	0	0	0
7,41	0	0	0	0
14,81	0	0	0	0
30,19	0	0	0	0

Tabla 58: Área que presentan los contaminantes frente al tiempo en la planta piloto

	TBT	DCF	CVF	PCP
t30w	C/C0			
0,00	1	1	1	1
0,28	0,15546456	0,39182597	0,27746305	0,27983078
0,85	0	0	0	0,24905898
1,14	0	0	0	0,19188688
1,42	0	0	0	0,13947723
1,71	0	0	0	0,12296856
2,28	0	0	0	0,11015934
3,70	0	0	0	0,05654353
4,84	0	0	0	0
7,41	0	0	0	0
14,81	0	0	0	0
30,19	0	0	0	0

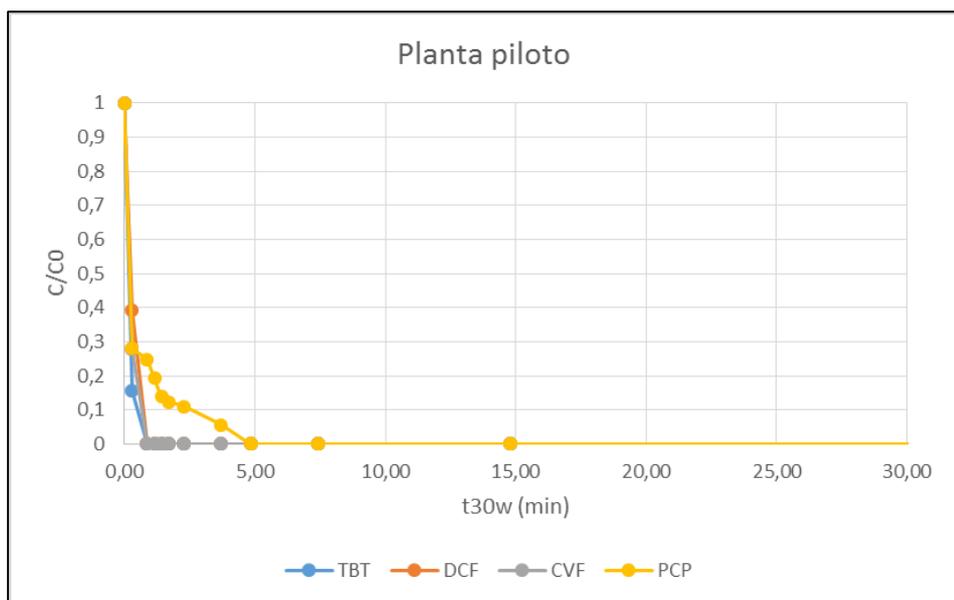
Tabla 59: Relación entre la concentración a tiempo n y la concentración inicial en la planta piloto

5. Resultados

	TBT	DCF	CVF	PCP
t30w	Ln(C/C0)			
0,00	0	0	0	0
0,28	1,8613375	0,9369375	1,28206752	1,2735702
0,85	-	-	-	1,39006553
1,14	-	-	-	1,65084927
1,42	-	-	-	1,96985393
1,71	-	-	-	2,09582654
2,28	-	-	-	2,20582739
3,70	-	-	-	2,87274444
4,84	-	-	-	-
7,41	-	-	-	-
14,81	-	-	-	-
30,19	-	-	-	-

Tabla 60: Valores del logaritmo de las concentraciones de la planta piloto

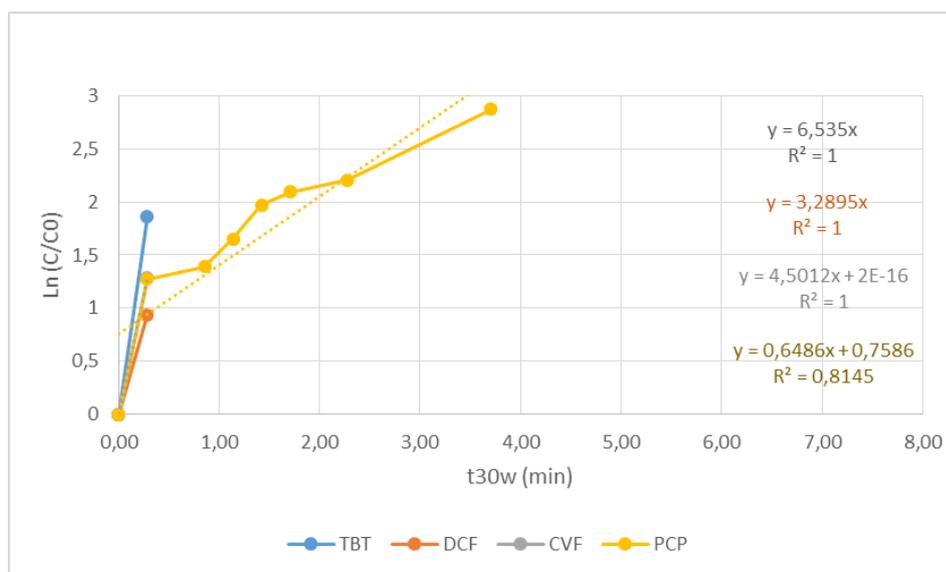
5.5.3. Representación y análisis de los resultados de la planta piloto



Gráfica 18: Representación de la relación entre la concentración a tiempo n y la concentración inicial respecto al tiempo para la planta piloto

Como podemos observar en la gráfica, las condiciones seleccionadas no sólo presentaron una degradación total a escala de laboratorio, sino que en el ensayo de la planta piloto también se obtienen resultados favorables, ya que todos los contaminantes se degradan totalmente antes de un tiempo de 5 minutos.

5. Resultados



Gráfica 19: Representación del logaritmo de las concentraciones frente al tiempo para la planta piloto

Constante cinética de degradación			
TBT	DCF	CVF	PCP
6,535	3,2895	4,5012	0,6486

Tabla 61: Valores de la constante cinética de degradación de cada contaminante para la planta piloto

Respecto al cálculo de la constante cinética de degradación, el compuesto que antes consigue una eliminación total es la TBT, siguiéndole el CVF y siendo el que mayor dificultad presenta el PCP.

El orden de degradación de los contaminantes es el mismo que el que presentó el experimento 1, que es de donde se obtuvieron las condiciones más favorables; TBT – CVF – DCF – PCP.

Otros parámetros que fueron controlados en la planta piloto, son; el TOC (Carbono Orgánico Total), la concentración de hierro y la cantidad de peróxido de hidrógeno.

5.6. Parámetros a controlar en planta piloto

5.6.1. Resultados y análisis TOC (Carbono Orgánico Total)

La medida del TOC se realiza para tener una idea de la mineralización obtenida en el proceso de degradación.

El proceso consiste en determinar la concentración de carbono total (CT) realizando una oxidación total de la muestra a CO₂ mediante una reacción catalizada por platino y analizada en

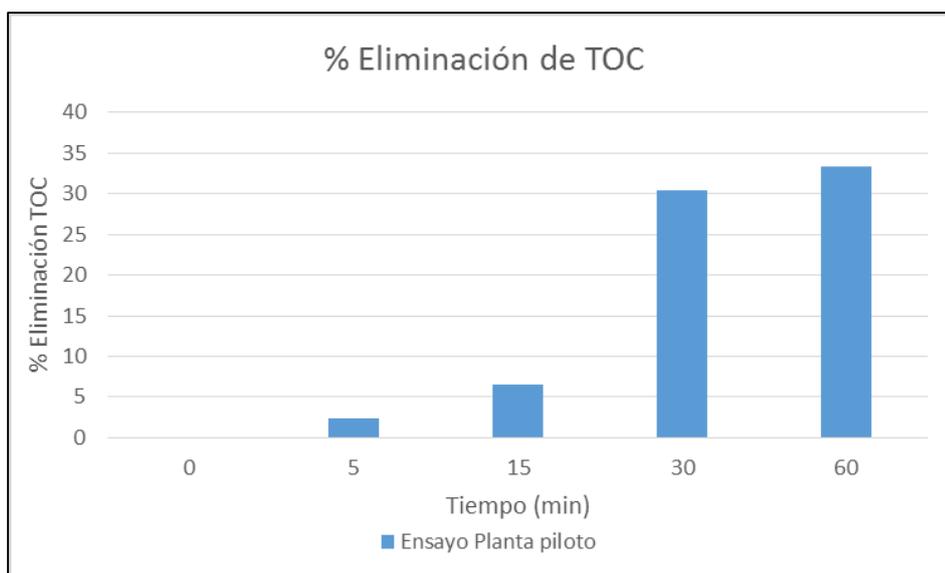
5. Resultados

un detector IR. También se determina la concentración de carbono inorgánico (CI). “Para el análisis del CI, las muestras se acidifican en una cámara de reacción con H_3PO_4 , haciendo borbotear aire sintético para asegurar el arrastre del CO_2 presente en la muestra, que luego es medido de la misma forma que en el TC” [1]. El TOC es la relación entre el CT y el CI.

Los resultados obtenidos del ensayo en la planta piloto son los siguientes:

TOC			
Tiempo (min)	TOC (mg/l)	C/CO	% Eliminación
0	4,265	1	0
5	4,161	0,97561547	2,438452521
15	3,984	0,93411489	6,588511137
30	2,965	0,69519343	30,48065651
60	2,843	0,66658851	33,34114889

Tabla 62: Valores de TOC obtenidos en planta piloto



Gráfica 20: Porcentaje de eliminación de TOC en planta piloto

Como se puede observar, la mayor mineralización se consigue entre los 30 y 60 minutos que corresponde a un porcentaje de eliminación de TOC de 30,48% y 33,34%. Estos resultados pueden deberse a que al realizar el ensayo TOC, la muestra se ha mineralizado algo pero la mayor parte de los compuestos degradados permanecen en la disolución como moléculas intermedios de reacción más oxidadas.

5. Resultados

5.6.2. Resultados y análisis del Fe

Mediante el ensayo en la planta piloto, también se ha controlado que la concentración de hierro permaneciera aproximadamente constante. Cada muestra tomada en los diferentes tiempos, se ha analizado en el espectrofotómetro seleccionando la longitud de onda a la que más absorbe el hierro, 510 nm. Los resultados obtenidos han sido los siguientes;

Tiempo (min)	0	5	15	30	60
λ (nm)	0,552	0,542	0,547	0,552	0,523

Tabla 63: Concentración de hierro en el ensayo de planta piloto

Como se puede observar, la concentración de hierro se ha mantenido constante y no hay variaciones significativas.

5.6.3. Resultados y análisis del peróxido de hidrógeno (H_2O_2)

Otro parámetro que se ha tenido en cuenta ha sido la cantidad de peróxido de hidrógeno en la muestra. Para ello cada cierto tiempo (5, 15, 30 y 60 minutos) se ha tomado muestra y a continuación se ha sometido al espectrómetro, con la longitud de onda a la que más absorbe el H_2O_2 , 450 nm.

Tiempo (min)	5	15	30	60
λ (nm)	0,017	0,011	0,003	0

Tabla 64: Cantidad de H_2O_2 en el ensayo de planta piloto

Como podemos observar, a medida que el tiempo pasa, la cantidad de peróxido de hidrógeno va reaccionando junto con el hierro y junto con los contaminantes con el fin de oxidarlos, por lo tanto se va consumiendo y termina agotándose.

5.7. Respirimetría. Toxicidad.

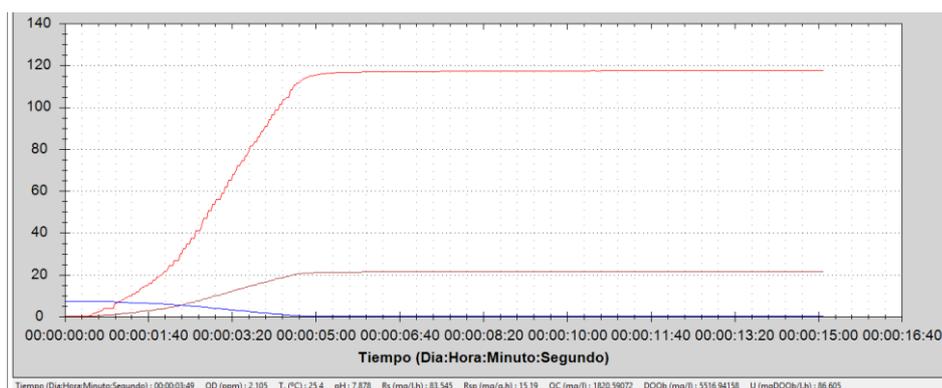
Se evaluó también la toxicidad de los contaminantes para saber si podrían ser vertidos directamente a la depuradora municipal para ser tratado por un proceso de depuración biológica.

Se realizó un ensayo tipo R, de los tres tipos de muestra: la muestra inicial, el blanco y la muestra final.

5. Resultados

Para el primer ensayo se adicionaron 700 ml de fangos activos al respirómetro y se fue añadiendo el blanco en pequeñas dosis. No presentó ningún tipo de toxicidad, debido a que únicamente se trataba de agua destilada.

En el segundo ensayo, también se adicionaron 700 ml de fangos y se cambió el pH de la muestra inicial alrededor de 6.5-7.5 ya que es un valor de pH que no afecta a los fangos activos. Se fue incorporando la muestra en pequeñas dosis, de 10 en 10 ml, y se observó si ocurría algún tipo de comportamiento, el resultado fue el siguiente;



Gráfica 21: Toxicidad de la mezcla inicial

Como se puede observar, la muestra inicial con una concentración de contaminantes de 1 mg/l, no presentó ningún tipo de toxicidad (línea roja, tasa máxima de respiración, Rs), esto podría deberse a que la concentración de los compuestos es tan pequeña que el equipo no es capaz de reconocer ninguna variación en la tasa de respiración de los microorganismos que componen el fango activado. Por ello, podría decirse que la muestra no presenta signos de toxicidad. Para comprobar la toxicidad de los compuestos se debería poner más dosis. De cualquier modo a estas concentraciones que son las máximas que se pueden detectar en aguas de EDAR, no se aprecia toxicidad para los fangos activados.

En el tercer ensayo, se realizó el mismo procedimiento que en los otros dos, pero los resultados obtenidos fueron exactamente los mismos. La muestra final, una vez tratada en la planta piloto, tampoco presentó ningún tipo de toxicidad de los compuestos frente a los fangos activos.

6. ESCALADO DE RESULTADOS A
INSTALACIÓN INDUSTRIAL

ESCALADO DE RESULTADOS A
INSTALACIÓN INDUSTRIAL

6. Escalado de resultados a instalación industrial

El objetivo de este apartado es relacionar los resultados que se han obtenido en la planta piloto con los que se obtendrían en una instalación industrial. Los cálculos que se han realizado a continuación se han hecho con el fin de que el presente trabajo de fin de grado abarque una mayor cantidad de competencias en la titulación de grado de Ingeniería Química.

Las condiciones de reacción más favorables se han determinado mediante los estudios realizados a escala de laboratorio y se han llevado a cabo a una planta piloto que presenta las mismas características técnicas que se aplicarán en una instalación industrial. Además, se ha realizado un escalado de las instalaciones que permita pasar los resultados obtenidos en la planta piloto a aquellos que se obtendrían en la instalación industrial.

Para llevar a cabo el escalado, también se debe tener en cuenta que el tratamiento de operación depende del mes de trabajo y de las condiciones meteorológicas. En el presente trabajo se suponen 6 horas útiles de sol al día y se requiere tratar un volumen de 2000 L/día de aguas.

Planta piloto	Planta industrial
Volumen tratado = 25 L	Volumen a tratar = 2000 L/día
Superficie irradiada = 2.15 m ²	Superficie útil necesaria = ¿?

Tabla 65: Escalado a planta industrial

En este caso, lo que se desea obtener mediante los cálculos del escalado es la superficie útil necesaria para tratar la cantidad deseada de aguas en un reactor discontinuo.

Mediante el ensayo en la planta piloto, se ha determinado que el tiempo necesario para tratar un lote de aguas es de 30 minutos (expresados como t_{30w}), como se va a trabajar durante 6 horas útiles de sol, podrán tratarse 12 lotes de aguas al día.

Cabe destacar que durante el ensayo se ha trabajado en una planta piloto de 5 litros cuyas características (tipo de tubo, colector, espejos CPC,...) son iguales a las de los módulos comerciales de 25 litros de capacidad y 2.15 m² de superficie. Por lo tanto, se van a extrapolar los datos obtenidos en la planta 5, para la de 25 L, ya que son las mismas proporciones.

Sabiendo que los módulos comerciales presentan una capacidad de 25 litros (2.15m²) por cada lote y que se pueden tratar 12 lotes/día, el volumen de agua tratado en un día en la planta piloto con una superficie útil de 2.15 m² será de 300 L.

6. Escalado de resultados a instalación industrial

Pero como se ha mencionado con anterioridad, se pretende tratar 2000L/día. Realizando los cálculos se obtiene que la superficie de la planta industrial necesaria para tratar la cantidad de agua deseada es de **14.33 m²**.

Por lo tanto, se necesitarían 7 módulos comerciales apilados y conectados entre ellos para formar la planta industrial deseada.

A continuación se muestran los planos de la planta industrial. (Planos originales adjuntos en apéndices).

6.1. Planos de la planta industrial



Figura 20: Planta industrial (un módulo).

6. Escalado de resultados a instalación industrial

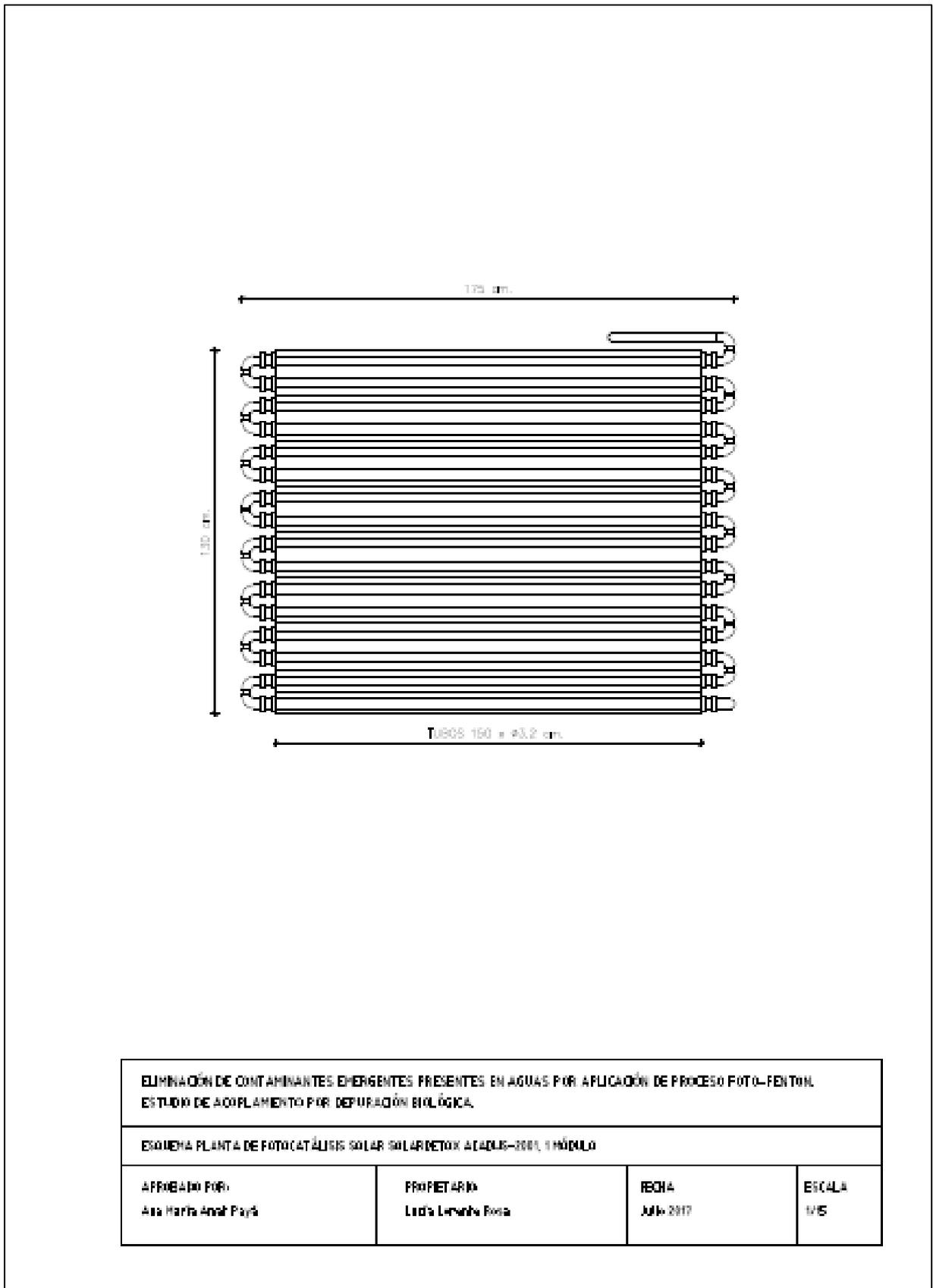


Figura 21: Esquema planta de fotocatalisis solar Solar detox Acadus-2001. Un módulo.

6. Escalado de resultados a instalación industrial

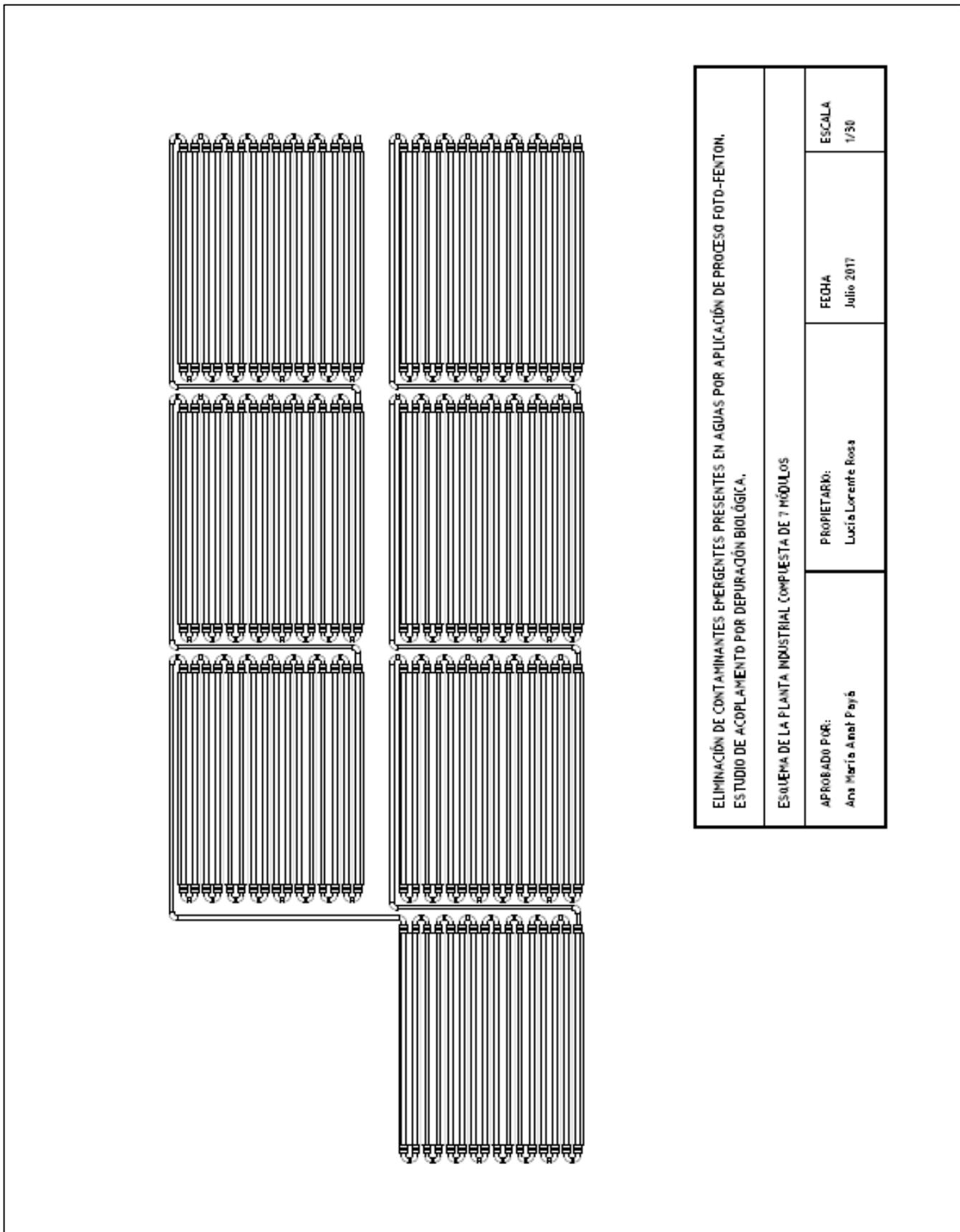


Figura 22: Esquema planta de fotocatalisis solar Solardetox Acadus-2001. Siete módulos.

7. ESTUDIO ECONÓMICO

ESTUDIO ECONÓMICO

7. Estudio económico

En el estudio económico se van a estudiar los costes que se producen por m³ de agua, y también los anuales. Además, se va a realizar un estudio del ahorro y de la rentabilidad anual.

7.1. Equipo

El equipo que se ha utilizado para la degradación de los contaminantes es una planta de fotocátalisis solar Solardetox Acadus-2001.

El valor de los costes de una planta con colectores de tipo CPC para foto-Fenton solar es de aproximadamente 1000€/m² (incluyendo bombas, tuberías y accesorios). [18]

La vida útil de la planta industrial, según BOE-A-2014-12328, es de 20 años. [20]

Para calcular el gasto de inversión de una planta industrial de 14,33 m², se aplica la siguiente fórmula: [18]

$$GI = \frac{Sp \cdot Cp}{Vu}$$

Donde:

- Sp = Superficie de la planta industrial (m²)
- Cp = Coste de la planta (€/m²)
- Vu = Vida útil de la planta (años)

Por lo tanto, el coste del equipo de 14.33 m² es de 14330€. El gasto de inversión es de **716,55€/año**, o lo que es igual; **1,44€/m³**.

7.2. Gastos fijos

Son aquellos que no están relacionados con la producción del producto.

7.2.1. Gastos en personal

Se tiene en cuenta la cantidad mínima necesaria de dinero para llevar a cabo el proceso de control de calidad de la empresa.

Observando el Boletín Oficial del Estado nº 64 del 15 de Marzo del 2016, con resolución el 3 de Marzo de 2015 del Ministerio de Empleo y Seguridad Social, se registran y publican las tablas salariales para el año 2015 del Convenio Colectivo general de trabajo para la industria textil. [19] (Adjunto en apéndices)

7. Estudio económico

Salario base ayudante de laboratorio	955,96 €/mes
Salario anual ayudante de laboratorio	13.383,44 €/año
Jornada completa	8h/día
Salario por horas	23,90 €/h
Salario por m ³	23,9 €/m ³

Tabla 66: Gastos en personal

7.2.2. Gastos de amortización

El número de días de funcionamiento anual de la planta, se rige según el calendario de días laborable del Boletín Oficial del Estado, con resolución el 27 de Diciembre de 2016, de la Secretaría de Estado de Función Pública, por la que se establece, a efectos de cómputos de plazos, el calendario de días inhábiles en el ámbito de la Administración General del Estado para el año 2017. El número de días laborables es de 249 días. [21] (adjunto en apéndices).

Sabiendo que 2000L/día, equivale a 498 m³/año; los gastos de amortización para el proceso foto-Fenton se obtienen a partir de la ecuación siguiente en €/m³: [18]

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

Donde:

- GI = Coste de inversión (€/año)
- V_t = Volumen tratado anual (m³/año)

El gasto de amortización es de **1,44€/m³**. O lo que es lo mismo; **716,55€/año**.

7.2.3. Gastos de mantenimiento

Son aquellos gastos que se producen para mantener en buen estado el equipo con el que se trabaja. No se tiene en cuenta la reparación de los equipos por defecto de fábrica, ese gasto se incluye en la garantía del producto.

Los gastos de mantenimiento de la planta solar se establecen como el 2% de los costes de amortización. [22]

Por lo tanto, estos gastos se corresponden al **0,029€/m³**, o lo que es lo mismo; **14,34€/año**.

7. Estudio económico

7.3. Gastos variables

Son aquellos gastos que varían en función a como varía la actividad de la empresa.

7.3.1. Gastos energéticos

El coste la potencia según ENDESA es de 0.1 € kW/h. [23]

La potencia de la planta industrial es de 1,4 kW. [24] (Adjunto en apéndices).

Los gastos energéticos se calculan a partir de la ecuación siguiente: [18]

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

Donde:

- P_E = Coste de la potencia (€/kW/h)
- W = Potencia del equipo para bombear el agua (kW)
- t_W = Trabajo diario (8h/día)
- D = Días laborables al año (249 días)
- V_t = Volumen tratado anual (m^3 /año)

Los gastos energéticos equivalen a **0,56 €/m³**. O **278,88€/año**.

7.3.2. Gastos en productos químicos

En el coste de los reactivos se considera el volumen a tratar. Se utilizan 50 ml/m³ de peróxido de hidrógeno y 0.004 Kg/m³ de hierro. El volumen que se utiliza de ácido sulfúrico es el necesario para ajustar el pH a 2.8, mientras que el volumen de hidróxido de sodio es el necesario para ajustar el pH a 5.

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

- Ácido sulfúrico (H₂SO₄) - 70% - 25L → 24.50 € [25]
- Hidróxido de sodio (NaOH) – 1Kg → 4.50 € [26]
- Sulfato de hierro (FeSO₄) – 25 Kg → 19 € [27]
- Peróxido de hidrógeno (H₂O₂) – 30% - 25L → 25 € [28]

El gasto en peso es:

- Ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0.029 €/m³

7. Estudio económico

- Hidróxido de sodio (NaOH) 0.18 €/m³
- Sulfato de hierro (FeSO₄) 0.003€/m³
- Peróxido de hidrógeno (H₂O₂) 0.05€/m³

Por lo tanto, el gasto total en productos químicos equivale a: **0,262€/m³**. O **130,48€/año**.

7.4. Gastos de operación y gastos totales

GASTOS DE OPERACIÓN.

Los gastos de operación se calculan mediante la ecuación siguiente [18]:

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

Donde:

- GP = Gastos en personal
- GA = Gastos de amortización
- GPQ = Gastos de los productos químicos
- GE = Gastos energéticos

Se obtiene un gasto de operación de **24,75 €/m³**, o lo que es lo mismo **12.325,5€/año**.

GASTOS TOTALES

Los gastos totales de tratamiento corresponden a la suma de los gastos de operación y los gastos de inversión [18].

$$GT = GO + GI$$

El resultado es de **26,2 €/m³** o lo que es lo mismo **13.042,62 €/año**.

8. AHORRO DESPUÉS DE LA INVERSIÓN

AHORRO DESPUÉS DE LA INVERSIÓN

8. Ahorro después de la inversión

8.1. Importe del canon de saneamiento

El Canon de Saneamiento es un tributo de la Generalitat, establecido mediante la Ley 2/1992, de 26 de marzo, de Saneamiento de las Aguas Residuales de la Comunidad Valenciana. [29]

Su objetivo es mejorar la conservación del Medio Ambiente de la Comunidad Valenciana.

8.2. Tarifa del canon de la entidad de saneamiento 2017

Según la EPSAR (Entidad de Saneamiento de Aguas) las tarifas del Canon 2017, para usos industriales y con un calibre de contador de hasta 15 mm son; cuota de servicio 174.48€ y una cuota de consumo de 0.570 €/m³. [30]

“La base imponible para la fijación de la cuota de consumo vendrá determinada por el agua consumida medida en m³. La cuota del Canon de saneamiento, se integra por la suma de las de servicio y consumo, se determinará de acuerdo con las tarifas que se fijarán anualmente en la Ley de Presupuestos de la Generalitat Valenciana”. [31]

La cuota de consumo podrá ser incrementada o disminuida por aplicación de un coeficiente corrector que se calcula experimentalmente.

8.3. Cálculo del canon de control de vertidos con un tratamiento adecuado

“El importe del Canon de control de vertidos será el producto del volumen de vertido autorizado por el precio unitario de control de vertido. Este precio se calculará multiplicando el precio básico por metro cúbico por un coeficiente de mayorización o minorización (K), establecido en el Anexo IV del Real Decreto 849/196, por el que se aprueba el Reglamento de Dominio Público Hidráulico (RDPH) en función de la naturaleza, características y grado de contaminación del vertido, así como por la mayor calidad ambiental del medio físico en que se vierte.” [32]

El cálculo del coeficiente K se obtiene para cada tipo de vertido (Agua residual urbana o agua residual industrial) es el resultado de multiplicar los factores correspondientes a cada clase de los apartados 2,3 y 4 siguientes [32].

Apartados:

1. En este caso, la naturaleza del vertido se trata de un agua residual industrial.
2. Características del vertido, se trata de industrial clase II (Química) → **K1 = 1.09**
3. Grado de contaminación del vertido, se trata de industrial con tratamiento adecuado → **K2 = 0.5**
4. Calidad ambiental en el medio receptor, existen tres categorías, la primera se trata de aguas destinadas al consumo humano, al uso recreativo, protección de especies o aguas subterráneas, la categoría II son zonas de protección de

8. Ahorro después de la inversión

especies acuáticas, por lo tanto, en este caso se trata de la categoría III. → **K3 = 1**

Como se ha mencionado anteriormente, la cuota del Canon de saneamiento, se integra por la suma del Canon de servicio (cuota fija: 174.48€/año) y la de consumo (cuota variable: 0.570€/m³). Y el importe del Canon de control de vertidos será el producto del volumen de vertido autorizado por el precio unitario de control de vertido. Este precio se calculará multiplicando el precio básico por metro cúbico por un coeficiente de mayorización o minorización (K), donde $K=K1 \cdot K2 \cdot K3$. Despejando se obtiene;

$$\frac{\text{Cuota variable}}{\text{volumen vertido}} = (K1 \cdot K2 \cdot K3) \cdot \text{cuota unitaria} = (1.09 \cdot 0.5 \cdot 1) \cdot 0.570 \frac{\text{€}}{\text{m}^3}$$
$$= 0.3107 \frac{\text{€}}{\text{m}^3}$$

8.4. Cálculo del canon de control de vertidos con un tratamiento no adecuado

Se realiza el mismo procedimiento anterior, variando el parámetro del apartado 3;

Apartados:

1. La naturaleza del vertido se trata de un agua residual industrial.
2. Características del vertido, se trata de industrial clase II (Química) → **K1 = 1.09**
3. Grado de contaminación del vertido, se trata de industrial sin tratamiento adecuado → **K2 = 2.5**
4. Calidad ambiental en el medio receptor, existen tres categorías, la primera se trata de aguas destinadas al consumo humano, al uso recreativo, protección de especies o aguas subterráneas, la categoría II son zonas de protección de especies acuáticas, por lo tanto, en este caso se trata de la categoría III. → **K3 = 1**

$$\frac{\text{Cuota variable}}{\text{volumen vertido}} = (K1 \cdot K2 \cdot K3) \cdot \text{cuota unitaria} = (1.09 \cdot 2.5 \cdot 1) \cdot 0.570 \frac{\text{€}}{\text{m}^3}$$
$$= 1.5532 \frac{\text{€}}{\text{m}^3}$$

8. Ahorro después de la inversión

8.5. Ahorro

Mediante el cálculo del canon de control de vertidos con tratamiento adecuado y sin tratamiento adecuado, se puede comparar el ahorro que tiene la empresa si trata adecuadamente las aguas.

$$\begin{aligned} \text{Ahorro} &= \text{Canon con tratamiento no adecuado} \\ &\quad - \text{Canon con tratamiento adecuado} = 1.5532 - 0.3107 \\ &= \mathbf{1.2425 \frac{\text{€}}{\text{m}^3}} \end{aligned}$$

8.6. Ahorro anual

Una vez calculado el ahorro por m^3 , interesaría saber el ahorro anual. Teniendo en cuenta que el volumen medio tratado al año es de 498 m^3 ;

$$\text{Ahorro anual} = 1.2425 \frac{\text{€}}{\text{m}^3} \cdot 498 \frac{\text{m}^3}{\text{año}} = \mathbf{618,765 \frac{\text{€}}{\text{año}}}$$

9. RENTABILIDAD

RENTABILIDAD

9. Rentabilidad

La rentabilidad es la relación que existe entre los beneficios (el ahorro) que se van a obtener al realizar el proceso y la inversión total que se ha hecho. Este valor se expresa en porcentaje.

$$\text{Rentabilidad} = \frac{\text{Ahorro}}{\text{Gasto de inversión}} \cdot 100$$

$$\text{Rentabilidad} = \frac{618,765 \frac{\text{€}}{\text{año}}}{13.042,62 \frac{\text{€}}{\text{año}}} \cdot 100 = \mathbf{4,74 \%}$$

La rentabilidad de llevar a cabo este proceso es del **4,74 %**.

Se trata de un proceso industrial poco rentable. En el caso de que se implantase, se debería tener en cuenta que las aguas antes de ser vertidas a la depuradora se hayan sometido a un tratamiento adecuado de eliminación de los contaminantes emergentes. En el caso, de que no fueran tratadas adecuadamente, y no cumpliera la ley de vertidos existiría una sanción grave. Esta sanción sería de una cuantía superior a 601,01€ e inferior a 30.050,05€, dependiendo de la gravedad [33].

10. CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

10. Conclusiones

Como se ha podido observar, la terbutrina en general ha sido el compuesto que menos tiempo ha tardado en degradarse en todos los experimentos, al contrario que el pentaclorofenol que ha sido el que mayor dificultad ha presentado en casi todas las pruebas realizadas.

Si se hace una escala con la velocidad de degradación de menor a mayor, se tendría: terbutrina, clorfenvinfos, diclofenaco y por último el pentaclorofenol.

En cuanto a la comparación realizada de los diferentes parámetros que han afectado a los experimentos del laboratorio se ha obtenido que a una menor concentración de sales de hierro (3mg/L) que actúan como fotocatalizador, los compuestos tardan más en degradarse ya que la interacción de estas con el peróxido de hidrógeno es menor que cuando la concentración es mayor (4 mg/L). Lo mismo ocurre con la cantidad de peróxido de hidrógeno, cuando es de 12.5 μ l (estequiométrica a la materia orgánica presente en la muestra), la velocidad de degradación es mayor que cuando se añade 6.25 μ l, ya que provoca que haya una mayor producción de radicales hidroxilo y así se oxidan antes los compuestos. En cuanto al pH, se sabe que el proceso foto-Fenton es muy dependiente del pH, y como se ha podido observar, el pH óptimo es 2.8, ya que mantiene el hierro en disolución en sus formas fotoactivas, al contrario ocurre cuando el pH es 5 ya que disminuye la eficiencia del proceso porque puede producir la precipitación del catalizador (Fe) y su transformación en especies no fotoactivas y provocar que no forme radicales hidroxilo al interactuar con el peróxido de hidrógeno.

Respecto a las fotólisis realizadas, se puede decir que en ningún caso se consigue la degradación total de los contaminantes únicamente con radiación solar. Por ello se puede afirmar que estos compuestos concretos no se podrán fotolizar en condiciones naturales y necesitan la presencia de un fotocatalizador, esto es un proceso de fotocatalisis previo al vertido.

En la planta industrial, se ha analizado la cantidad de TOC (Carbono Orgánico Total) y se ha llegado a la conclusión de que en ningún caso hay una eliminación de TOC del 100%. El mayor porcentaje de eliminación es del 33.3 % a los 60 minutos. Esto puede deberse a que se forman intermedios orgánicos en el proceso de oxidación que no son posteriormente eliminados por completo, además, las concentraciones con las que se ha trabajado eran tan pequeñas que quedan dentro del margen de error del equipo de análisis de TOC.

Respecto a los ensayos de respirometría, no se ha detectado ningún tipo de toxicidad en las muestras. Puede deberse a que la concentración de los compuestos es tan pequeña que el equipo no ha sido capaz de reconocerla. Por ello se puede decir que las muestras a las concentraciones estudiadas no son tóxicas.

10. Conclusiones

Respecto al estudio económico, el tratamiento puede lograr un ahorro anual de 618,765 €, y una rentabilidad del 4,74 %. Puede ser interesante el montaje del proceso siempre que las aguas sean sometidas a un tratamiento adecuado antes de verterlas.

11. BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

11. Bibliografía

- [1] N. de la Cruz González. “Estudio de la contaminación de contaminantes emergentes en aguas mediante Procesos de Oxidación Avanzados”. 2013. Tesis doctoral. Universidad de Barcelona.
- [2] IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry. <http://www2.inecc.gob.mx/sistemas/plaguicidas/pdf/terbutrina.pdf>
- [3] RAMAC. Empresa líder del sector de Agroquímicos en Nicaragua. http://www.ramac.com.ni/?page_id=353
- [4] PubChemCompound. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Terbutryn#section=3D-Conformer>
- [5] Biblioteca digital de la Universidad Nacional de Colombia. <http://www.bdigital.unal.edu.co/4363/3/192818.20112.pdf>
- [6] Banco de Imágenes: Fotos Libres de Derechos y Vectores – 123RF https://es.123rf.com/photo_28862679_dolor-de-diclofenaco-y-de-drogas-inflamacion-aine--estructura-quimica-formula-convencional-esqueleti.html
- [7] Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes. <http://www.prtr-es.es/Clorfenvinfos,15617,11,2007.html>
- [8] Imagen obtenida de: <https://en.wikipedia.org/wiki/Chlorfenvinphos>
- [9] Cambio Instituto Nacional de Ecología y Climático. <http://www2.inecc.gob.mx/sistemas/plaguicidas/pdf/pentaclorofenol.pdf>
<http://www.prtr-es.es/Pentaclorofenol-PCP,15636,11,2007.html>
- [10-11] El Desinsectador y Desratizador. <https://desinsectador.com/2014/01/26/sobre-el-pentaclorofenol-como-protector-de-la-madera/> - Depositphotos <https://mx.depositphotos.com/104983950/stock-photo-molecular-structure-of-pentachlorophenol.html>
- [12] Agencia Estatal Boletín Oficial del Estado (BOE). Directiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo y del Consejo de 12 de agosto de 2013 por la que se modifican las Directivas 2000/60/CE y 2008/105/CE en cuanto a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas. <https://www.boe.es/doue/2013/226/L00001-00017.pdf>
- [13] Gogate y Pandit 2004. [http://dx.doi.org/10.1016/S1093-0191\(03\)00031-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1093-0191(03)00031-5)

11. Bibliografía

[14] S. Ruiz Marrondo.

<http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6423/08cap5.pdf;sequence=8>

[15] G.Salas C. "Tratamiento por oxidación avanzada (reacción Fenton) de aguas residuales de la industria textil". 2010. Tesis doctoral. Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

<http://revistasinvestigacion.unmsm.edu.pe/index.php/quim/article/viewFile/4551/3635>

[16] I. Carra Ruiz. "Estudio de la degradación de paracetamol mediante foto-Fenton a pH natural". 2011. TFM. Universidad de Almería.

[17] G. Herrera. "Degradación de contaminantes presentes en agua mediante fotocatalisis solar". 2014. TFG. Universidad Nacional Autónoma de Mexico.

[18] A. Cabrera, J.L. Casas, M. I. Maldonado, L. Santos-Juanes. "Combinación de fotocatalisis solar con biorreactores de membrana para el tratamiento de aguas tóxicas. Modelado del proceso foto-Fenton como herramienta de diseño y optimización". 2014. Universidad de Almería.

[19] Boletín Oficial del Estado nº 64 del 15 de Marzo del 2016, con resolución el 3 de Marzo de 2015 del Ministerio de Empleo y Seguridad Social, se registran y publican las tablas salariales para el año 2015 del Convenio Colectivo general de trabajo para la industria textil.

<https://www.boe.es/boe/dias/2016/03/15/pdfs/BOE-A-2016-2624.pdf>

[20] Impuestos sobre la Sociedad, Boletín Oficial del Estado. Real Decreto BOE-A-2014-12328.

<https://www.boe.es/buscar/pdf/2014/BOE-A-2014-12328-consolidado.pdf>

[21] Boletín Oficial del Estado, con resolución el 27 de Diciembre de 2016, de la Secretaría de Estado de Función Pública, por la que se establece, a efectos de cómputos de plazos, el calendario de días inhábiles en el ámbito de la Administración General del Estado para el año 2017. <https://www.boe.es/boe/dias/2016/12/30/pdfs/BOE-A-2016-12486.pdf>

[22] Alromar, Energías de futuro. <http://www.alromar-energia.es/blog/tag/mantenimiento-fotovoltaica/>

[23] ENDESA. Precio del kWh. <https://www.endesaclientes.com/pvpc-precio-voluntario-pequeno-consumidor.html>

[24] Manual planta de fotocatalisis solar Solardetox Acadus-2001.

[25] Vadequímica, ácido sulfúrico. <https://www.vadequimica.com/acido-sulfurico-25-litros.html>

11. Bibliografía

- [26] Vadequímica, sosa caustica. <https://www.vadequimica.com/sosa-caustica-1kg-25-kg.html>
- [27] Vadequímica, Sulfato ferroso heptahidratado. <https://www.vadequimica.com/sulfato-ferroso-7-hidrato-25kg.html>
- [28] Vadequímica, agua oxigenada. <https://www.vadequimica.com/agua-oxigenada-5-litros.html>
- [29] Canon de Saneamiento. Establecido mediante la Ley 2/1992, de 26 de marzo, de Saneamiento de las Aguas Residuales de la Comunidad Valenciana.
<http://www.epsar.gva.es/sanejament/canon/canon.aspx?idtipo=61>
- [30] EPSAR (Entidad de Saneamiento de Aguas) las tarifas del Canon 2017.
<http://www.epsar.gva.es/sanejament/docs/156.pdf>
- [31] Decreto 266/1994, de 30 de diciembre, del Gobierno valenciano, por el que se aprueba el Reglamento sobre el Régimen Económico-Financiero y Tributario del Canon de saneamiento. (DOGV núm. 2418 de 31.12.1994)
http://www.dogv.gva.es/portal/ficha_disposicion.jsp?L=1&sig=2882%2F1994&url_lista
- [32] Gobierno de España, Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente.
<http://www.chj.es/es-es/ciudadano/tasasycanones/Paginas/CanondeControldeVertidos.aspx>
- [33] Ordenanza Municipal de Vertidos a la red General de Saneamiento. Paiporta. 2012.
http://paiporta.es/librerias/ver_pdf.php?tab=ordenanzas&nc_cod=codigo&cod=81&nc_pdf=pdf
- [34] “Desarrollo de nuevas estrategias basadas en la integración de procesos fotoquímicos para el tratamiento de aguas residuales complejas”. Universidad Politécnica de Valencia.
<http://www.upv.es/contenidos/ENCDOC/info/U0690362.pdf>

12. APÉNDICES

APÉNDICES

12. Apéndices

12.1. Normativa

LISTA DE SUSTANCIAS PRIORITARIAS EN EL ÁMBITO DE LA POLÍTICA DE AGUAS

Número	Nº CAS (*)	Nº UE (*)	Nombre de la sustancia prioritaria (*)	Identificada como sustancia poligona prioritaria
(1)	15972-60-8	240-110-8	Alacoloro	
(2)	120-12-7	204-371-1	Antraceno	X
(3)	1912-24-9	217-617-8	Atrazina	
(4)	71-43-2	200-753-7	Benceno	
(5)	No aplicable	No aplicable	Difeniléteres bromados	X (*)
(6)	7440-43-9	231-152-8	Cadmio y sus compuestos	X
(7)	85535-84-8	287-476-5	Cloroalcanos, C ₁₀₋₁₁	X
(8)	470-90-6	207-432-0	Clorfeninfos	
(9)	2921-88-2	220-864-4	Clorpirinfos (Clorpirinfos-etilo)	
(10)	107-06-2	203-458-1	1,2-Dicloroetano	
(11)	75-09-2	200-838-9	Diclorometano	
(12)	117-81-7	204-211-0	Ftalato de di(2-etilhexilo) (DEHP)	X
(13)	330-54-1	206-354-4	Diuron	
(14)	115-29-7	204-079-4	Endosulfán	X
(15)	206-44-0	205-912-4	Fluoranteno	
(16)	118-74-1	204-273-9	Hexaclorobenceno	X
(17)	87-68-3	201-765-5	Hexaclorobutadieno	X
(18)	608-73-1	210-168-9	Hexaclorociclohexano	X
(19)	34123-59-6	251-835-4	Isoproturón	
(20)	7439-92-1	231-100-4	Plomo y sus compuestos	
(21)	7439-97-6	231-106-7	Mercurio y sus compuestos	X
(22)	91-20-3	202-049-5	Nafaleno	
(23)	7440-02-0	231-111-4	Níquel y sus compuestos	
(24)	No aplicable	No aplicable	Nonilfenoles	X (*)
(25)	No aplicable	No aplicable	Octilfenoles (*)	
(26)	608-93-5	210-172-0	Pentaclorobenceno	X
(27)	87-86-5	201-778-6	Pentaclorofenol	
(28)	No aplicable	No aplicable	Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) (*)	X
(29)	122-34-9	204-535-2	Simazina	
(30)	No aplicable	No aplicable	Compuestos de tributilestaño	X (*)

Figura 23: Directiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo y del Consejo. Lista de sustancias prioritarias en el ámbito de política de las aguas, 1.

12. Apéndices

Número	Nº CAS (1)	Nº UE (2)	Nombre de la sustancia prioritaria (3)	Identificada como sustancia peligrosa prioritaria
(31)	12002-48-1	234-413-4	Triclorobencenos	
(32)	67-66-3	200-663-8	Triclorometano (cloroformo)	
(33)	1582-09-8	216-428-8	Trifluralina	X
(34)	115-32-2	204-082-0	Dicofol	X
(35)	1763-23-1	217-179-8	Ácido perfluoro-octano-sulfónico y sus derivados (PFOS)	X
(36)	124495-18-7	No aplicable	Quinoxifeno	X
(37)	No aplicable	No aplicable	Dioxinas y compuestos similares	X (*)
(38)	74070-46-5	277-704-1	Aclonifeno	
(39)	42576-02-3	255-894-7	Bifenox	
(40)	28159-98-0	248-872-3	Cibutrina	
(41)	52315-07-8	257-842-9	Cipermetrina (18)	
(42)	62-73-7	200-547-7	Diclorovós	
(43)	No aplicable	No aplicable	Hexabromociclododecanos (HBCDD)	X (1)
(44)	76-44-8/ 1024-57-3	200-962-3/ 213-831-0	Heptacloro y epóxido de heptacloro	X
(45)	886-50-0	212-950-5	Terbutrina	

Figura 24: Directiva 2013/39/UE del Parlamento Europeo y del Consejo. Lista de sustancias prioritarias en el ámbito de política de las aguas, 2.

12. Apéndices

12.2. Tablas salariales. BOE.



Área de producción

Grupo	Categoría	Dígitos
A	Auxiliar	26,84
	Operario máquinas auxiliares cinteria	26,84
	Auxiliar R.A.	26,84
B	Especialista preparación de tejidos	27,34
	Especialista torcidos y texturados	28,15
	Especialista de extrusión	27,34
	Especialista de cinteria	27,34
	Urtilidor cintas y cortador cintas	28,99
	Especialista teñido y apresto cintas	28,99
	Especialista de torcido de redes	28,15
	Especialista de redes	28,99
	Especialista R.A.	28,15
	C	Oficial de preparación
Oficial de tejeduría		33,76
Oficial de cinteria		31,46
Oficial modelista pasamanería manual		32,28
Oficial tejeduría tules y blondas		30,63
Fundidor y pinceador de plomos de agujas de tules y blondas		33,92
Oficial de máquina de extrusión		32,28
Oficial R.A.		31,46
Ayudante de contraмаestre		33,76
D		Contraмаestre
	Tulista	36,38
	Ayudantes técnicos R.A.	36,55
	Estampador R.A.	37,22
E	Contraмаestre R.A.	40,63
	Encargado de sección	43,80
	Tintorero-colorista R.A.	44,66
	Encargado R.A.	43,80
F	Jefe laboratorio R.A.	46,28
	Mayordomo	53,71
G	Jefe de producción R.A.	57,78
	Director técnico	61,20
	Director técnico R.A.	61,20
	Titulado superior R.A.	61,20

Área Investigación y desarrollo

Grupo	Categoría	Mes/euros
B	Ayudante de laboratorio	956,96
C	Oficial de laboratorio	1.182,33
D	Técnico de organización	1.232,41
E	Encargado de oficina técnica	1.407,77
	Jefe de calidad	1.407,77
F	Diseñador	1.407,77
	Jefe de laboratorio	1.633,23
	Teórico	1.633,23

A-2016-2014
 1 en 119 - 00001/0001

Figura 25: Boletín Oficial del Estado nº 64 del 15 de Marzo del 2016, con resolución el 3 de Marzo de 2015 del Ministerio de Empleo y Seguridad Social

12. Apéndices

12.3. Días laborables. BOE.

ANEXO

2017 - Calendario de días inhábiles

enero	febrero	marzo	abril
L M M J V S D	L M M J V S D	L M M J V S D	L M M J V S D
2 3 4 5 6 7 8	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5	1 2
9 10 11 12 13 14 15	6 7 8 9 10 11 12	6 7 8 9 10 11 12	3 4 5 6 7 8 9
16 17 18 19 20 21 22	13 14 15 16 17 18 19	13 14 15 16 17 18 19	10 11 12 13 14 15 16
23 24 25 26 27 28 29	20 21 22 23 24 25 26	20 21 22 23 24 25 26	17 18 19 20 21 22 23
30 31	27 28	27 28 29 30 31	24 25 26 27 28 29 30
mayo	junio	julio	agosto
L M M J V S D	L M M J V S D	L M M J V S D	L M M J V S D
1 2 3 4 5 6 7	1 2 3 4	1 2	1 2 3 4 5 6
8 9 10 11 12 13 14	5 6 7 8 9 10 11	3 4 5 6 7 8 9	7 8 9 10 11 12 13
15 16 17 18 19 20 21	12 13 14 15 16 17 18	10 11 12 13 14 15 16	14 15 16 17 18 19 20
22 23 24 25 26 27 28	19 20 21 22 23 24 25	17 18 19 20 21 22 23	21 22 23 24 25 26 27
29 30 31	26 27 28 29 30	24 25 26 27 28 29 30	28 29 30 31
31		31	
septiembre	octubre	noviembre	diciembre
L M M J V S D	L M M J V S D	L M M J V S D	L M M J V S D
1 2 3	1	1 2 3 4 5	1 2 3
4 5 6 7 8 9 10	2 3 4 5 6 7 8	6 7 8 9 10 11 12	4 5 6 7 8 9 10
11 12 13 14 15 16 17	9 10 11 12 13 14 15	13 14 15 16 17 18 19	11 12 13 14 15 16 17
18 19 20 21 22 23 24	16 17 18 19 20 21 22	20 21 22 23 24 25 26	18 19 20 21 22 23 24
25 26 27 28 29 30	23 24 25 26 27 28 29	27 28 29 30	25 26 27 28 29 30 31
30 31	30 31		

■ Días inhábiles en todo el territorio nacional

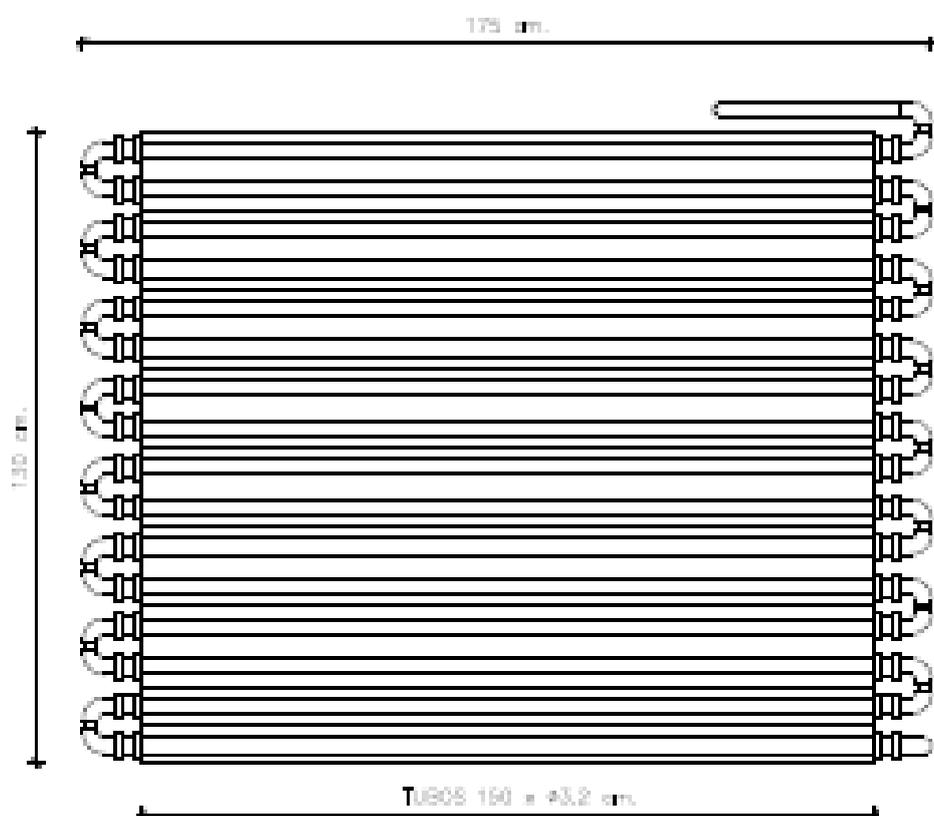
□ Días inhábiles sólo en el territorio de las CC.LL, que se especifican a continuación:

ENERO	Día 2: Andalucía, Aragón, Asturias, Castilla y León, Murcia, Ciudad de Melilla.
FEBRERO	Día 28: Andalucía.
MARZO	Día 1: Illes Balears. Día 20: Extremadura, Madrid.
ABRIL	Día 13: Andalucía, Aragón, Asturias, Illes Balears, Canarias, Cantabria, Castilla-La Mancha, Castilla y León, Comunidad Valenciana, Extremadura, Galicia, Madrid, Murcia, Navarra, País Vasco, La Rioja, Ciudad de Ceuta, Ciudad de Melilla. Día 17: Illes Balears, Cataluña, Comunidad Valenciana, Navarra, País Vasco, La Rioja. Día 24: Aragón, Castilla y León.
MAYO	Día 2: Madrid. Día 17: Galicia. Día 30: Canarias. Día 31: Castilla-La Mancha.
JUNIO	Día 9: Murcia, La Rioja. Día 15: Castilla-La Mancha.
JULIO	Día 25: Galicia, Navarra, País Vasco. Día 28: Cantabria.
SEPTIEMBRE	Día 1: Ciudad de Ceuta, Ciudad de Melilla. Día 8: Asturias y Extremadura. Día 11: Cataluña. Día 15: Cantabria.
OCTUBRE	Día 9: Comunidad Valenciana.
DICIEMBRE	Día 26: Cataluña.

Sec. I. BOE-A-2016-12488
 Publicado en HW: boe.es

Figura 26: Calendario de días laborable del Boletín Oficial del Estado.

12.4. Esquemas de la planta industrial.



ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES PRESENTES EN AGUAS POR APLICACIÓN DE PROCESO FOTO-FENTON.
ESTUDIO DE ACOPLAMIENTO POR DEPURACIÓN BIOLÓGICA.

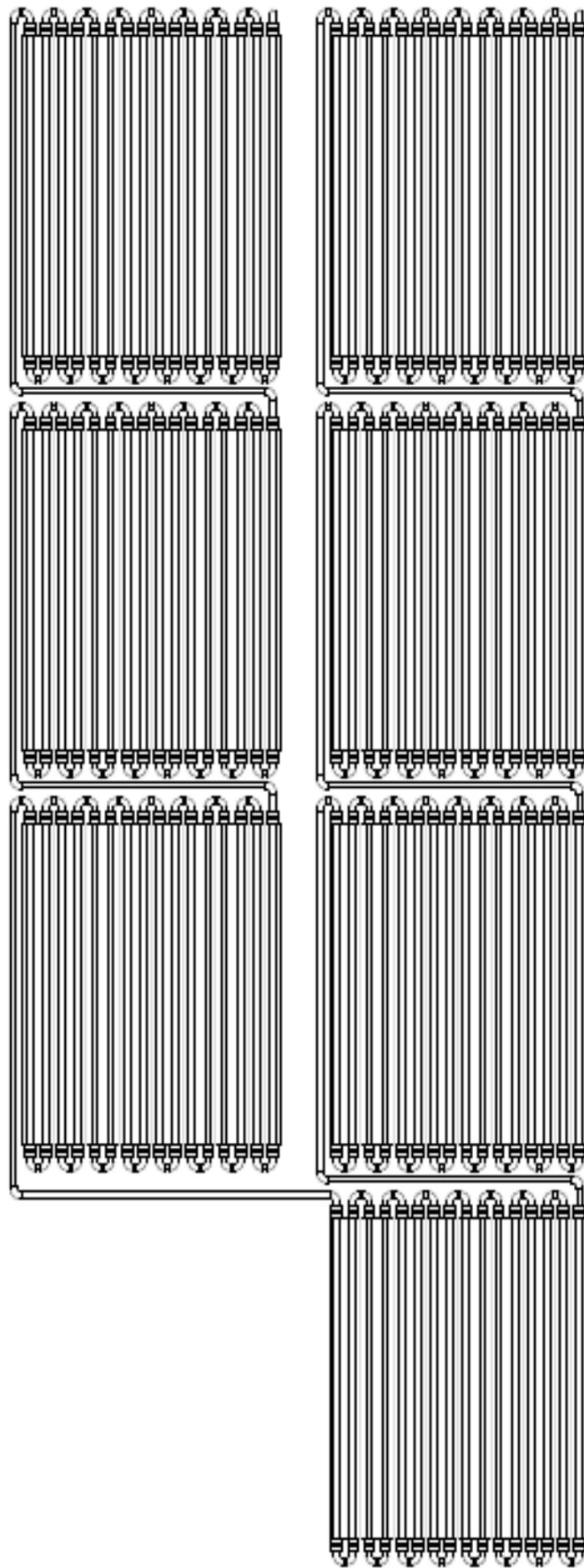
ESQUEMA PLANTA DE FOTOCATÁLISIS SOLAR SOLARDETOX ACADUS-2000, 1 MÓDULO

APROBADO POR:
Ana María Ansel Payá

PROPIETARIO:
Lidia Lersbach Rosa

FECHA:
Julio 2017

ESCALA:
1/5



ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES PRESENTES EN AGUAS POR APLICACIÓN DE PROCESO FOTO-FENTON.
 ESTUDIO DE ACOPLAMIENTO POR DEPURACIÓN BIOLÓGICA.

ESQUEMA DE LA PLANTA INDUSTRIAL COMPUESTA DE 7 MÓDULOS

APROBADO POR:
 Ana María Amat Payó

PROPIETARIO:
 Lucía Lorente Rosa

FECHA
 Julio 2017

ESCALA
 1/30