



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

Influencia de la concentración de oxidante y del tiempo de tratamiento en la regeneración de carbón activo saturado mediante la aplicación de procesos tipo Fenton

MEMORIA PRESENTADA POR:

Borja Alfonso Aragón

TUTOR/A:

Lucas Santos-Juanes Jordá

COTUTOR/A:

Antonio Arques Sanz

GRADO DE INGENIERÍA QUÍMICA

ÍNDICE

RESUMEN	6
RESUM	7
ABSTRACT	8
1. Introducción	9
1.1 El agua.....	9
1.2 Antecedentes	9
1.3 Estado del arte de las aguas residuales	10
1.4 Contaminación hídrica.....	12
1.4.1 Tipos de contaminantes emergentes en el agua.....	13
1.4.1.1 Productos farmacéuticos	13
1.4.1.2 Microorganismos patógenos.....	14
1.4.1.3 Compuestos orgánicos.....	14
1.4.1.4 Compuestos inorgánicos y sustancias radioactivas	15
1.5 Tratamiento general de aguas residuales.....	15
1.5.1 Pretratamiento	15
1.5.2 Tratamiento primario.....	16
1.5.3 Tratamiento secundario	16
1.5.4 Tratamiento terciario o avanzado.....	17
1.5.4.1 Carbón activo	17
1.5.4.2 Regeneración del carbón activo	18
1.5.4.3 Fenton.....	20
2. Objetivos	22
3. Procedimiento experimental	23
3.1 Equipo empleado	23
3.2 Determinación del contaminante	26
3.3 Determinación de los parámetros.....	29
3.4 Metodología experimental	31

3.4.1 Regeneración de 1h, 2 μ L de peróxido	31
3.4.2 Regeneración de 2h, 4 μ L de peróxido	34
3.4.3 Regeneración de 1h, 4 μ L de peróxido	35
3.4.4 Regeneración de 2h, 1 μ L de peróxido	37
3.4.5 Regeneración de 1h, 1 μ L de peróxido	39
4. Resultado óptimo y Discusión	40
5. Escalado industrial	43
5.1 Introducción al escalado	43
5.2 Cálculos del escalado	44
6. Estudio económico	50
7. Conclusión	60
8. Bibliografía	60

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Mapa por comunidades autónomas con el valor de inversión necesaria	11
Figura 2. Principales procesos de pretratamiento de aguas residuales	15
Figura 3. Espectrofotómetro de barrido Merck	23
Figura 4. Tiras reactivas medidoras de la concentración de H ₂ O ₂	24
Figura 5. Columna de carbón activo	24
Figura 6. Sistema de recirculación de la columna	25
Figura 7. Medidor de la DQO	26
Figura 8. Molécula de contaminante “Cibacron Brilliant red”	27
Figura 9. Barrido de longitudes de onda	28
Figura 10. Primera saturación del experimento 1	32
Figura 11. Escala de concentraciones de peróxido	32
Figura 12. Tiras reactivas del experimento 1	33
Figura 13. Segunda saturación del experimento 1	34
Figura 14. Primera saturación del experimento 3	35
Figura 15. Tiras reactivas del experimento 3	36
Figura 16. Segunda saturación del experimento 3	36
Figura 17. Primera saturación del experimento 4	37
Figura 18. Segunda saturación del experimento 4	38
Figura 19. Primera saturación del experimento óptimo	40
Figura 20. Segunda saturación del experimento óptimo	41
Figura 21. Tercera saturación del experimento óptimo	42
Figura 22. Proceso industrial de la columna de carbón activado	47
Figura 23. Bomba centrífuga	48
Figura 24. Diagrama definido por la curva de la bomba	49
Figura 25. Columna de carbón activo	51
Figura 26. Peróxido de hidrógeno (Agente oxidante)	52
Figura 27. Sulfato de hierro heptahidratado	53

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1. Activación de H ₂ O ₂ con Fe ²⁺	20
Ecuación 2. Activación de H ₂ O ₂ con Fe ³⁺	20
Ecuación 3. Abstracción de hidrógeno.....	20
Ecuación 4. Adición a la estructura del contaminante	20
Ecuación 5. Transferencia de carga	20
Ecuación 6. Protonación del radical hidroxilo.....	20
Ecuación 7. Formación de Fe ³⁺ con transferencia de carga.....	20
Ecuación 8. Combinación de radicales hidroxilo	21
Ecuación 9. Recombinación de radicales hidroxilo con HO ₂	21
Ecuación 10. Regeneración de Fe ²⁺	21
Ecuación 11. Descomposición de H ₂ O ₂	29
Ecuación 12. Función del principio de semejanza	43
Ecuación 13. Relación altura – diámetro de la columna.....	44
Ecuación 14. Relación entre escala de laboratorio y escala industrial	45
Ecuación 15. Volumen de agua contaminada tratada	50
Ecuación 16. Inversión total del proceso.....	52
Ecuación 17. Costes de operación de la regeneración del carbón activo.....	55
Ecuación 18. Costes de amortización del proceso.....	55

RESUMEN

Como bien se detalla en la memoria, en la Tierra existe un problema real de contaminación de las aguas y que está condicionado por las actividades que generan los humanos degradando los recursos hídricos de nuestro planeta. De esta forma, se motiva a los investigadores a que centren sus investigaciones en la solución óptima para intentar conseguir una estabilidad hídrica. Este es el motivo por el cual se establece como objetivo principal la optimización de la regeneración del carbón activo, el cual se trata de uno de los adsorbentes más importantes en la depuración de las aguas mediante el empleo de procesos tipo Fenton.

Para conseguir este objetivo, se han realizado en el laboratorio una serie de experimentos en los que las variables controladas cambiaban su valor en cada experimento. De modo que, se pudiera analizar los cambios producidos en el tratamiento de las aguas y atribuirlo al cambio que sufrían las variables. Se tomaron como variables controladas: el tiempo de tratamiento y la concentración de agente oxidante. Con lo que, con un análisis posterior de los resultados, se consiguió determinar las condiciones óptimas para conseguir la regeneración completa de nuestro carbón activo.

En varias de las condiciones testeadas se logró el objetivo principal de este proyecto, con lo que se optó por elegir la opción que más reduce el tiempo de tratamiento. Esta opción emplea mayor cantidad de reactivo oxidante, sin embargo, permite reducir los costes de amortización de las instalaciones, ya que el tiempo de regeneración del carbón es menor, con lo que aumentan las horas productivas de los equipos e instalaciones. Por otro lado, el coste de operación aumenta al consumir mayor cantidad de reactivos; aunque en este caso la importancia de los costes de operación es menor en el coste total que los costes de amortización.

Finalmente, con las condiciones anteriormente seleccionadas se aplicaron tres ciclos consecutivos (saturación-regeneración) obteniendo en los todos los casos el mismo comportamiento regenerativo sobre el carbón activado. Esto demuestra que estas condiciones pueden aplicarse sucesivamente sin perder características de adsorción sobre el carbón activado y manteniendo las propiedades originales.

Palabras clave: Fenton, regeneración, estabilidad hídrica, carbón activado, coste total.

RESUM

Com bé es detalla en la memòria, en la Terra existeix un problema real de contaminació de les aigües i que està condicionat per les activitats que generen els humans degradant els recursos hídrics del nostre planeta. D'aquesta manera, es motiva als investigadors al fet que centren les seues investigacions en la solució òptima per a intentar aconseguir una estabilitat hídrica. Aquest és el motiu pel qual s'estableix com a objectiu principal l'optimització de la regeneració del carbó actiu, el qual es tracta d'un dels adsorbents més importants en la depuració de les aigües mitjançant l'ús de processos Fenton.

Per a aconseguir aquest objectiu, s'han realitzat en el laboratori una sèrie d'experiments en els quals les variables controlades canviaven el seu valor en cada experiment. De manera que, es poguera analitzar els canvis produïts en el tractament de les aigües i atribuir-lo al canvi que patien les variables. Es van prendre com a variables controlades: el temps de tractament i la concentració d'oxidant. Amb el que, amb una anàlisi posterior dels resultats, es va aconseguir determinar les condicions òptimes per a aconseguir la regeneració completa del nostre carbó actiu.

En diverses de les condicions testades es va aconseguir l'objectiu principal d'aquest projecte, amb el que es va optar per triar l'opció que més redueix el temps de tractament. Aquestà opció utilitza major quantitat de reactiu oxidant, no obstant això, permet reduir els costos d'amortització de les instal·lacions, ja que el temps de regeneració del carbó és menor, amb el que augmenten les hores productives dels equips i instal·lacions. D'altra banda, el cost d'operació augmenta en consumir major quantitat de reactius; encara que en aquest cas la importància dels costos d'operació és menor en el cost total que els costos d'amortització.

Finalment, amb les condicions anteriorment seleccionades es van aplicar tres cicles consecutius (saturació-regeneració) obtenint en tots els casos el mateix comportament regeneratiu sobre el carbó activat. Això demostra que aquestes condicions poden aplicar-se successivament sense perdre característiques d'adsorció sobre el carbó activat i mantenint les propietats originals.

Paraules clau: Fenton, regeneració, estabilitat hídrica, carbó activat, cost total.

ABSTRACT

As detailed in the memory, there is a real water pollution problem on Earth and that is conditioned by the activities generated by humans by degrading the water resources of our planet. In this way, researchers are encouraged to focus their research on the optimal solution to try to achieve water stability. For this reason, the optimization of the regeneration of active coal is set as the main objective which is one of the most important adsorbents in water purification through the use of Fenton-type processes.

To achieve this goal, a series of experiments have been carried out in the laboratory where controlled variables changed their value in each experiment. Thus, the changes produced in water treatment could be analyzed and attributed to the change suffered by the variables. The following variables were taken as controlled variables: treatment time and oxidant concentration. With a subsequent analysis of the results, it was possible to determine the optimal conditions to achieve the complete regeneration of our activated coal.

In several of the conditions tested, the main objective of this project was achieved, so it was decided to choose the option that most reduces the treatment time. This option uses a greater amount of oxidant reagent, however, it allows reducing the amortization costs of the facilities, since the carbon regeneration time is shorter, thus increasing the productive hours of the equipment and facilities. On the other hand, the operating cost increases when consuming more reagents; although in this case the importance of the operating costs is lower than the amortization costs in the total cost.

Finally, with the previously selected conditions, three consecutive cycles (saturation-regeneration) were applied, obtaining in all cases the same regenerative behavior on activated coal. This shows that these conditions can be applied successively without losing adsorption characteristics on the activated coal and maintaining the original properties.

Key words: Fenton, regeneration, water stability, activated coal, total cost,

1. Introducción

1.1 El agua

La presencia de agua durante el transcurso de la humanidad ha marcado la diferencia para obtener un gran desarrollo y evolución, siendo clave para asegurar la supervivencia de la especie humana. Una buena calidad de las aguas que se consumen, tanto para ingesta en seres vivos, como elemento básico para llevar a cabo muchos procesos industriales en la actualidad, hacen necesario un exigente control asegurando la máxima calidad.

Sin embargo, la sociedad sufre una constante evolución industrial y tecnológica que genera un aumento de las actividades industriales, siendo estas el mayor motivo por el cual se vierten a los efluentes naturales (ríos, océanos, mares, lagos y aguas subterráneas) todo tipo de materias orgánicas, así como sustancias tóxicas que no provienen de origen orgánico: trazas de metales pesados, compuestos tóxicos, microorganismos indeseables para la manutención de las aguas, etc. Este es el principal problema de nuestro entorno, es decir, las enfermedades causadas por los contaminantes químicos. [20]

Este incremento en el vertido de las aguas impide que la Tierra se purifique por medios naturales, de este modo, los vertidos se almacenan finalmente en los océanos, los cuales abarcan el 97% del agua existente en nuestro planeta.

1.2 Antecedentes

El suministro urbano español nació en su gran mayoría durante el siglo XX. En esta época, se empezaron a eliminar rápidamente todos los lavaderos públicos, con lo que las personas que vivían de ello tuvieron que encontrar otra profesión. Fue entonces cuando el agua empezaba a llegar a algunos domicilios españoles que se adaptaban con gran facilidad a las nuevas comodidades que disponían. Se empezaron a definir todas las estructuras necesarias para la administración de las aguas, del mismo modo, se desarrollaron planes de futuro donde se generaban confederaciones hidrográficas que se encargarían de gestionar los recursos naturales manteniendo en todo momento su control. Se trata de tiempos en los que la industria apenas existía y España era un país aislado donde la mayoría de la producción se centraba en la agricultura siendo no solo importante sino también necesaria.

Durante las primeras décadas, se empezó con la construcción y promoción de grandes obras públicas tales como canales o presas. En estos momentos, no existía preocupación por racionalizar el consumo, ni siquiera por arreglar las fugas que las presas o incluso las tuberías pudieran tener, debido que veían que los recursos hídricos aun podían incrementar porque por el momento faltaban muchas presas por construir y ciudades por abastecer.

Sin embargo, actualmente la industria y servicios españoles sobrellevan la mayor parte de la economía, así como gran parte del PIB español. Consecuentemente, la agricultura obtuvo una gran disminución suponiendo un 3% del PIB español en 2006, aunque si observamos la demanda de agua distribuida por sectores la agricultura implica alrededor de un 80% de la demanda. [1]

1.3 Estado del arte de las aguas residuales

Durante los últimos años, se ha incrementado a nivel mundial la presión sobre los recursos hídricos. Según la UNESCO, en el año 2003, el 69% del agua dulce disponible en el planeta se utilizaba para la agricultura, el 23% a la industria y el 8% al uso doméstico. Sin embargo, la evolución humana causa diversos efectos, entre ellos destaca la degradación de las aguas, que determina la actual situación y que se resume en un desequilibrio entre una creciente demanda del agua y la oferta existente. [2]

Este gran aumento en la aparición de las aguas residuales obliga a los ingenieros a satisfacer la demanda de agua potable aplicando tratamientos de depuración alternativos de forma eficiente y viable económicamente. [3]

Por término medio, los países ricos tratan aproximadamente un 70% de las aguas residuales urbanas e industriales que se generan. Esta proporción disminuye a medida que los países se encuentran peor posicionados económicamente, países de rentas medio-altas tratan el 38% de las aguas residuales con el fin de poder ser reutilizadas, en países de rentas medio-bajas solo tratan el 28% de estas aguas, y en los países pobres tan solo el 8%. [4]

Actualmente, en España las inversiones realizadas para mantener el control y la calidad de las aguas provienen del Ministerio de Medio Ambiente, siendo la gestión de aguas marinas y superficiales el segundo proyecto que recauda mayor cantidad de inversiones llevando a cabo la regulación de las aguas.

Por otro lado, la lucha contra la contaminación de las aguas subterráneas y de los suelos es el cuarto proyecto con mayores inversiones, situando la gestión de la calidad de las aguas como uno de los principales focos de inversión española.

Durante los últimos años se han realizado informes sobre la depuración de las aguas en España, determinando la calidad del agua final y la eficiencia de los tratamientos empleados. Concluyendo que eran necesarias actuaciones por parte de la Administración General del Estado (AGE) con un valor de inversión de aproximadamente 397 millones de euros. Sin embargo, existen otras actuaciones que recaen sobre las comunidades autónomas (CCAA) alcanzando una necesidad de inversión de 681 millones de euros. Concretamente, se trata de 390 actuaciones, de las cuales 106 pertenecen a la AGE y 284 sobre las comunidades autónomas correspondientes, como bien se puede observar en la **Figura 1**.

Hay que destacar que estas medidas se adoptan para adecuarse a la Directiva Europea de tratamiento de las aguas residuales. Sin embargo, también existen medidas relacionadas con la disminución de la contaminación puntual, como por ejemplo en nuevos dispositivos en las plantas de tratamiento, sistemas de drenaje sostenibles, etc.

Por tanto, las inversiones para cubrir el déficit de depuración de las aguas son muy altas, pero no son únicas debido a las distintas medidas de contaminación puntual que se tienen en cuenta en el Plan Hidrológico de España. [8]



Figura 1. Mapa por comunidades autónomas con el valor de inversión necesaria

1.4 Contaminación hídrica

El acceso al agua al agua potable puede convertirse en el principal problema a nivel mundial, a pesar de que las disponibilidades de este recurso (9.000 km³ anuales) son las suficientes para abastecer a más de 7.000 millones de personas. Por un lado, por la mala distribución del agua en el planeta, ocasionando que 26 países se consideren a nivel mundial deficitarios de este recurso y otros 18 se encuentren en una situación precaria. Y por otro lado, el aumento en la contaminación de este recurso no cesa, bien sean aguas subterráneas, aguas superficiales, continentales o costeras. La OMS considera que el agua está contaminada cuando su composición se ve modificada perdiendo las condiciones que la hacían apta para su función. Todo ello genera consecuencias muy negativas. [18]

Sobre la salud de la población: si bien es cierto que el PNUMA (Geo Yearbook, 2007) estimaba que el 83% de la población mundial tenía acceso al agua potable, esto excluía a más de mil millones de personas, además a esta población se le añadía el deterioro de la calidad de las aguas que utilizan para acciones como beber, lavarse, cocinar, etc.

Sobre la salud de los ecosistemas: el aumento de nitrógeno y fósforo en las aguas dulces, así como en las zonas costeras ha impulsado un crecimiento de plantas y algas que se traduce en una falta de oxígeno para otras especies.

Riqueza piscícola de ríos, lagos y mares: en los países más desarrollados la contaminación de las aguas junto con la explotación forestal son las causas de un exceso de nutrientes en ríos, lagos y mares, que terminan asfixiando a muchos ecosistemas.

Sobreexplotación de los acuíferos: esta sobreexplotación ha llevado en algunos casos que la tabla freática descienda decenas de metros, provocando el hundimiento del terreno.

La comunidad científica se ha centrado durante décadas en el estudio de distintos contaminantes que están presentes en el medio ambiente y cuya concentración se ve limitada por distintas legislaciones. [5]

1.4.1 Tipos de contaminantes emergentes en el agua

Como consecuencia del desarrollo tecnológico e industrial, la comunidad científica ha implementado nuevas técnicas y metodologías para la identificación de nuevos contaminantes que han pasado desapercibidos durante años por la tecnología convencional de detección de contaminantes. Estos contaminantes pueden afectar tanto a la salud de las personas como a la sustentabilidad del ecosistema en aquellas zonas donde se pueden encontrar en mayor concentración.

Estos contaminantes se denominan contaminantes emergentes y comprenden un amplio rango de compuestos químicos, agentes tensioactivos, plastificantes, productos farmacéuticos, productos de cuidado personal, y aditivos utilizados en la industria. Estos contaminantes no se identifican normalmente en el monitoreo de programas de tratamiento de aguas. En estos contaminantes también están incluidas nuevas síntesis de compuestos químicos e incluso nuevas disposiciones de aquellos productos químicos ya existentes y de los que se tiene una información bastante escasa de sus consecuencias. [6]

1.4.1.1 Productos farmacéuticos

Una amplia gama de estos productos ha sido detectada tanto en aguas superficiales como en aguas subterráneas, señalando que el origen de estos son los vertidos de aguas residuales. La mayor preocupación recae sobre los hallazgos de estos productos en aguas potables, debiéndose a la falta de procesos en las plantas de tratamiento donde se eliminen estos contaminantes que siempre han pasado inadvertidos.

Este tipo de productos son transportados mediante el ciclo del agua con lo que finalmente son descargados a los ecosistemas destruyendo su ecología. A nivel mundial, los fármacos más utilizados por la sociedad son los que acaban depositándose en el medio ambiente. Estos medicamentos son:

Analgésicos: fármacos de mayor consumo mundial y los de mayor automedicación; el Asa y el diclofenaco se encontraron en aguas residuales, mientras que el ibuprofeno, naproxeno y acetaminofén se reportaron en aguas residuales hospitalarias.

Antihipertensivos: empleados para la hipertensión arterial, la cual es la enfermedad cardiovascular más común del mundo. Los más comunes son: calcio-antagonista, inhibidores de la enzima convertidora de angiotensina y los β -bloqueadores.

Antibióticos: estos fármacos son muy usados por su efecto contra patógenos en animales y en humanos, aunque también se puede observar en la preservación de alimentos. Los antibióticos comúnmente reportados en el medio ambiente son: tetraciclinas, aminoglucósidos, macrólidos, betalactámicos y la vancomicina.

1.4.1.2 Microorganismos patógenos

Generalmente, los microorganismos considerados como patógenos (bacterias, protozoos, virus, y todos aquellos microorganismos que producen o transmiten enfermedades) llegan al agua mediante restos orgánicos que producen las personas infectadas. Este tipo de contaminación requiere de un gran control sobre las aguas. Por este motivo, en los países en vías de desarrollo estos organismos generan una gran preocupación debido que los patógenos son uno de los principales motivos de la muerte prematura, sobre todo en los niños.

1.4.1.3 Compuestos orgánicos

En este tipo de contaminación se suelen ver involucrados los océanos y los mares, siendo uno de los sumideros de la contaminación orgánica más importantes en todo el mundo. Multitud de estas moléculas orgánicas provienen de los hidrocarburos (generalmente petróleo), de los plásticos desechables, detergentes, disolventes, etc.

Cabe destacar, que la mayoría de los hidrocarburos encontrados en las aguas motivados normalmente por la limpieza rutinaria de los tanques de petroleros y de los escapes que genera la propia industria petrolera. Por el contrario, los accidentes marinos de barcos petroleros libera solo un 12% de la contaminación total de hidrocarburos que se reportan.

1.4.1.4 Compuestos inorgánicos y sustancias radioactivas

En esta clasificación se incluyen los metales tóxicos, como el mercurio y el plomo, los ácidos de origen antropogénico y las sales. Si estos compuestos se encuentran en una gran concentración podrían causar daños muy graves a los seres vivos en forma de enfermedades e intoxicaciones, y al medio ambiente disminuyendo considerablemente los rendimientos agrícolas.

Por el contrario, si se tratase de isótopos radioactivos solubles en el agua se podrían ir acumulando a lo largo de las cadenas tróficas, lo que provocaría que en algún momento la concentración de estos isótopos radioactivos en los seres vivos podría ser mayor que la concentración que tenían las aguas ocasionando graves problemas de salud como cáncer, problemas genéticos, etc.

1.5 Tratamiento general de aguas residuales

El control de la calidad de las aguas no es técnicamente difícil, sin embargo, si se trata de un campo muy amplio y de una gran complejidad. El tratamiento general de las aguas residuales se puede dividir en 4 etapas: pretratamiento, tratamiento primario, tratamiento secundario y tratamiento terciario o avanzado.

1.5.1 Pretratamiento

En el tratamiento preliminar el objetivo principal es la eliminación total o parcial de las condiciones indeseables que están presentes en las aguas y que se corresponden con la estética de las plantas de tratamiento de aguas. De este modo, se protegerán las instalaciones y se asegurará un buen funcionamiento durante los procesos de tratamiento posteriores [7]. Algunos de los pretratamientos más importantes son:

PROCESO	OBJETIVO
Rejas o Tamices	Eliminación de residuos sólidos gruesos
Trituradores	Desmenuzamiento de sólidos
Desarenadores	Eliminación de arenas y gravilla
Desengrasadores	Eliminación de aceites y grasas
Preaeración	Control de olor y mejoramiento del comportamiento hidráulico

Figura 2. Principales procesos de pretratamiento de aguas residuales

1.5.2 Tratamiento primario

Durante los distintos procesos que se llevan a cabo en el tratamiento primario se elimina la materia inorgánica que no se ha conseguido separar de las aguas con el pretratamiento, así como reducir una importante fracción de toda la materia orgánica que se estima que ronda entre el 25 y el 40% de la demanda biológica de oxígeno (DBO).

De igual manera, se reducen los sólidos en suspensión entre un 50 - 65%. Para llevar a cabo un tratamiento primario se suelen utilizar los siguientes procesos: flotación, sedimentación primaria, filtros gruesos, precipitación química, coagulación, floculación, filtración y oxidación química.

1.5.3 Tratamiento secundario

En el tratamiento secundario, se realizan tratamientos biológicos con el objetivo sedimentar todos los sólidos orgánicos reducidos o disueltos en las aguas residuales que se han obtenido en el tratamiento primario. Estos tratamientos biológicos sufren muchas modificaciones con el fin de adaptarse a la situación real de cada tratamiento, obteniendo como término medio una eficiencia del 85% al 95%. Dentro del grupo de tratamiento biológico se puede diferenciar:

Filtración biológica: se trata de un proceso que se basa en retener de forma física las moléculas orgánicas. Dependiendo de la capacidad de filtración se distingue entre: filtros clásicos (capacidad baja) y filtros comunes, biofiltros, aero-filtros, accelo-filtros (capacidad alta).

Lodos activados: bioproceso en el que se desarrolla la purificación de las aguas a su estado natural mediante la aplicación de microorganismos aerobios. Existen distintos tipos: convencional, contacto estabilización, aeración prolongada, y alta capacidad.

Otros métodos: lagunas de estabilización y aeradas, filtro anaeróbico, reactor de flujo ascendente, unox/linde, etc.

1.5.4 Tratamiento terciario o avanzado

Por último, durante el tratamiento terciario el objetivo principal es lograr una pureza más elevada en las aguas que se han tratado anteriormente con procesos del pretratamiento, así como del tratamiento primario como secundario. Estos efluentes podrán ser reutilizados para recargar acuíferos, agua para procesos industriales, etc. Los compuestos eliminados en esta etapa suelen ser: fosfatos, nitratos, bacterias, virus, sólidos totales y disueltos, algas y temperatura.

Los sólidos disueltos se eliminan mediante procesos como la ósmosis inversa o la electrodiálisis. Los fosfatos se desechan por precipitación, mientras que la eliminación de amoníaco y la desnitrificación de las aguas, se llevan a cabo por un proceso de anoxia y oxigenación.

Finalmente se suele añadir una etapa de desinfección en la que se destruyen de forma selectiva los microorganismos causantes de enfermedades, mediante luz UV, cloro u ozono.

1.5.4.1 Carbón activo

El carbón activo se trata de un material basado en una estructura porosa proveniente del carbón, cuya gran capacidad de adsorción de moléculas que se encuentran presentes en gases o líquidos proviene de su elevada área de superficie interna, que puede llegar hasta los 1.500 m² por cada gramo de carbón activo. Por este motivo, su aplicación principal tiene lugar en el tratamiento terciario de aguas residuales. [19]

Sin embargo, este material también es muy utilizado en la industria eliminando parte de los residuos peligrosos que emiten algunos procesos. De este modo, se permite que las empresas que utilizan este tipo de adsorción de contaminantes viertan esos efluentes que previamente han sido tratados mediante carbón activo a la red de alcantarillado.

Para tratar las aguas residuales industriales con carbón activo, se empleará una columna donde se dará lugar a una retención de los contaminantes (adsorbato). Cuyas moléculas se mantendrán unidas a la superficie del adsorbente (carbón activo) mediante el desequilibrio de fuerzas superficiales. Este proceso de eliminación de contaminantes de las aguas se denomina adsorción.

Por otro lado, este proceso de adsorción se trata fundamentalmente de un fenómeno termodinámico que implica dos tipos de fuerzas, de tipo física (fisisorción) y de tipo química (quimisorción).

En primer lugar, la fisisorción depende de fuerzas atractivas y repulsivas, además en aquellos casos donde el adsorbato se encuentre en un medio gaseoso, serán también responsables de la desviación de la idealidad de ese gas real. En el caso del carbón activo, las fuerzas predominantemente físicas son de tipo Van der Waals.

Sin embargo, en la quimisorción gobernará una formación de enlaces químicos entre las moléculas del contaminante y los átomos del adsorbente, de modo que, se encontrarán adheridos a la superficie del sólido que actúa como adsorbente. Consiguiendo que la concentración de esas moléculas bajará en las corrientes de agua residual industrial tratadas. [11]

Cabe destacar que, durante un proceso de adsorción, las moléculas del contaminante en ningún momento se destruyen, sino que, la adsorción se emplea como método de separación de contaminantes. De forma que, cuando el carbón activo se encuentra completamente saturado, todos sus sitios activos están ocupados por moléculas del contaminante. Por este motivo, es necesaria una regeneración del carbón activo, la cual se base en una destrucción del contaminante adherido a su superficie.

1.5.4.2 Regeneración del carbón activo

Para una regeneración del carbón activo, el fundamento teórico es el mismo que el de la adsorción pero teniendo en cuenta que se trata del proceso inverso. La regeneración se trata de un proceso de desorción, en el cual, se lleva a cabo la destrucción de un contaminante dejando libre los sitios activos del adsorbente.

Esta desorción generalmente se suele lograr con el aumento de la temperatura del proceso o disminuyendo la presión del sistema. También existen otras formas de desorción como la degradación por microorganismos, mediante la oxidación de los contaminantes, tratamiento biológico, extracción con disolvente, regeneración térmica etc. [12]

En la industria el método más empleado es la regeneración térmica. Se trata de un proceso que consta de cuatro etapas: la primera etapa es un secado del carbón activo, donde se lleva a cabo la evaporación del agua a una temperatura que oscila entre los 105 y 110 °C. Posteriormente, se inicia una desorción térmica de los compuestos orgánicos presentes en el sistema a una temperatura alrededor de 100 – 260 °C. Después de la desorción térmica, tiene lugar una pirólisis de los compuestos orgánicos no volátiles y una carbonización de los residuos de la pirólisis, en esta etapa la temperatura puede variar entre los 204 – 800 °C. Por último, se lleva a cabo una gasificación de los residuos carbonizados de la pirólisis. [13]

En este tipo de regeneración la eficiencia del proceso puede estimarse entre un 75 y un 98%, dependiendo de las temperaturas elegidas en cada etapa. Esto afirma que tras cada regeneración siempre habrá una pérdida de capacidad adsorbente por parte del carbón activo.

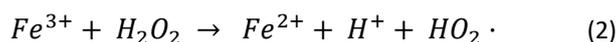
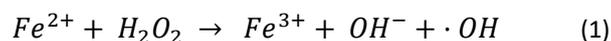
Por otro lado, el proceso desde un punto de vista energético es muy desfavorable, debido a las altas temperaturas que requieren algunas etapas de la regeneración. Además, será necesario trasladar el carbón activo mediante transporte por carretera a una planta de tratamiento que pueda soportar en cuanto a instalaciones el proceso de la regeneración térmica, ya que no todas las empresas disponen del instrumental necesario para realizarlo.

Por estos motivos, se plantea una regeneración del carbón activo saturado mediante procesos tipo Fenton. Este proceso evitaría un coste excesivo de la demanda energética, debido que el proceso Fenton puede interactuar con el contaminante adherido al carbón activo sin necesidad de aumentar la temperatura. Otro punto para destacar es la operabilidad del proceso tipo Fenton, la regeneración del carbón activo mediante este proceso se realiza en la misma columna de carbón activo que se ha utilizado en la adsorción, es decir, no es necesario extraer el carbón activo de la columna.

De este modo, los costes de transporte por carretera para realizar la regeneración en una planta de tratamiento se eliminarían. Además, la facilidad para realizar la regeneración aumentaría, porque si el carbón activo se mantiene dentro de la columna simplemente se tiene que intercambiar el flujo de aguas residuales con el de la disolución regenerativa para empezar con la etapa de regeneración.

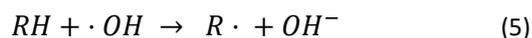
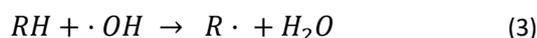
1.5.4.3 Fenton

El proceso de oxidación Fenton se descubrió en 1894 por Henry J. Fenton. Con este proceso se observó como el peróxido de hidrógeno es capaz de activarse con iones ferrosos para oxidar ácido tartárico, en medio ácido.



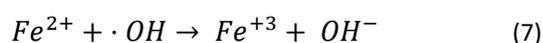
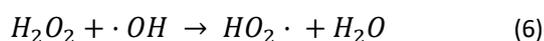
Durante este proceso no solo se generan radicales hidroxilo, también se generan radicales perhidroxilo ($OH_2 \cdot$), los cuales inician una reacción en cadena de oxidación de forma que eliminan toda la materia oxidable. Por otro lado, se comprobó en 2004 como los radicales perhidroxilo tienen un menor poder oxidante que los radicales hidroxilos (Domenech et al., 2004).

Debido al mayor poder oxidante de los radicales hidroxilos se llevarán a cabo unos mecanismos de reacción, los cuales se describen en las ecuaciones 3, 4 y 5, conocidas como: abstracción de hidrógeno, adicción a la estructura del contaminante, y transferencia de carga, respectivamente.

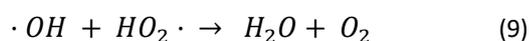
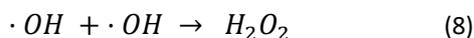


Por otra parte, los iones férricos Fe^{3+} pueden reaccionar con el peróxido de hidrógeno dando lugar a la regeneración del ion férrico Fe^{2+} . La constante de velocidad de dicha reacción es de $0.01 M^{-1}s^{-1}$, con lo que se considera de forma general que será la reacción limitante del proceso. [10]

Por otro lado, en el proceso Fenton puede verse limitada su eficiencia si al inicio del proceso hay un exceso de peróxido de hidrógeno o de iones de hierro (Ec. 6 y 7).



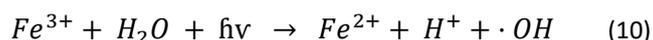
Del mismo modo, si se produce una recombinación de radicales $\cdot OH$ o la reacción de estos con radicales HO_2 disminuirá el rendimiento del sistema Fenton (Ec. 8 y 9).



El hierro en este proceso se puede utilizar de forma ferrosa (Fe^{2+}) o empleando el hierro en su forma férrica (Fe^{3+}), si la sal de hierro utilizada en el proceso es férrica se conoce el proceso como tipo Fenton. Sin embargo, también se puede combinar con radiación UV o solar aumentando significativamente la eficiencia del proceso y denominándose, foto-Fenton UV y foto-Fenton Solar, respectivamente.

La diferencia de eficiencia entre un proceso foto-Fenton y un proceso tipo Fenton se debe a la facilidad para generar radicales $\cdot OH$ utilizando una radiación incidente sobre el agua contaminada, y de esta forma favoreciendo al mismo tiempo la regeneración de Fe^{2+} (Ec. 10).

Este hecho se estudia desde el punto de vista de la formación de complejos acuosos de Fe^{3+} a pH ácidos, siendo estos capaces de absorber radiación en la banda del espectro correspondiente al Ultravioleta (UV) y visible, alcanzando de esta manera una fotoreducción que genera radicales $\cdot OH$.



2. Objetivos

Los objetivos principales del proyecto se pueden clasificar en:

1. Buscar las condiciones más favorables para la regeneración de una columna de carbón activo saturado, empleando como variables del proceso el tiempo de tratamiento y la concentración de agente oxidante.
2. Demostrar que con las condiciones de tratamiento más adecuadas se pueden realizar un mínimo de 3 ciclos saturación-regeneración manteniendo las propiedades de adsorción.
3. Realizar un escalado industrial adecuando los parámetros necesarios.
4. Analizar la viabilidad económica del proceso tipo Fenton para la regeneración de carbón activo en la industria.

3. Procedimiento experimental

3.1 Equipo empleado

El equipo utilizado para el estudio de la optimización de la regeneración del carbón activo saturado mediante el empleo de procesos Fenton se detalla a continuación:

- Espectrofotómetro



Figura 3. Espectrofotómetro de barrido Merck

El espectrofotómetro es un instrumento de laboratorio que proporciona información de la naturaleza de la muestra, esta se obtiene mediante la proyección de un haz de luz monocromática y realizando mediciones sobre la cantidad de luz que es absorbida por dicha sustancia (absorbancia). Estas mediciones se emplean en los espectros de luz ultravioleta y visible (200 a 850 nm), sobre los cuales se trabaja a nivel de laboratorio.

En nuestro caso, se utilizó un espectrofotómetro UH5300 HITACHI, equipado con un sistema óptico de doble haz con lámpara de flash de xenón. Este sistema de doble haz proporciona una mayor resolución y una más alta precisión en la toma de datos. Además, el largo de onda está determinado por la descomposición de un rayo de luz que ofrece un prisma. Posteriormente, la luz se hace pasar por una hendidura que determinará la intensidad del haz. Esta intensidad se vuelve a medir una vez ha traspasado la cubeta con la muestra, pudiendo medir la luz absorbida.

- Medidores de la concentración de peróxido



Figura 4. Tiras reactivas medidoras de la concentración de H_2O_2

Se trata de tiras reactivas medidoras de los niveles de peróxido disuelto en las disoluciones. Estas tiras están químicamente tratadas para desarrollar distintos colores y diferenciar entre varios tonos de colores en función de la concentración de peróxido que exista en la disolución, en este caso, empleadas para la determinación semicuantitativa de peróxidos que se obtenía a distintos intervalos de tiempo en la disolución regenerativa. Para cada estudio se deberán adecuar los distintos tipos de tiras a la concentración esperada, en nuestro procedimiento experimental se eligió la escala de concentración más pequeña posible (0 – 100 ppm), para observar cómo se reducía la concentración a escala de laboratorio.

- Columna de carbón activo



Figura 5. Columna de carbón activo

Se trata de la columna de carbón activo empleada para llevar a cabo todos los experimentos que constan en la optimización de los procesos de regeneración del carbón activo que contiene. En ella se colocan los 5 gramos de carbón activo que se han utilizado para eliminar el contaminante pudiendo ser utilizada tantas veces como se desee. Dentro de esta columna se originará la adsorción del contaminante. Sin embargo, no será hasta la regeneración del carbón activo donde se dará lugar a la destrucción del contaminante.

- Sistema de recirculación



Figura 6. Sistema de recirculación de la columna

Se trata de un sistema que consta principalmente de una bomba que recircula la disolución contaminada sobre la columna de carbón activo. De esta forma, a medida que pasa el tiempo en la disolución la concentración de contaminante se irá reduciendo mediante adsorción hasta que se sature el carbón activo. Con el mismo sistema, se recirculará la disolución regenerativa tipo Fenton que conlleva la destrucción del contaminante y consecuentemente la liberación de los sitios activos del carbón. La bomba también se utilizó para limpiar el carbón activo utilizando agua destilada, de modo que, después de llevar a cabo todas las regeneraciones con su tiempo de reacción determinado se paralizaran completamente todas las reacciones, porque uno de los parámetros a tener en cuenta era el tiempo de regeneración por lo que debía ser controlado.

-
- Medidor de DQO



Figura 7. Medidor de la DQO

Se trata de un instrumento de medida del laboratorio que proporciona información sobre la demanda química de oxígeno de las muestras, siendo un parámetro ampliamente utilizado para controlar el grado de calidad de las aguas. En este caso, se utilizó este valor para calcular cual sería la cantidad optima de peróxido de hidrógeno que en un proceso Fenton regeneraría el carbón activo. Para medir la DQO fue necesario escoger un vial correcto, de forma que, al elevarse la temperatura empezase el proceso de digestión, una vez finalizado ese proceso el medidor de la DQO dejaría enfriar la muestra ofreciendo posteriormente dicho valor, relacionando la cantidad de reactivo que había previamente en el vial y la cantidad de reactivo posterior al proceso de digestión.

3.2 Determinación del contaminante

Muchos de estos contaminantes afectan al color de las aguas, sobre todo si provienen de industrias tan importantes a nivel nacional como la industria textil, la industria tintorera o la industria agrícola (pesticidas y plaguicidas). Estos contaminantes pueden llegar al ecosistema acuático mediante diferentes vías: lixiviación, evaporación y posterior precipitación, deposición seca, etc. [14]

En este caso de estudio, se busca optimizar la regeneración del carbón activo, con lo que, previamente debemos tener el carbón activo saturado para poder actuar sobre él. De este modo, si utilizamos un colorante como contaminante de las aguas podremos determinar mediante espectrofotometría la cantidad de contaminante que es capaz de adsorber el carbón activo, sabiendo de esta forma, el tiempo necesario para que el carbón activo adsorba el colorante y quede completamente saturado.

Por estos motivos, se decidió emplear un contaminante que proporcionase cierto color al agua, se escogió un contaminante denominado “*Cibacron Brilliant red*”, el cual proporciona un color rojizo a las aguas que lo contienen.

Se trata de un contaminante de monoclorotriazina que contiene anillos aromáticos polinucleares. Este contaminante en el espectro visible exhibe una longitud de onda máxima y mínima de 567 y 501 nm, respectivamente.

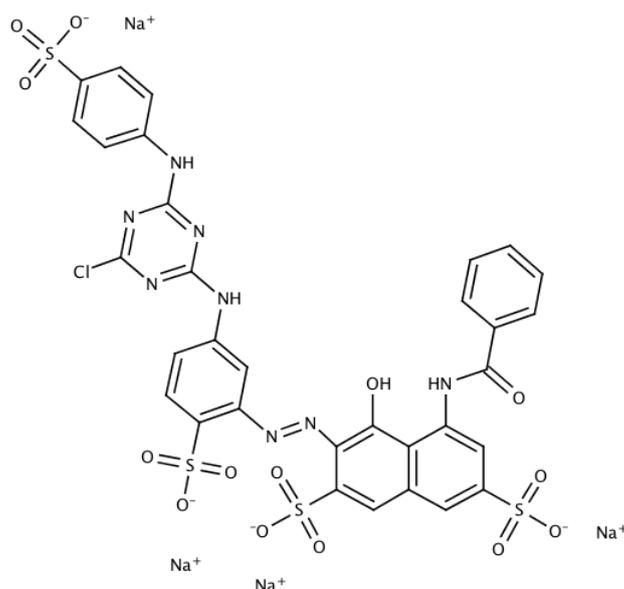


Figura 8. Molécula de contaminante “*Cibacron Brilliant red*”

Adaptando una columna de carbón activo a escala de laboratorio, se decidió trabajar con el contaminante a una concentración de 80 mg/L, esto se debe a que si la concentración es demasiado alta para la cantidad de carbón activo que puede soportar la columna en el laboratorio, no se apreciarían cambios en la concentración antes y después de la saturación del carbón activo. Con lo que, no se podría medir el tiempo necesario para que saturase el carbón activo a esa concentración de contaminante.

Por otro lado, se tuvo que determinar la longitud de onda necesaria para los ensayos de espectrofotometría que se llevarían a cabo para analizar la concentración de contaminante en disolución, y por ende la saturación del carbón activo.

Se realizó un barrido de longitudes de onda donde se observa como a todas las longitudes comprendidas entre 500 y 550 nm, el valor de la absorbancia es muy parecido. Esto indica que la cantidad de fotones absorbidos por el contaminante es muy parecida en ese rango de longitudes, con lo que, se determina que la longitud de onda con la que se debería trabajar con el “*Cibacron Brilliant red*” está dentro de ese intervalo.

En ese rango de longitudes de onda la sensibilidad de absorción de luz por parte del contaminante es muy parecida, y por lo tanto, se decidió trabajar con una longitud de onda de 530 nm.

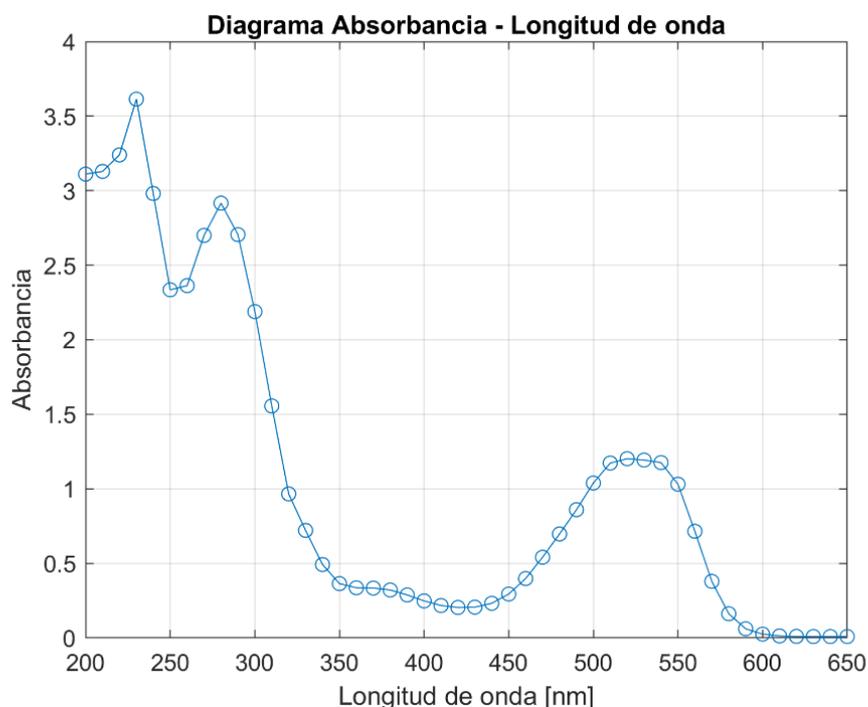


Figura 9. Barrido de longitudes de onda

Durante los experimentos, se representarán los resultados obtenidos correspondientes a las absorbancias de cada disolución contaminada frente al tiempo. Más concretamente, se tomará una muestra de esta disolución cada 10 minutos, de forma que, se pueda observar el comportamiento del carbón activado durante todo el proceso.

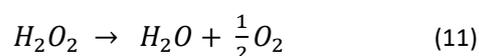
Estas representaciones (Absorbancia – Tiempo) se normalizarán para poder distinguir con mayor facilidad si el carbón activado ha conseguido adsorber el contaminante, pudiendo ejercer una comparación y juicio crítico sobre la regeneración de este carbón utilizado. Como las gráficas estarán normalizadas, todas ellas empezarán en el mismo punto inicial y se observará la disminución del contaminante en tanto por uno.

Si existe una diferencia entre el valor final de la primera saturación y el valor final de la segunda saturación, podremos asegurar que no se han liberado los sitios activos del carbón activado, con lo que, éste no ha sido regenerado al completo. Por el contrario, si los dos valores coinciden la destrucción del contaminante ha sido la adecuada y el carbón activado se puede reutilizar.

3.3 Determinación de los parámetros

En primer lugar, se midió la DQO de la disolución que contenía el contaminante, la cual contenía una concentración de “Cibacron Brilliant Red” de 80 mg/L. De modo que, posteriormente se podrá calcular la cantidad de peróxido necesario para la regeneración del carbón activo.

Se obtuvo un valor de DQO de 234 mg/L, esto significa que se requieren 234 mg de oxígeno para oxidar por completo la materia orgánica que se tiene en la disolución del contaminante. Por este motivo y sabiendo como es la reacción que va a desencadenar este peróxido se puede calcular la cantidad necesaria para regenerar el carbón activo.



Como se puede observar, la cantidad de oxígeno necesaria cuantificada por el medidor de DQO es la mitad estequiométrica de la cantidad total de peróxido, por este motivo, deberemos introducir el doble de moles que supongan esos 234 mg de oxígeno. Se calculan cuantos moles de oxígeno son 234 mg con el peso atómico del oxígeno, y una vez calculado se incrementa por dos esa cantidad y se multiplica por el peso molecular del peróxido, obteniendo los miligramos que harían falta de peróxido para regenerar el carbón activo.

$$\frac{234 \text{ mg}}{(16 \cdot 2)} = 7,3125 \text{ moles } O_2$$

$$7,3125 \text{ moles } O_2 \cdot 2 \cdot (16 \cdot 2 + 1 \cdot 2) = 497,25 \text{ mg de peróxido}$$

En este caso, serían necesarios 497.25 miligramos de peróxido por cada litro de disolución contaminada para oxidar al completo la materia orgánica adsorbida en el carbón activo.

Sin embargo, la reacción no tiene un rendimiento del 100%, esto significa que no toda la cantidad de contaminante se va a adsorber en el carbón activo. Por este motivo, es necesario realizar un experimento base, en el cual, se midan las absorbancias iniciales y finales de la disolución contaminada, para calcular la cantidad realmente adsorbida y cuantificar un factor de corrección que evite un exceso de peróxido en el sistema.

Este experimento base se caracterizó por una regeneración de 2h con una cantidad de peróxido de 2 μ L. Como el carbón activo del laboratorio no está saturado, es necesario mediante el sistema de recirculación saturarlo haciendo pasar la corriente de agua contaminada por la columna, la cual, contiene 5 gramos de carbón activo no saturado.

Esta saturación se realiza con 100 mL de la muestra contaminada, la cual a medida que transcurre por la columna de carbón activo, va perdiendo ese color rojizo que le proporcionaba el contaminante y obteniendo un color rosado. Para cuantificar la saturación se realizan mediciones de la absorbancia cada 15 minutos. Una vez saturado se deja secar el carbón activo por un mínimo de 1h (es más recomendable 24 horas).

Seguidamente, empleando el mismo sistema de recirculación, se hace transcurrir la disolución que proporcionará la regeneración. Esta disolución contiene una sal de hierro a una concentración de 10 mg/L de Fe^{+2} , que en nuestro caso, se trata de una sal de hierro heptahidratada ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Como esta sal no es 100% Fe^{+2} se tuvo que calcular un factor de corrección con el peso atómico del hierro y la masa molecular de la propia sal.

$$\text{Factor de corrección} = \frac{\text{Peso atómico del hierro}}{\text{Masa molecular de la sal}} = \frac{55,85}{278,02} \cdot 100 = 20,09\%$$

Sabiendo que solo el 20,09% de la sal es Fe^{+2} , se deberá añadir 40 mg de la sal heptahidratada, para obtener una concentración de 10 mg/L de Fe^{+2} .

Esta disolución formará con el peróxido una reacción Fenton muy efectiva para degradar contaminantes. Además, tiene unas ventajas al utilizar Fe^{+2} muy importantes como: baja toxicidad, alta reactividad, bajo coste por ser muy utilizado en la industria, etc.

Por último, cabe destacar que para asegurarnos que el carbón activo ha sido regenerado, y poder demostrarlo de forma cuantitativa, se realiza una segunda saturación del mismo carbón activo, observando cómo se mantienen las propiedades de adsorción.

En este experimento base se obtuvo una absorbancia inicial de 1,261 y una absorbancia final de 0,616 pudiendo calcular el factor de corrección necesario:

$$\text{Factor de corrección} = \frac{\text{Abs}_f - \text{Abs}_o}{\text{Abs}_f} = \frac{1,261 - 0,616}{1,261} = 0,5115 = 51,15\%$$

$$\text{Cantidad de } H_2O_2 = 497,25 \cdot 0,5115 = 254,34 \text{ mg de } H_2O_2$$

Una vez sabemos que solo se adsorbe el 51,15% de la concentración total del contaminante en el carbón activo, consecuentemente deberemos volver a calcular la cantidad necesaria de peróxido de hidrógeno para destruir el contaminante que sí ha quedado adsorbido por el carbón activo, siendo esa cantidad de 254,34 mg de peróxido por cada litro de disolución contaminada. Como nosotros vamos a realizar experimentos de la regeneración con 50 mL la cantidad necesaria de peróxido será de 12.71 mg.

3.4 Metodología experimental

3.4.1 Regeneración de 1h, 2 μ L de peróxido

Como bien se ha detallado anteriormente, las variables a controlar en nuestro proceso corresponden con el tiempo de regeneración y con la concentración del agente oxidante, en este caso, peróxido de hidrógeno. Se requería una cantidad de agente oxidante de 12.71 mg por cada 50 mL de disolución regenerativa, lo que corresponde con un volumen de 1.92 μ L a una concentración de 330 mg/ml, que era la concentración que se podía obtener de forma comercial, y consecuentemente en el laboratorio.

Debido a esta cantidad de peróxido, se realizó una primera regeneración que constaba de una cantidad de peróxido de 2 μ L, además, como se analizó anteriormente un experimento base de 2 horas de duración, se decidió disminuir este parámetro hasta 1 hora de regeneración, pudiendo observar si con esta concentración de agente oxidante el tiempo experimental es suficiente.

Antes de regenerar el carbón activo, hay que saturarlo con 100 mL de la disolución contaminada (concentración del contaminante, 80 mg/L). Con lo que, se midió durante la saturación a distintos intervalos de tiempo la absorbancia de la disolución contaminada, analizando de esta forma, la cantidad adsorbida por el carbón activo.

Como se puede observar en la **Figura 10**, el carbón activo se saturó obteniendo un valor de absorbancia normalizada cercano a los 0,6. De modo que, una vez seco el carbón activo se puede realizar su regeneración.

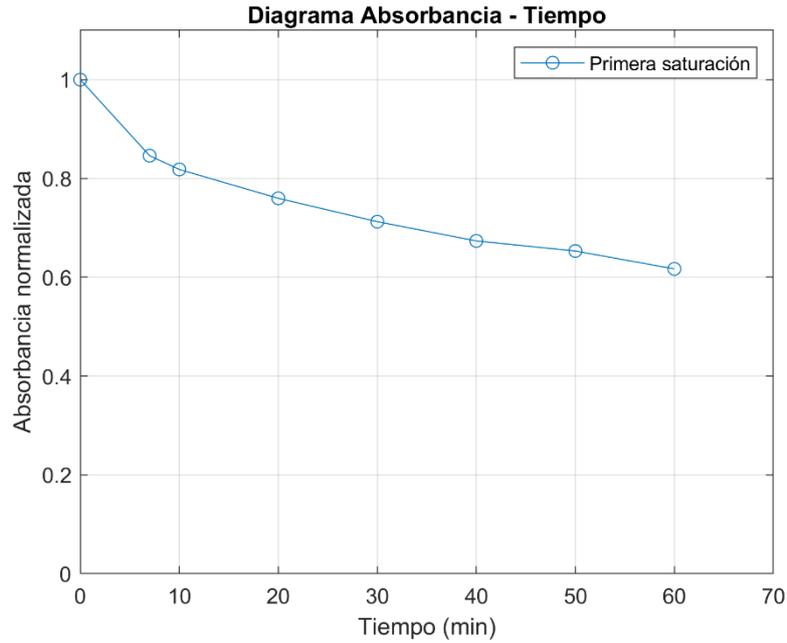


Figura 10. Primera saturación del experimento 1

Posteriormente, el carbón activo se dejó secar a temperatura ambiente y se extrajeron 50 mL de la disolución regenerativa introduciendo 2 μ L de peróxido. De esta forma, la disolución regenerativa estaría preparada para destruir el contaminante.

Para poder medir de forma cualitativa la destrucción del contaminante se utilizaron tiras reactivas medidoras de la concentración de peróxido. Estas tiras reactivas ofrecen un color distinto dependiendo de la concentración de la especie química a medir. En este caso, ofrecían un color oscuro si la concentración es muy alta, y un color más claro si la concentración era baja, como bien se observa en la **Figura 11**.

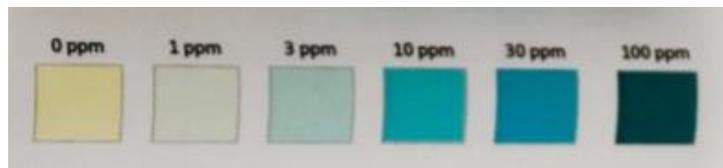


Figura 11. Escala de concentraciones de peróxido

Las primeras tiras medidoras de oxígeno muestran una alta concentración de este, debido a que estas son las que han estado con mayor contacto con el peróxido, en cambio, las últimas tiras muestran un color muy claro. Realmente en la **Figura 12** las últimas tiras no son de color blanco, más bien son de color azul claro, siendo un indicador de la no regeneración del carbón activo.



Figura 12. Tiras reactivas del experimento 1

Sin embargo, para afirmar cuantitativamente la no regeneración, se procedió a la saturación por segunda vez de este carbón activo, pudiendo comprobar si las propiedades de adsorción se mantienen constantes.

Como bien se observa en la **Figura 13**, manteniendo las condiciones con las que se realizó la primera saturación, el valor de la absorbancia final para la segunda saturación es mayor que en la primera.

Esto significa que la cantidad de contaminante en la disolución una vez terminada la segunda saturación era mayor, con lo que, el contaminante adsorbido en la segunda saturación fue menor que en la primera, y asegurando que las condiciones de la regeneración utilizadas no fueron las adecuadas para conseguir una regeneración completa porque no se consiguió destruir todo el contaminante adsorbido en la primera saturación.

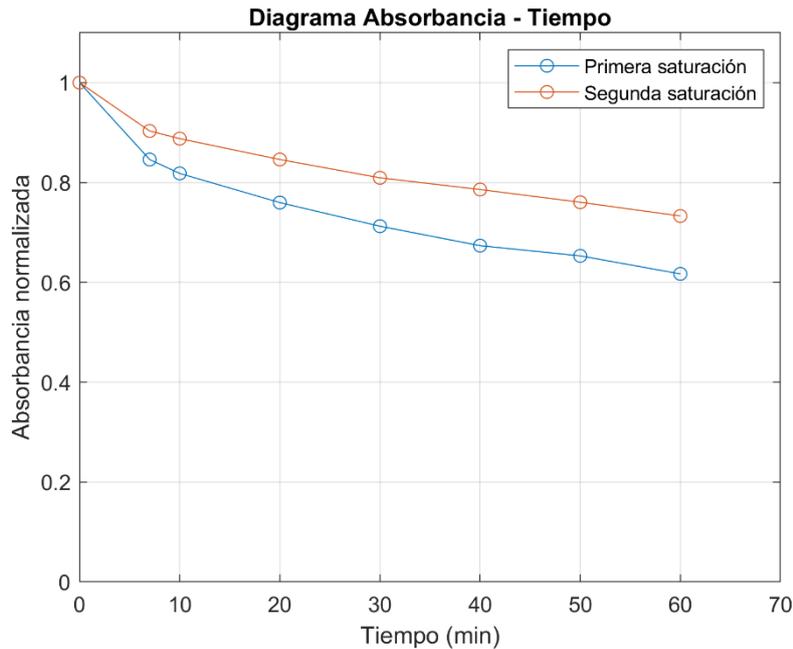


Figura 13. Segunda saturación del experimento 1

3.4.2 Regeneración de 2h, 4 μ L de peróxido

Como se ha podido analizar en el primer experimento, no se regeneró porque el valor de la absorbancia final en la segunda saturación fue superior que el valor de la absorbancia final de la primera saturación. Esto indica que no se regeneró por completo, quedando aun un alto grado de contaminante en la muestra final.

Por este motivo, se decidió realizar un segundo experimento donde se aumentaría el valor de las dos variables controladas del proceso, de este modo, se observaría si son condiciones adecuadas para la regeneración del carbón activo y si fuese así, se podría partir de este experimento para optimizar las variables.

Sin embargo, este experimento no se acabó realizando debido a su aumento en la concentración del agente oxidante respecto al experimento base (experimento que se utilizó para obtener los datos necesarios para los cálculos previos). Como el experimento base se realizó con 2h de duración junto con 2 μ L de peróxido y se consiguió regenerar, si aumentamos la cantidad de agente oxidante el contaminante adsorbido en el carbón activo se destruirá de igual forma.

Esto quiere decir que, del mismo modo que se regeneró el experimento base este experimento también se regeneraría, porque al aumentar la cantidad de peróxido estamos capacitando al sistema para que sea posible destruir mayor cantidad de

contaminante. Además, como la cantidad de contaminante no varía se observaría en el sistema un exceso de peróxido que no estaría afectando en la regeneración.

Debido a este análisis, se propuso realizar un tercer experimento donde el tiempo de regeneración se disminuiría a 1 hora para observar si es tiempo suficiente para eliminar el contaminante.

3.4.3 Regeneración de 1h, 4 μ L de peróxido

Para llevar a cabo este experimento, se tuvo que saturar de nuevo 5 gramos de carbón activo con la disolución contaminada a una concentración de 80 mg/L del contaminante (Cibacron Brilliant Red).

Del mismo modo que el primer experimento, se fue midiendo la absorbancia en intervalos de 10 minutos, para mantener controlada la saturación y poder observar si el carbón activo inicial tiene las mismas propiedades que el carbón activo del primer experimento, de esta forma, se asegura que se puedan comparar los resultados obtenidos.

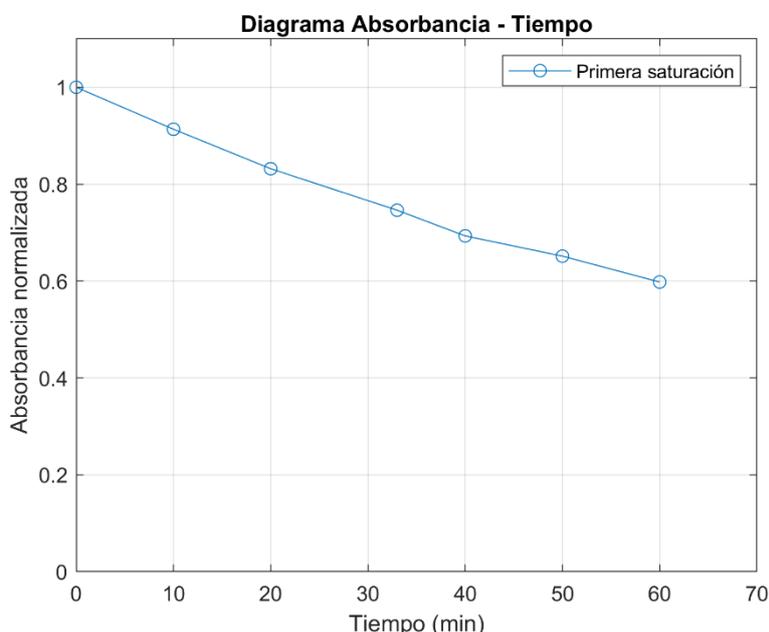


Figura 14. Primera saturación del experimento 3

Una vez obtenida la saturación dejamos secar el carbón activo para posteriormente aplicar la regeneración, que en este caso se trata de un experimento de 1 hora de duración y de 4 μ L de peróxido.

Como bien se observa en la **Figura 15**, las tiras reactivas indican que en las últimas mediciones ya no existía prácticamente peróxido de hidrógeno en la disolución regenerativa. Por este motivo, se afirma que se había destruido al completo el contaminante y consecuentemente la regeneración del carbón activo se había completado.

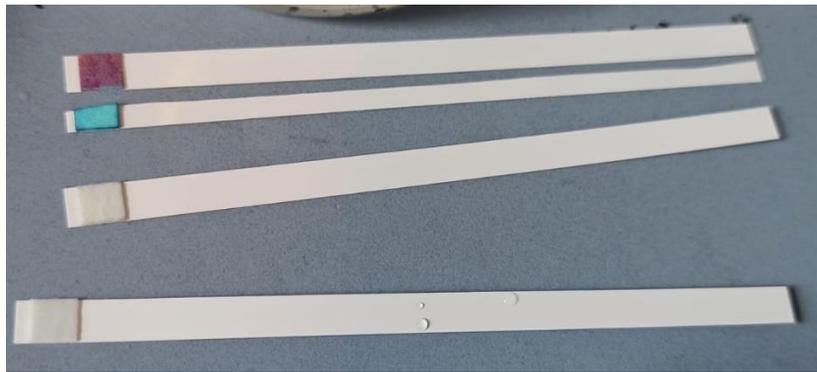


Figura 15. Tiras reactivas del experimento 3

Sin embargo, se realizó una segunda saturación donde también se observa como la regeneración había sido completa, debido a que mantenía las propiedades de adsorción.

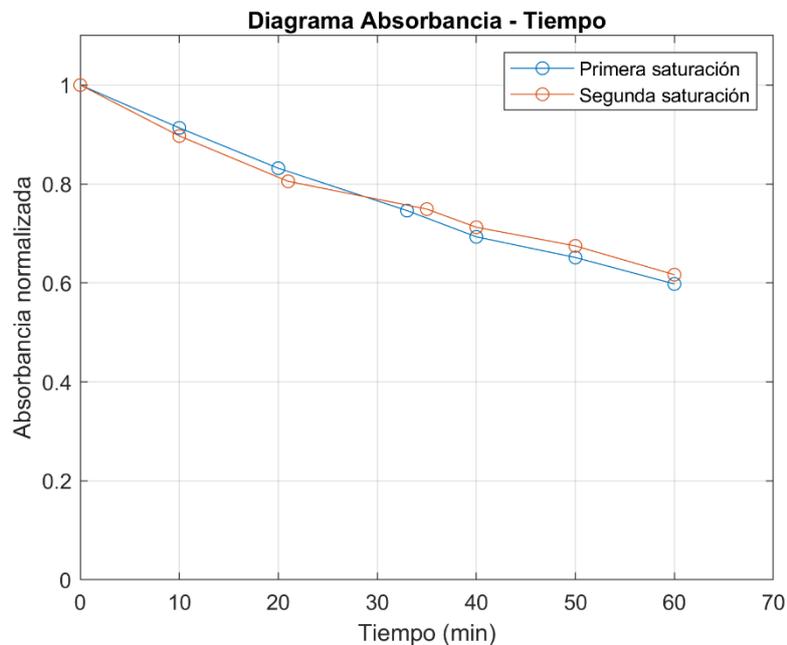


Figura 16. Segunda saturación del experimento 3

Mediante la **Figura 16**, se cuantifica que sí se regeneró con las mismas propiedades. Además, sabiendo que ya habíamos realizado parte de la optimización (para este caso en concreto reduciendo el tiempo de duración), se nos planteó la duda de qué factor sería más importante para una industria que tenga que emplear el proceso tipo Fenton, si el tiempo de regeneración o la concentración de agente oxidante que se utiliza en la regeneración.

Debido a esto, realizamos otro experimento sobre el cual la variable que debía verse reducida fuese la cantidad de peróxido. Con lo que, se decidió actuar con unas condiciones de 2 horas y 1 μL de peróxido.

3.4.4 Regeneración de 2h, 1 μL de peróxido

Con esta selección de variables se realizó un cuarto experimento, en el cual se volvieron a pesar 5 gramos de carbón activo para realizar el sistema de recirculación que se tenía previsto con la corriente de agua contaminada. De esta forma, llevaríamos a cabo la saturación del carbón activo obteniendo los resultados experimentales que se observan en la **Figura 17**.

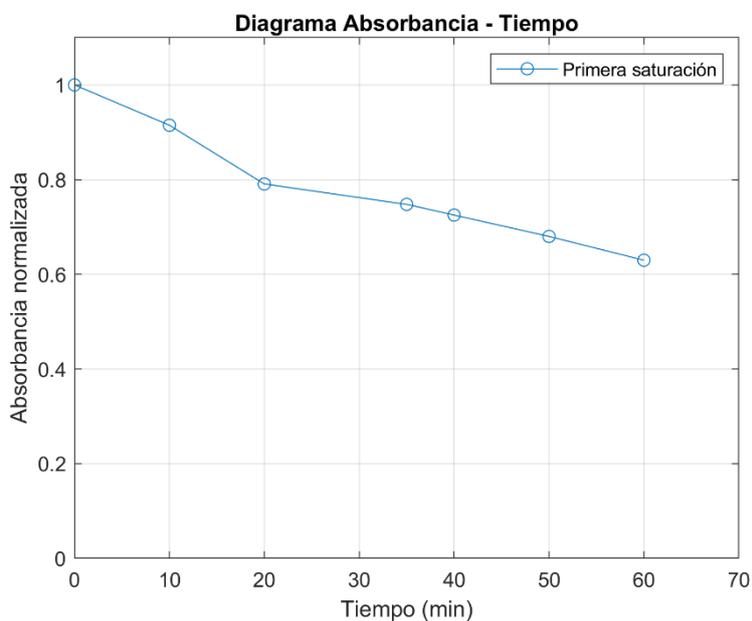


Figura 17. Primera saturación del experimento 4

Una vez realizada la saturación y dejado secar el carbón activo, se regeneró durante 2h con la implementación de 1 μ L de peróxido de hidrógeno. Una vez transcurrido este tiempo, nos volvimos a asegurar que el carbón activo guardaba por completo todas sus propiedades de adsorción, saturándolo de nuevo y observando cómo era capaz de adsorber contaminante nuevamente. De forma que, se obtuvieron unos nuevos valores de absorbancia correspondientes a la nueva saturación, mostrados en la **Figura 18**.

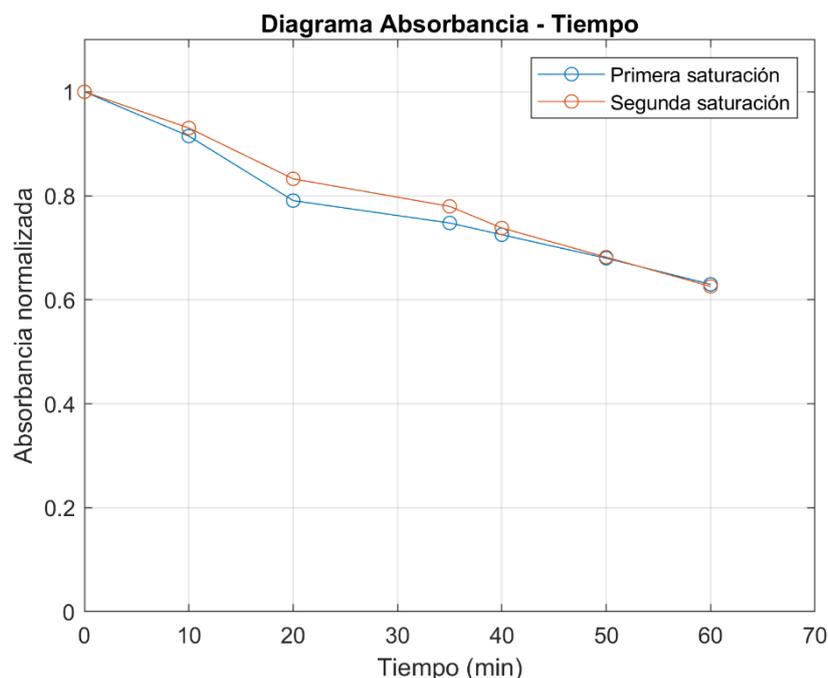


Figura 18. Segunda saturación del experimento 4

Como se ha observado, las condiciones han sido aptas para la regeneración liberando los sitios activos del carbón activo granulado. De esta manera, el siguiente paso en la optimización sería disminuir el tiempo experimental y observar si es posible la destrucción del contaminante.

Este hecho da lugar al experimento número cinco, donde se reduce el tiempo necesario para la regeneración del carbón activo con un menor coste para la industria, porque se aumenta la cantidad de agua tratada en el mismo intervalo de tiempo.

3.4.5 Regeneración de 1h, 1 μ L de peróxido

En este caso y siguiendo la optimización del proceso, se propuso un quinto experimento que constaría de una regeneración de 1 hora y una cantidad de 1 μ L de peróxido. Sin embargo, cuando se realizó el primer experimento se decidió optimizar el tiempo de regeneración, de modo que, el primer experimento constaba de unas condiciones experimentales de 2 horas y 1 μ L de agente oxidante.

En este primer experimento se determinó la no regeneración del carbón activo, debido que en la segunda regeneración no se adsorbía la misma cantidad de contaminante, sino que era menor.

Por este motivo, este quinto experimento no se realizó en el laboratorio. Era lógico pensar que a una concentración menor de peróxido se iba a destruir menor cantidad de contaminante adsorbido, con lo que, la regeneración también sería menor.

Cabe destacar, que todos estos experimentos se realizaron a escala de laboratorio, de modo que, se podían variar fácilmente tanto el tiempo de regeneración como la concentración de peróxido.

Sin embargo, a escala industrial las variables pueden afectar de manera distinta, hasta tal punto que una variable puede ser más limitante que la otra. Por esto, en el laboratorio se determinó que el tiempo de regeneración industrialmente es más importante que la cantidad de agente oxidante. Se debe a que en la regeneración el volumen de agente oxidante son microlitros y es menor su importancia en relación con las horas que está el carbón activo en el proceso de regeneración.

Con lo que, para demostrar la eficacia del proceso de regeneración, se determinó un experimento óptimo y se realizaron ciclos consecutivos de saturaciones y regeneraciones. De este modo, se asegura la calidad del proceso tipo Fenton en la regeneración del carbón activo.

4. Resultado óptimo y Discusión

Como se ha mencionado anteriormente, fue necesaria la selección de un experimento óptimo, en este caso, para demostrar la eficacia que tenía el proceso de regeneración tipo Fenton a medida que se saturaba el carbón activo con un contaminante. Concretamente se realizaron 3 ciclos consecutivos de saturación y regeneración. Se determinó que el proceso óptimo de todos los estudiados era la regeneración que constaba de 1h de duración y 4 μ L de peróxido. En la industria, tanto el tiempo empleado como las materias primas utilizadas son muy importantes, y siempre se busca la manera de optimizar todas las variables.

Para afirmar que la regeneración del carbón activo mantiene las propiedades de adsorción, se realizó el experimento que se considera óptimo varias veces seguidas (con sus correspondientes saturaciones y regeneraciones) de forma que, se produzcan 3 saturaciones (que será el proceso que ayude a las industrias a eliminar el contaminante deseado).

Con estos experimentos se esperaba mantener el carbón activo en un ambiente industrial, en el cual, no se encuentran constantemente los operarios cambiando el carbón activo por otro nuevo. Con lo que, estos 3 experimentos se realizaron con los mismos 5 gramos de carbón activo. En consecuencia, se obtuvieron los siguientes resultados:

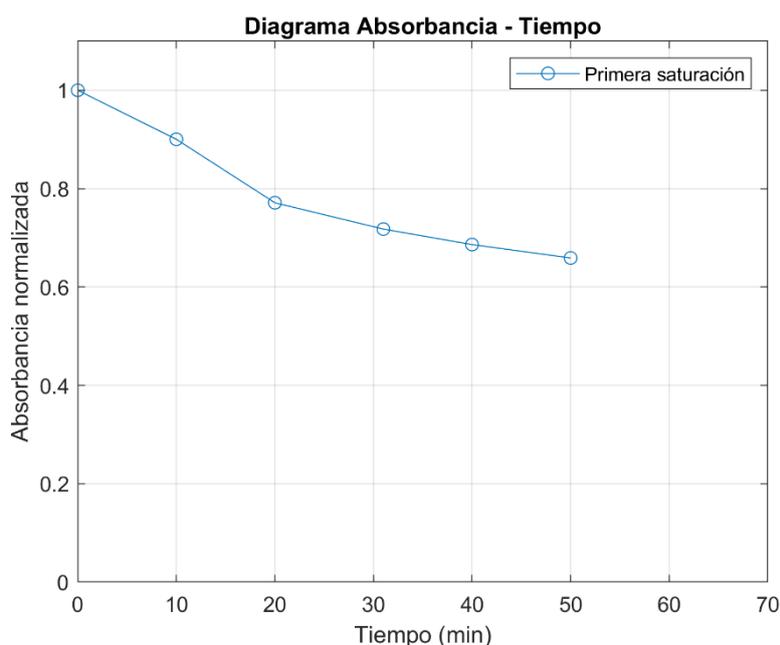


Figura 19. Primera saturación del experimento óptimo

Como se puede observar, durante la primera saturación, el carbón activo tuvo un buen comportamiento frente al contaminante, de la misma forma que lo había tenido en los experimentos anteriores.

Es importante destacar que, en este caso, el carbón activo aún no había sufrido ninguna regeneración, con lo que estos datos, deberían coincidir con los de la primera saturación de los otros experimentos.

Una vez se había realizado la saturación, el siguiente paso era realizar la regeneración con las variables seleccionadas como óptimas (1h de duración y 4 μ L). Cuando había pasado 1 hora desde que empezó la regeneración, el carbón activo se dejó secar, de esta forma, cuando se realice la segunda saturación las condiciones serán las mismas que durante la primera vez. Con esta segunda saturación se recopilaron los datos que se muestran en la **Figura 20**.

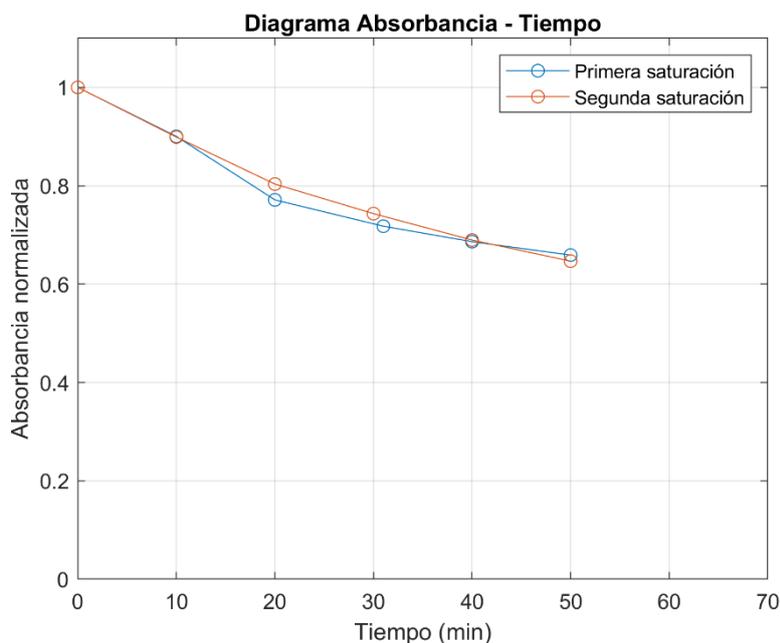


Figura 20. Segunda saturación del experimento óptimo

En este caso, esta saturación también consiguió eliminar el contaminante del agua, de forma que, la absorbancia final del agua contaminada era prácticamente idéntica a la absorbancia final de la primera regeneración.

Esto evidencia, que el carbón activo soporta una regeneración y dos saturaciones sin modificar sus propiedades. Por este motivo, se realizó una segunda regeneración para poder comprobar si realmente en algún punto del experimento, el carbón activo sufre una variación en sus propiedades adsorbentes.

Una vez regenerado el carbón activo, se dejó secar otra vez, para mantener las mismas condiciones durante el experimento de saturación. En este caso, se realizaría la tercera saturación del mismo carbón activo.

Si se mantuviesen las mismas características adsorbentes a medida que se procesa el carbón activo con saturaciones y regeneraciones, dejaría entrever que realmente el proceso de regeneración no afecta a sus propiedades. Con lo que, sería una posible solución para implementar en la industria pudiendo disminuir los costes de manutención del proceso, más concretamente, reduciendo el coste del carbón activo y consiguiendo la misma descontaminación del agua.

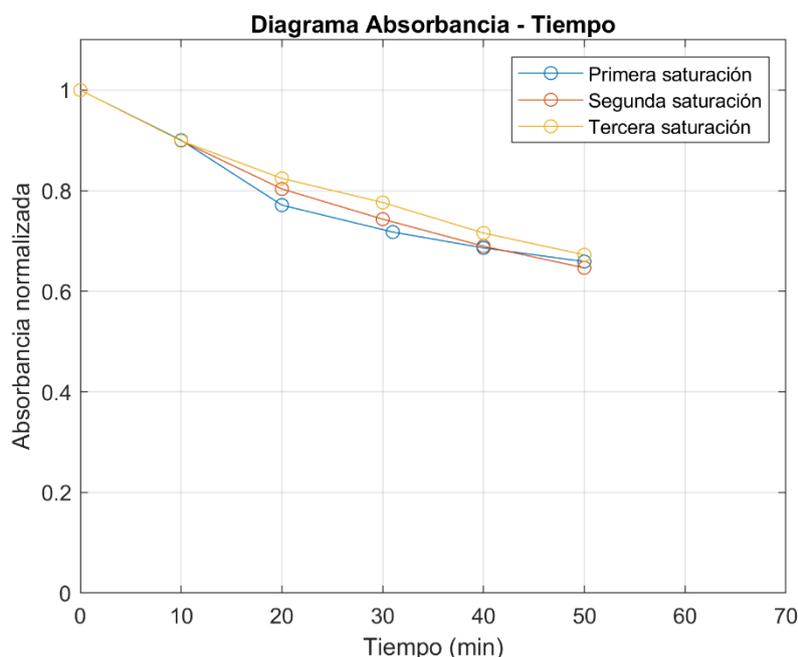


Figura 21. Tercera saturación del experimento óptimo

Como se puede observar, el carbón activo se satura de la misma forma que los otros experimentos, afirmando que el proceso de regeneración no constituye un problema para el carbón activo ni para sus propiedades adsorbentes. Este hecho indica que se pueden reducir los costes de manutención del carbón activo, como bien se explicado antes, porque utilizando una regeneración tipo Fenton no es necesario el reemplazo del carbón activo en las columnas de adsorción, por otro que esté en buen estado. Además, como bien se explica en el punto de la regeneración del carbón activo (1.5.4.2), se eliminarían los costes de transporte por carretera para llevar el carbón activo a otras plantas, en este caso especializadas en la regeneración del carbón activo mediante otras vías de regeneración.

5. Escalado industrial

5.1 Introducción al escalado

El escalado se puede definir como: “ Proceso mediante el cual se logra la exitosa puesta en marcha y la operación económica de una unidad a escala comercial basándose, al menos en parte, en resultados de investigaciones realizada a una escala más pequeña”.

Este apartado tiene como objetivo mostrar la relación entre los resultados obtenidos en el laboratorio a pequeña escala y los resultados que se podrían obtener a escala industrial. Una de las frases más famosas al respecto incidía en el propósito final de los experimentos:

"Commit your blunders on a small scale and make your profits on a large scale".

(Comete los errores a pequeña escala y obtén los beneficios a gran escala)

El escalado industrial que se va a aplicar en este proyecto hace hincapié en las relaciones entre sistemas físicos de distinto tamaño, y siendo además, esencial para el cambio de escala de los procesos químicos y bioquímicos. Este tipo de escalado se fundamenta en el principio de semejanza o principio de similitud.

Esta similitud se clasifica en función de la naturaleza de las variables que obedecen a la ecuación:

$$m' = k \cdot m \quad (12)$$

Siendo en este caso el factor k, la relación del valor de una variable entre cada escala utilizada. De esta forma, la similitud en la cual se va a basar el escalado industrial puede ser: geométrica, dinámica, térmica, másica o bioquímica. [15]

Una sola de las similitudes anteriormente descritas necesitaría de todas las anteriores para realizar el escalado completo. Es decir, a pesar de que sobre una de ellas recaiga más peso que en otras, se deben contemplar en su conjunto para realizar un escalado completo.

5.2 Cálculos del escalado

El desarrollo de un proceso comienza a pequeña escala en un laboratorio. Cuando se necesita aumentar la cantidad de productos se transfieren los datos a una planta piloto, de esta manera, se controlarán los parámetros más críticos del sistema y serán mantenidos en un rango óptimo bajo las condiciones de trabajo.

Para obtener un diseño óptimo del sistema, el requisito fundamental del escalado es que el modelo del laboratorio y el modelo industrial deben ser similares. Por este motivo, se realizará un escalado industrial satisfaciendo la similaridad geométrica. Sin embargo, si no tuviésemos un proceso de adsorción y destrucción posterior del contaminante, sino un proceso bioquímico se debería tener en cuenta otras similitudes como la másica o la bioquímica.

Para este caso concreto, la similaridad geométrica nos ayudará a mantener una proporción de longitudes geométricas constante en escalas distintas. Esto significa que la relación entre la altura y el diámetro se mantendrá. En consecuencia, el volumen de la columna de carbón activo aumentará en un factor de la proporcionalidad geométrica a la tercera potencia.

Para poder dimensionar correctamente la columna se mantendrá la relación que existía entre el diámetro de la columna y su altura en el laboratorio. De este modo, sabiendo que el diámetro en el laboratorio era de 1,2 cm y que su altura era de 12 cm se podrá calcular la relación que debe mantener la columna en la industria.

$$\frac{H}{D} = \frac{12 [cm]}{1,2 [cm]} = 10 \quad (13)$$

Sabiendo esta relación, se puede escalar la columna para la industria manteniendo la proporcionalidad geométrica sobre la cual se basa el principio de semejanza.

Además, también se ha determinado que el caudal de tratamiento de esta columna de carbón activo será de 30 m³/h, de esta forma, se acercará a un tratamiento de aguas a nivel industrial y se podrá empezar con los cálculos del escalado. Este caudal se ha escogido debido a que se trata de un valor medio en las columnas de carbón activo industriales, más concretamente se puede observar cómo en una planta que requieren un tratamiento de aguas se amplían las instalaciones para poder tratar un caudal similar al caudal que se ha elegido para este proyecto. [21]

En primer lugar, se deberá determinar el volumen que deberá tener una columna de carbón activo para poder tratar 30 m³/h. Por ello, se calculará la relación entre la escala de laboratorio y la escala industrial, de forma que, sabiendo el volumen que se utilizó a escala de laboratorio se pueda relacionar con el volumen de la columna en la industria.

La relación entre las dos escalas se calcula con los caudales de agua contaminada, en el laboratorio se utilizó un caudal de 100 ml por hora, como bien marca el experimento óptimo, y en la industria se quieren tratar 30 m³/h.

$$\frac{30.000 \frac{L}{h}}{0,1 \frac{L}{h}} = 300.000 \quad (14)$$

Esta relación de escalas significa que se va a aumentar el caudal de agua tratado 300,000 veces. Con lo que, el volumen que deberá tener la columna en la industria deberá ser 300,000 veces mayor.

Sabiendo las dimensiones de la columna en el laboratorio, se calculará el volumen de esta, y se obtendrá posteriormente el volumen a escala industrial.

Escala de laboratorio:

Altura de la columna (H): 0,12 m

Diámetro de la columna (D): 0,012 m

$$V_{lab} = \pi \cdot r^2 \cdot H = \pi \cdot \frac{D^2}{4} \cdot H = \pi \cdot \frac{0,012^2 [m^2]}{4} \cdot 0,12 [m] = 1,36 \cdot 10^{-5} m^3 = 0,0136 L$$

Sabiendo que el volumen de la columna industrial es 300.000 veces mayor ahora si se puede calcular:

$$V_{ind} = 300.000 \cdot 1,36 \cdot 10^{-5} [m^3] = 4,07 m^3 = 4.070 L$$

En este punto, como ya se ha obtenido el valor del volumen de la nueva columna, se puede empezar a utilizar el principio de semejanza para calcular las dimensiones que debería tener la columna, teniendo en cuenta que se debe mantener la relación altura – diámetro.

$$\text{Relación altura – diámetro (H/D): } 10 \rightarrow H = 10 \cdot D$$

$$V = \pi \cdot r^2 \cdot H = \pi \cdot \frac{D^2}{4} \cdot H = \frac{\pi}{4} \cdot D^2 \cdot H = \frac{\pi}{4} \cdot D^2 \cdot (10 \cdot D)$$

$$V = \frac{\pi}{4} \cdot D^2 \cdot (10 \cdot D) \rightarrow 4,07 [m^3] = \frac{\pi}{4} \cdot D^2 \cdot (10 \cdot D) \rightarrow D = 0,80 m$$

$$H = 10 \cdot D = 10 \cdot 0,80 [m] = 8 m$$

Como las dimensiones de la nueva columna de carbón activo son muy específicas, se deberán ajustar a tamaños menos precisos, consiguiendo unos valores más realistas en la industria.

$$D = 0,8 m$$

$$H = 8 m$$

Una vez tenemos las dimensiones necesarias para la columna, será necesario ajustar las medidas a los fabricantes de columnas que existan en el mercado, tratándose de uno de los aspectos más relevantes en la industria. Además, se deberá incluir un margen de seguridad que tratará de evitar desbordamientos en la planta de tratamiento de aguas.

Por otro lado, para tratar 30 m³/h de aguas contaminadas será necesario aumentar la cantidad de agente oxidante, así como la cantidad de sales de hierro que formarán el proceso de regeneración tipo Fenton.

El proceso óptimo a escala de laboratorio se determinó que era de 1 hora de duración y 4 µL de peróxido, para tratar 100 ml de agua contaminada. Para rehacer los cálculos esta vez a escala industrial, se tendrá en cuenta la relación entre escalas. De modo que, la cantidad de peróxido será 300,000 veces superior, así como la cantidad necesaria de sales de hierro que contiene la disolución regenerativa.

Concretamente, se utilizaron en la regeneración 10 miligramos de Fe²⁺ por cada litro de disolución regenerativa. De este modo, se puede calcular los miligramos que había en los 50 ml que se usaban para regenerar el carbón activo a escala de laboratorio.

$$Fe^{2+} = 10 [mg] \cdot \frac{0,050 [L]}{1 [L]} = 0,5 mg \text{ de } Fe^{2+} \text{ en } 50 ml$$

Sabiendo esto se puede calcular la cantidad de reactivos necesaria para la industria:

$$Agente oxidante = 4 \cdot 10^{-6} [L] \cdot 300.000 = 1,2 L$$

$$Fe^{2+} = 0,5 [mg] \cdot 300.000 = 150.000 \text{ mg de } Fe^{2+} = 0,15 \text{ kg de } Fe^{2+}$$

$$\text{Carbón activo} = 0,005 [kg] \cdot 300.000 = 1.500 \text{ kg}$$

Sin embargo, como solo el 20,09 % de la sal heptahidratada es Fe^{2+} debemos calcular la cantidad de sal de hierro necesaria:

$$\text{Sal de } Fe^{2+} = \frac{0,15 [kg] \cdot 100}{20,09} = 0,75 \text{ kg de sal de } Fe^{2+} (FeSO_4 \cdot 7H_2O)$$

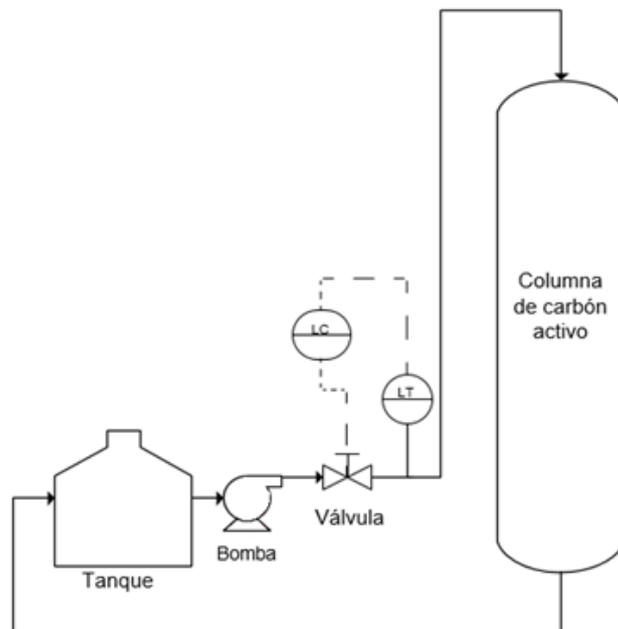


Figura 22. Proceso industrial de la columna de carbón activo

Cabe destacar, que durante un proceso industrial el agua debe ser conducida hasta la parte superior de la columna para empezar la adsorción por parte del contaminante. Por este motivo, una elección acertada de la bomba es crucial para el buen funcionamiento del proceso.

En este caso, como en el laboratorio se utilizaba 100 ml de agua contaminada para saturar el carbón activo, se empleaba un caudal de 20 ml/min que se regulaba con la bomba que recirculaba la disolución a la columna. Este caudal ayudaba a que la columna no se desbordase y también a que estuviese el carbón activo en contacto en todo momento con el agua contaminada.

Como se puede observar, cada minuto atravesaban la columna 20 ml, es decir, que cada 5 minutos atravesaban los 100 mililitros de disolución. Como el experimento óptimo duraba 1 hora, es decir, 60 minutos, se puede calcular como los 100 mililitros atravesaban 12 veces la columna de adsorción.

Esta relación se deberá mantener en la industria, y además, servirá como criterio para elegir la bomba, porque el caudal que deberá soportar no es de 30 m³/h, sino será 12 veces mayor, porque por la columna pasará un volumen 12 veces mayor que el volumen que se quiere descontaminar, es decir, 360 m³/h.

La bomba es un elemento que no se debe escalar, sino que se debe catalogar, de forma que, se pueda escoger aquella bomba que actualmente está en el mercado y a la disposición de cualquier empresa.

Para este proyecto el proveedor de la bomba será “Bombas Ideal”, el cual, nos ofrece una amplia gama de bombas decantándonos por una electrobomba centrífuga de la gama GNI. Esta gama posee ciertas ventajas como una construcción compacta, soporta caudales hasta 1500 m³/h, potencias hasta 100 CV, etc. Se trata de una bomba del catálogo de 2021 de nuestro proveedor clasificado como “**P0099133 C-9 2041**”. [16]

Se ha escogido un modelo de la bomba de tipo “GNI 150 - 20”, siendo capaz de elevar el agua aproximadamente 432 m³/h (a una potencia máxima), con lo que, no habrá problemas si se trabaja con 360 m³/h. Además, se escogerá con una potencia máxima de 18.5 kW, haciendo posible la elevación del agua hasta la entrada de la columna.



Figura 23. Bomba centrífuga

Sin embargo, para asegurar que la bomba está prevista de potencia suficiente para elevar toda la cantidad de agua contaminada hasta la entrada de la columna, se corroborará con el diagrama que ofrece la curva de la bomba, donde se puede relacionar la altura que consigue alcanzar con el diámetro de salida de la bomba, de forma que, se pueda observar que potencia se tendrá que seleccionar para que consiga el objetivo (altura máxima de la columna).

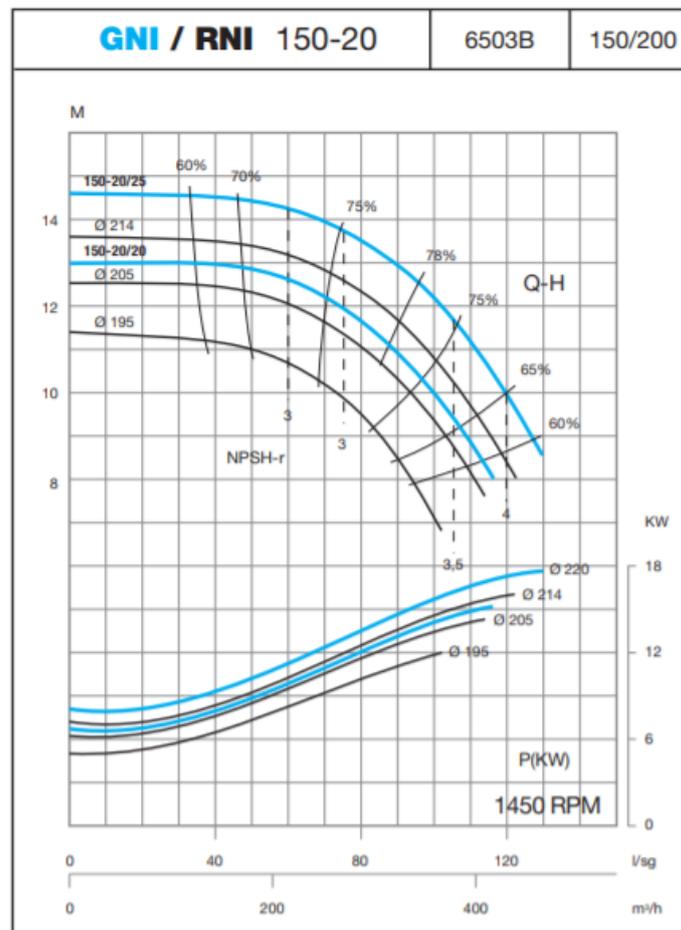


Figura 24. Diagrama definido por la curva de la bomba

Como se puede observar en la **Figura 24**, para un caudal de 360 m³/h sería necesario aumentar el diámetro de salida hasta los 205 milímetros para alcanzar la altura necesaria. Además, se deberá ejercer unos 13,5 kW de potencia eléctrica aproximadamente, estando ligado con la potencia máxima de la bomba que eran de 18 kW, de este modo, no se llevará la bomba a la potencia máxima evitando posibles daños o deterioros.

6. Estudio económico

Para poder aproximar el coste que supone el proceso de regeneración tipo Fenton empleado a nivel industrial, deberemos analizar el coste real del tratamiento mediante la experiencia de un grupo de investigación, en este caso, un grupo de investigación de la universidad de Almería, en el cual, emplearon diferentes estrategias de dosificación de peróxido de hidrógeno para comparar sus distintos efectos en la economía del proceso. [17]

Este artículo se trata de un análisis económico que relaciona mediante ecuaciones distintas variables del proceso con los costes aplicables del proceso Fenton. Entre estas variables del proceso se encuentra el volumen de agua tratada por el proceso en un año de trabajo.

Este volumen de agua tratada se calcula mediante la **Ecuación 15**, en la cual se encuentran algunos parámetros como: el volumen de agua tratado hasta obtener la saturación del carbón activo (30 m^3), V_c , las horas que se trabajan diariamente con este proceso (4 horas, aunque se trabaje a jornada completa 2 horas se dedicarán para la regeneración, 4 horas para la saturación del carbón activo y otras 2h al secado del carbón activo entre la regeneración y la saturación), t_w , el tiempo que tarda en realizarse el experimento (2 horas), t_t , así como el número de días de funcionamiento del proceso en un año (251 días), D . Sabiendo estos datos podemos calcular la cantidad de volumen tratado al año:

$$V_t = V_c \cdot \frac{t_w}{t_t} \cdot D \quad (15)$$

$$V_t = 30 \cdot \frac{4}{2} \cdot 251 = 15.060 \text{ m}^3$$

De este modo, obtenemos que utilizando el proceso que se ha optimizado en este proyecto se podrían obtener 15.060 m^3 de agua tratada si se trabajase con las condiciones expuestas en la **Ecuación 15**, es decir, 8 horas diarias durante 251 días al año.

Del mismo modo, podemos saber cuál es la inversión inicial en €/m³ que se debería realizar para poner en funcionamiento el proceso. En este caso, se debe utilizar la **Ecuación 16**, la cual, mediante el volumen anual tratado determinado en la ecuación anterior, el coste de la planta industrial y su vida útil, podemos hallar el valor de la inversión.

La vida útil de la planta industrial (L) se determinará con la ayuda del BOE-A-2014-12328, donde se determina que mediante una amortización lineal establecida en una planta industrial, la vida útil de la misma se puede asumir de 20 años.

El coste de la planta industrial (I_f) se puede calcular sumando el coste de todo el equipo, maquinaria y reactivos necesarios. En esta planta será necesaria la compra de una columna cilíndrica (como se observa en la **Figura 29**) que permita depositar el carbón activo en su interior, de forma que, por gravedad el agua contaminada descienda por la columna y consiga la adsorción del contaminante. Esta columna deberá tener unas dimensiones aproximadas a las calculadas en el escalado industrial. El precio de mercado de la columna oscilará cerca de los 10.000 €.



Figura 25. Columna de carbón activo

Además, deberemos tener en cuenta el precio de compra de la bomba. En nuestro caso, como bien se ha detallado anteriormente, se trata de una bomba de tipo GNI 150 - 20, de nuestro proveedor Bombas Ideal S.A. Esta bomba tiene un precio aproximado de 7.469 € para su compra.

Por otro lado, deberemos contar con el precio del carbón activo teniendo en cuenta la cantidad necesaria, que son 1.500 kg. Esto supone un incremento de la inversión inicial de 8.550 €.

Teniendo en cuenta todo esto, el coste de la planta industrial se puede determinar como la suma del coste del carbón activo, de la bomba, y costes de la columna.

$$I_f = 8.550 + 7.469 + 10.000 = 26.019 \text{ €}$$

Con esto podemos hallar la inversión total necesaria en €/m³:

$$I_t = \frac{I_f}{V_t \cdot L} \quad (16)$$
$$I_t = \frac{26.019}{15.060 \cdot 20} = 0,09 \frac{\text{€}}{\text{m}^3}$$

Sin embargo, los 26.019 € no representan el coste total para llevar a funcionamiento la planta industrial, porque también se deben tener en cuenta los costes de operación que existen en el proceso.

De la misma forma que los cálculos anteriores se pueden estimar los costes de operación mediante el coste de un técnico que se encargue de regular y controlar el proceso, los costes de amortización de la planta, el coste energético de la bomba y el coste de los reactivos.

Estos reactivos (sal de hierro heptahidratada, así como el peróxido de hidrógeno) no son excesivamente caros, aun así, es importante tenerlos en cuenta cuando se realiza un balance económico porque no siempre se podrán analizar los costes totales mediante un artículo de investigación.



Figura 26. Peróxido de hidrógeno (Agente oxidante)

El peróxido de hidrógeno tiene un precio aproximado de 9,69 € (Labbox España) por cada 500 ml de su disolución al 30%. Y como bien se ha detallado en el escalado, serían necesarios 1,2 litros de este agente oxidante para llevar una regeneración a cabo durante 1h de tratamiento. Es decir, que el precio del peróxido será:

$$9,69 \cdot \frac{1,2}{0,5} = 23,26 \text{ €}$$

Sabiendo que aproximadamente el carbón activo tarda 2h en saturarse, en una jornada de 8h solo se podría realizar 2 regeneraciones, es decir, 2 ciclos de saturación - regeneración, lo que haría que el coste del peróxido fuera el doble, es decir, 46,52 € al día.

$$46,52 \cdot 251 = 11.676,52 \frac{\text{€}}{\text{año}}$$

Por otro lado, también se debe tener en cuenta el precio del sulfato de hierro heptahidratado (**Figura 28**), en este caso, también comprado en el mismo proveedor (Labbox España) donde se puede adquirir este producto por 7,30 € los 500 g. Como se necesitan 0,75 kg el precio final del sulfato de hierro será:

$$7,30 \cdot \frac{0,75}{0,5} = 10,95 \text{ €}$$

Del mismo modo que con el peróxido, como solo se realizan dos regeneraciones al día, se debería doblar el precio del sulfato de hierro, es decir, 21,90 € al día.

$$21,90 \cdot 251 = 5.496,90 \frac{\text{€}}{\text{año}}$$



Figura 27. Sulfato de hierro heptahidratado

Otro aspecto muy importante para destacar en el análisis económico es el consumo eléctrico que causa el motor de la bomba, para impulsar el agua desde el tanque hasta la entrada de la columna en la parte superior.

Este consumo se calcula teniendo en cuenta características del motor como: el amperaje utilizado, el voltaje que se utiliza mientras se ejerce un trabajo y el factor de potencia. Este factor de potencia es un valor comprendido entre 0 - 1, y marca la relación de fase entre la corriente y el voltaje que utiliza el motor.

Para calcular la potencia eléctrica se calcula el producto de la corriente, junto con el voltaje y el factor de potencia. Sin embargo, para el motor de nuestra bomba el proveedor ya nos proporciona la potencia eléctrica que se consume en función del caudal y de la altura a la que se quiere elevar el agua residual.

Como bien se detalla en el escalado, la potencia eléctrica máxima de nuestra bomba es de 18 kW. Como la bomba es capaz de elevar el agua residual a mayor altura de la que requiere nuestro proceso industrial, se determina mediante el diagrama de la **Figura 24** que la potencia eléctrica necesaria es de 13,5 kW.

Para calcular el consumo eléctrico anual será necesario saber cuántas horas va a trabajar la bomba en un año, así como el coste de la potencia en kWh.

Asumiendo que el coste de la potencia media en España es de 0,17 €/kWh, y que se emplea la bomba 8h al día, durante 251 días al año:

$$\text{Coste energético anual} = 13,5 \cdot (8 \cdot 251) \cdot 0,17 = 4.608,36 \text{ €}$$

Sabiendo que la potencia eléctrica del motor es de 13,5 kW, trabajando 8h al día, durante 251 días al año y que el coste del kWh es de 0,17 € (media nacional española). El coste energético anual de la bomba se puede aproximar a 4.608,36 €.

Además, deberemos tener en cuenta el coste de un técnico, el cual, garantice el buen funcionamiento del proceso. Se asume que este operario no dedicaría más del 15% de su tiempo al proceso de regeneración. Con lo que, por consecuencia simplemente se contabilizará el 15% del sueldo del operario. Si un operario cobra de media 25.000 € al año, sólo se contabilizará 3.750 €.

Sabiendo valor de todos estos costes, podemos calcular los costes de operación del proceso, de esta forma, la suma de los costes de operación más los costes de la inversión inicial, serán los costes totales para poner en funcionamiento del proceso en una planta industrial. Los costes de operación se calculan mediante la **Ecuación 17**.

$$CO = C_{\text{técnico}} + 0,002 \cdot CA + C_{\text{energético}} + C_{\text{reactivos}} \quad (17)$$

Los CA, son los costes de amortización del proceso, como no los tenemos deberemos calcularlos de la siguiente manera:

$$CA = \frac{I_f}{V_t \cdot D \cdot L} \quad (18)$$

$$CA = \frac{26.019}{15.060 \cdot 251 \cdot 20} = 0,0003 \frac{\text{€}}{\text{m}^3}$$

Teniendo en cuenta, que si solo se regenera al día 2 veces el carbón activo, es porque solo se satura 2 veces al día, si cada saturación son 30 m³, al día se tratan 60 m³.

$$0,0003 \cdot (30 \cdot 2) \cdot 251 = 5,18 \frac{\text{€}}{\text{año}}$$

Como los costes de amortización del proceso son muy pequeños respecto a los demás costes, se asume que estos son despreciables.

$$CO = 3.750 + 4.608,36 + (5.496,90 + 11.676,52) = 25.531,78 \text{ €}$$

Como bien se ha mencionado anteriormente, los costes totales (CT) serán la suma de los costes de inversión más los costes de operación.

$$CT = 25.531,78 + 26.019 = 51.550,78 \text{ €}$$

Los costes totales ascienden hasta la suma de 51.550,78 €.

Sin embargo, hay que tener en cuenta que de estos costes totales sólo los costes de operación se van a repetir por cada año de vida útil del proceso. Los costes de inversión se reparten entre todos los años de su vida útil.

Por otro lado, los costes totales también deberían representarse mediante €/m³, de esta forma, se obtiene el ingreso mínimo que debería obtener una industria que quisiese implantar este proceso para cada metro cúbico de agua tratado. De este modo, se obtendría el ingreso mínimo para rentabilizar el proceso y no tener pérdidas económicas.

Para calcular estos costes totales por metro cúbico será necesario tener en cuenta la vida útil de la planta, que como bien se ha detallado anteriormente se asumirá que es de 20 años. También será necesario saber los metros cúbicos tratados en un año, como sabemos que se tratan 60 m³ al día, se puede realizar el cálculo:

$$CT = \frac{51.550,78}{20 \cdot (60 \cdot 251)} = 0,17 \frac{\text{€}}{\text{m}^3}$$

Los costes totales de este proceso de regeneración de carbón activo son de 0,17 €/m³ teniendo en cuenta la vida útil de la planta. De modo que, los costes totales disminuyen porque el factor de la vida útil de la planta hace que se repartan los costes por esos años de trabajo de la planta.

En este proyecto, todos los experimentos se han basado en la elección óptima de los parámetros del proceso tipo Fenton (tiempo experimental y concentración de agente oxidante). Sin embargo, de todos los experimentos realizados se eligió el experimento óptimo, siendo aquel que tenía un menor tiempo de tratamiento y una mayor concentración de peróxido.

Este se escogió porque se consideró que el tiempo era el factor más importante de los parámetros del proceso tipo Fenton para la industria. Esto se puede comprobar mediante un análisis económico, donde se demuestra como aquellos que mantienen un tiempo experimental mayor consiguen una menor cantidad de metros cúbicos de agua tratada al año, de modo que, los costes totales medidos en €/m³ serán mayores para este tipo de experimentos, porque tienen unos costes totales parecidos y se reparten entre menos metros cúbicos.

Para realizar la comparativa de los factores y determinar cuál es el más importante (tiempo experimental o concentración de agente oxidante), se ha escogido el experimento 4 (2h y 1 µL de peróxido) como experimento a comparar. Debido que, se van a comparar 2 experimentos, donde en el primero se valora más el tiempo de tratamiento (los costes ya se han calculado), y un experimento donde se valora más la cantidad de agente oxidante (los costes se calculan a continuación). De esta forma, se

determinará si se ha escogido el experimento óptimo para la industria y por ende el más económico.

Para realizar la comparativa se debe determinar en este nuevo experimento el volumen de agua tratada al año, como bien se ha calculado mediante la **Ecuación 15** anteriormente.

En este caso, el volumen de agua tratada por experimento se mantiene constante, es decir, V_c son 30 m^3 . Mientras tanto, el tiempo que se dedica diariamente a este proceso es menor al de nuestro experimento óptimo, porque en una jornada completa solo daría tiempo a 1 regeneración, con lo que, t_w son 2h. Esta regeneración tiene un tiempo experimental de 2 horas, t_t . Y el número de días trabajados al año no cambia respecto al experimento anterior, $D = 251$ días.

$$V_t = V_c \cdot \frac{t_w}{t_t} \cdot D$$
$$V_t = 30 \cdot \frac{2}{2} \cdot 251 = 7.530 \text{ m}^3$$

Para este experimento como se ha mencionado anteriormente, los metros cúbicos de agua tratada al año son menores, porque el tiempo gastado en la regeneración es mayor y por lo tanto, no es posible mantener el mismo número de regeneraciones diarias.

Dicho esto cabe destacar que, el siguiente paso sería calcular la inversión necesaria de la compra de la columna, el carbón activo necesario para la columna y la compra de la bomba. Por este motivo, el coste de inversión sería el mismo que para el experimento óptimo, 26.019 €. Lo que si cambia es la inversión necesaria medida en €/m³, como bien muestra la **Ecuación 16**. Donde el volumen tratado anual se ha calculado en la ecuación anterior y la vida útil de la planta se mantiene constante, 20 años.

$$I_t = \frac{I_f}{V_t \cdot L}$$
$$I_t = \frac{26.019}{7.530 \cdot 20} = 0,17 \frac{\text{€}}{\text{m}^3}$$

Seguidamente, se calcularían los costes de operación, los cuales, tienen en cuenta costes como: el coste energético, el cual, sigue siendo el mismo porque se emplea la bomba tanto para regenerar como para saturar el carbón activo. Del mismo modo, el coste del técnico se mantendría constante. Los costes de amortización, los cuales, como

la cantidad de agua tratada al año es menor estos aumentarían. Sin embargo, como la cantidad de agua tratada es la mitad que con el experimento óptimo estos costes serían el doble, es decir, 10,36 €/año, lo que sigue siendo despreciable frente a los demás costes. Los costes de reactivos si disminuirían, porque se utilizaría para una regeneración diaria 0,3 L de peróxido y 0,75 kg de sulfato de hierro, lo que se traduce en 2.919,13 €/año y 2.748,45 €/año, respectivamente.

$$CO = C_{técnico} + 0,002 \cdot CA + C_{energético} + C_{reactivos}$$
$$CO = 3.750 + 4.608,36 + (2.748,45 + 2.919,13) = 14.025,94 \text{ €}$$

Como los costes totales son la suma de los costes de inversión más los costes de operación:

$$CT = 14.025,94 + 26.019 = 40.044,94 \text{ €}$$

Sin embargo, que los costes sean menores no significa que el experimento 4 sea el más idóneo para industrializar, debido que, la diferencia de costes totales no es demasiado grande, y en este caso, viene implícito un aumento de costes totales por metro cúbico, porque la cantidad de agua tratada es mucho menor. Esto se puede calcular de la siguiente forma:

$$CT = \frac{40.044,94}{20 \cdot (30 \cdot 251)} = 0,27 \frac{\text{€}}{\text{m}^3}$$

Este resultado indica el ingreso que debería tener la industria por metro cúbico tratado para como mínimo recuperar la inversión del proceso sin obtener ganancias debería ser de 0,27 €/m³. En el experimento óptimo es menor este valor (0,17 €/m³). Además, sabiendo que los costes totales del experimento 4 no son excesivamente bajos, se determina que es más eficiente y rentable escoger el experimento con menor tiempo de tratamiento y mayor concentración de agente oxidante, porque ofrece más metros cúbicos al año de agua tratada con un coste total similar. Porque invirtiendo una cantidad un poco superior de dinero (el experimento óptimo tiene unos costes totales de 51.550,78 €), en el experimento óptimo estamos consiguiendo el doble de metros cúbicos tratados. Con lo que, los costes totales expresados en €/m³ serán menores, y por lo tanto, más económico.

Por este motivo, el factor tiempo se valora más en la industria que el coste de los reactivos. Porque además, existen los costes de inversión que van a ser los mismos en ambos procesos. Y aunque los costes de operación disminuyan para el experimento 4, los costes de la instalación, es decir, los costes de inversión (compra de la columna, compra de la bomba y compra del carbón activo necesario) van a seguir en la planta aunque se cambie el experimento. Pero el tiempo te proporciona una mayor cantidad de producto, que en nuestro caso es el agua tratada, con lo que , el precio del metro cúbico tratado disminuye considerablemente, suponiendo un ahorro del coste del 37%, como bien se puede observar a continuación:

$$\text{Ahorro de costes} = \frac{0,27 - 0,17}{0,27} \cdot 100 = 37\%$$

7. Conclusión

Tras la realización de este TFG se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- El proceso Fenton es capaz de regenerar satisfactoriamente el carbón activo saturado con un contaminante orgánico modelo.
- Se han encontrado distintas condiciones que permiten la regeneración del carbón activo cambiando tiempo de tratamiento y concentración de peróxido de hidrógeno.
- Se ha comprobado que el carbón activo regenerado mantiene sus propiedades durante tres ciclos de saturación-regeneración.
- Se ha escalado el proceso completo de adsorción y regeneración para un caudal 30 m³/h.
- El estudio de costes muestra claramente que es más conveniente bajar el tiempo de tratamiento, aunque se aumenten los costes de reactivo.
- La diferencia entre dos tratamientos de regeneración se ha estimado cercana al 40% a favor de aquel que prima el tiempo de tratamiento en lugar del consumo de reactivos.

8. Bibliografía

- [1] Cabrera, E. (2008). El suministro de agua urbano en España. Fundación Nueva Cultura del Agua. Panel científico-técnico de seguimiento de la política de aguas. Convenio Universidad de Sevilla–Ministerio de Medio Ambiente.
- [2] DELGADILLO, Oscar, et al. Depuración de aguas residuales por medio de humedales artificiales. Nelson Antequera, 2010.
- [3] ARIAS, Carlos A.; BRIX, Hans. Humedales artificiales para el tratamiento de aguas residuales. Ciencia e ingeniería neogranadina, 2003, no 13, p. 17-24.
- [4] WWAP (Programa Mundial de Evaluación de los Recursos Hídricos de las Naciones Unidas). 2017. Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2017. Aguas residuales: El recurso desaprovechado París, UNESCO.
- [5] AZQUETA, Diego. Economía ambiental. Madrid: McGraw-Hill profesional. Estado del Bienestar, ecología y desarrollo sostenible, 2002.
- [6] GIL, Miriam Janet, et al. Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos. Producción+ limpia, 2012, vol. 7, no 2.
- [7] ROJAS, Ricardo. Sistemas de tratamiento de aguas residuales. Gestión integral de tratamiento de aguas residuales, 2002, vol. 1, no 1, p. 8-15.
- [8] Asociación Española de Abastecimiento de Agua y Saneamiento, AEAS. 2017. Informe sobre aguas residuales en España.
- [9] DOMÈNECH, Xavier; JARDIM, Wilson F.; LITTER, Marta I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea, 2001, vol. 2016, p. 3-26.
- [10] RUBIO-CLEMENTE, Ainhoa; CHICA, Edwin L.; PEÑUELA, Gustavo A. Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico. Ingeniería y competitividad, 2014, vol. 16, no 2, p. 211-223.

-
- [11] MARTÍN-MARTÍNEZ, José Miguel, et al. Adsorción física de gases y vapores por carbones. Universidad de Alicante. Secretariado de Publicaciones, 1990.
- [12] SOTELO, J. L., et al. Eliminación de compuestos organoclorados para potabilización de aguas mediante un proceso de adsorción-regeneración en carbón activado. Univ. Complutense de Madrid, España, 1999.
- [13] JUNCO, Juana Zoila; MARTÍN, Carlos. Regeneración del carbón activado en polvo como vía de mitigar la contaminación ambiental provocada por su uso en la industria azucarera.
- [14] ARRAZCAETA, Lissette Orta. Contaminación de las aguas por plaguicidas químicos. Fitosanidad, 2002, vol. 6, no 3, p. 55-62.
- [15] GONZÁLEZ CASTELLANO, R. A. Principios básicos de escalado. Universitaria, 2000, p. 9-18.
- [16] Bombas Ideal S.A. © 2018 [consulta: 31 mayo 2021]. Disponible en: <https://www.bombasideal.com/catalogo/>
- [17] CARRA, Irene, et al. Cost analysis of different hydrogen peroxide supply strategies in the solar photo-Fenton process. Chemical engineering journal, 2013, vol. 224, p. 75-81.
- [18] RODRÍGUEZ, J. P. Contaminación del agua. Contaminación ambiental en Colombia (pág. 262). Bogotá: Fundación en causa por el desarrollo humano, 2010.
- [19] SEVILLA, U. Manual del carbón activo. Aula. aguapedia. org, 2011, pág. 10.
- [20] VARGAS MARCOS, Francisco. La contaminación ambiental como factor determinante de la salud. 2005.
- [21] EGGER GETRÄNKE GMBH & CO OG [consulta: 15 mayo 2021]. Disponible en: <http://www.elaguapotable.com/RADLBERGER.pdf>