



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Politécnica Superior de Alcoy

El cobre como fotocatalizador en procesos de catálisis
homogénea en aguas altamente salinas

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería Química

AUTOR/A: Orts Beneito, Xavier

Tutor/a: Santos-Juanes Jordá, Lucas

Cotutor/a externo: AREVALO AGUADO, JORDI

CURSO ACADÉMICO: 2021/2022

Resumen

La escasez de agua y la contaminación de grandes cuerpos hídricos por sustancias emergentes justifican la necesidad de desarrollar nuevos métodos de tratamiento de aguas. En los últimos años, procesos de oxidación avanzada como el Fenton han sido empleados para tratar este tipo de aguas. Los ensayos Fenton han sido comúnmente realizados empleando peróxido de hidrógeno y hierro, sin embargo, las limitaciones de este sistema motivan a la investigación de nuevos catalizadores para estos procesos los cuales sean capaces de mejorar los resultados y ampliar el rango de trabajo.

A lo largo de este proyecto se ha estudiado la capacidad de cobre como ion catalizador para tratar aguas con alta presencia de cloruros. La actividad catalítica del cobre fue estudiada para procesos tipo Fenton y foto-Fenton. Se ha estudiado el efecto de la concentración de sal y del pH en el sistema. Además, se han utilizado distintas fuentes de iones de cobre, inclusive aguas industriales con alta presencia de los mismos.

Los mejores resultados fueron obtenidos a pHs cercanos al neutro y con altas concentraciones de cloruros, siendo el mejor resultado el alcanzado con sal en concentraciones marinas a un pH de 6,68. Pese a haber estudiado las aguas residuales de empresa con alta presencia de este metal como fuente de cobre, los resultados obtenidos no satisfacen los requisitos para una posible aplicación industrial ya que estas contenían otros componentes aparte del cobre.

El precio del tratamiento por metro cúbico obtenido puede ser competitivo para tratar aquellas aguas que no pueden ser tratadas siguiendo los métodos tradicionales.

Palabras clave: Catálisis, cobre, aguas salinas, Fenton, tratamiento de aguas.

Abstract

In the last years, the shortage of fresh water and the contamination of hydric resources by emergent pollutants justify the necessity of developing new wastewater treatments. Recently, advanced oxidation processes like Fenton have been used for treating this type of water. However, its limitations enforce the investigation of new catalysts, which improve the results and expand the range of possible industrial applications.

In this project, it has been studied the ability of copper to work as a catalyst in the treatment of wastewater with a high concentration of chlorides. The catalytic activity has been tested in Fenton and foto-Fenton-like processes.

Along the experiments, research was done about the system's chloride concentration and pH effect. In addition, several sources of copper ions have been tested, even industrial wastewater with a high presence of this ion.

Best results were achieved at near-neutral pH and a high concentration of chlorides, and the best degradation in the Fenton process was achieved at a pH of 6,68 with sea salt concentration. The results of using industrial wastewater as a source of copper were not high enough for its industrial applications due to the presence in the water of other components besides copper.

The treatment price per cubic meter obtained is competitive to treat the water that cannot be treated using traditional methods.

Keywords: *Catalysis, copper, salty water, Fenton, water treatment.*

Resum

La falta d'aigua i la contaminació dels grans cossos hídrics per contaminants emergents justifiquen la necessitat de desenvolupar nous mètodes de tractament d'aigües. En els últims anys, processos d'oxidació avançada com el Fenton han sigut utilitzat per al tractament d'aquest tipus d'aigües. Aquest processos es realitzen amb peròxid d'hidrogen i ferro però les limitacions d'aquest sistema motiven a la investigació de nous catalitzadors que siguin capaços de millorar els resultats i ampliar el rang de treball.

Al llarg del projecte s'ha estudiat la capacitat de coure com a ió catalitzador per a tractar aigües amb alta presència de clorurs. La activitat catalítica del coure va ser estudiada en processos de tipus Fenton i foto-Fenton. S'ha estudiat l'efecte de la concentració de sal i l'efecte del pH en el sistema. A més, s'han utilitzat diverses fonts de ions de cobre, inclòs aigües industrials amb alta concentració d'aquests ions.

Els millors resultats es van obtenir a un pH proper al neutre i amb unes altes concentracions de clorurs, sent el millor resultat el obtingut a pH de 6,68 i amb una concentració marina de sal. Encara que es van estudiar les aigües de empresa com a font de coure, els resultats obtinguts no són suficients per a futura aplicació industrial, degut principalment a la presència de altres compostos apart del coure.

El preu per del tractament per metre cúbic obtingut pot ser competitiu per a tractar aquelles aigües que no poden ser tractades utilitzant els mètodes tradicionals.

Paraules clau: *Catàlisi, coure, aigües salines, Fenton, tractament d'aigües.*

Índice general

Resumen	I
Índice general	IV
Índice de figuras	VI
Índice de tablas	VIII
1. Introducción	1
1.1. El agua y sus fuentes de contaminación	1
1.2. Métodos convencionales de tratamiento de aguas	4
1.3. Procesos de oxidación avanzada	7
1.4. Procesos Fenton	11
1.5. Procesos foto-Fenton	13
1.6. Reacciones Fenton-like	13
1.7. El cobre	14
2. Objetivos	18
3. Materiales y Métodos	19
3.1. Reactivos	19
3.2. Equipos	26
3.3. Análisis	29
3.4. Procedimiento experimental	29
3.5. Toma de muestras	31
4. Resultados	32
4.1. Experimentos basados en el Cobre como catalizador	32
4.2. Experimentos Fenton añadiendo NaCl a la disolución	33
4.3. Ensayos tipo foto-Fenton	40
4.4. Experimentos con aguas simuladas de composición conocida equivalentes a las aguas de empresa	44
4.5. Experimentos con aguas reales de empresa como fuente de iones de cobre	46
4.6. Experimentos con aguas reales de empresa añadiendo sal a la disolución	49
4.7. Ensayo Job Plot	51
4.8. Estudio de la cinética	52
4.9. Eliminación del cobre	56
5. Escalado	58
5.1. Modelos de escalado de similaridad	58

5.2. Escalado del proceso de estudio	60
5.3. Escalado por similitud geométrica	61
5.4. Escalado por similitud dinámica	62
5.5. Escalado de los reactivos	63
5.6. Diagrama de flujo del proceso	64
6. Estimación económica	65
6.1. Gastos de inversión	65
6.2. Costes fijos	68
6.3. Costes variables	70
6.4. Costes totales	72
7. Conclusiones	74
Bibliografía	75
A. Anexos	80
A.1. Sistema de agitación	80
A.2. Bomba impulsora	82
A.3. Tabla salarial	84

Índice de figuras

1.1. Esquema de la activación del H ₂ O ₂ por diferentes iones en reacciones tipo Fenton. Las especies destacadas en rojo muestran las especies con actividad catalítica. Fuente: Bokare y Choi 2014	14
3.1. Estructura del Acetaminofén	20
3.2. Reactivo Acetaminofén proporcionado por <i>SIGMA-ALDRICH</i>	20
3.3. Estructura de la Cafeína	20
3.4. Reactivo Cafeína proporcionado por <i>SIGMA-ALDRICH</i>	20
3.5. Estructura de la Amoxicilina	21
3.6. Reactivo Amoxicilina proporcionado por <i>SIGMA-ALDRICH</i>	21
3.7. Estructura de la Carbamazepina	22
3.8. Reactivo Carbamazepina proporcionado por <i>SIGMA-ALDRICH</i>	22
3.9. Estructura de peróxido de hidrógeno	23
3.10. Reactivo peróxido de hidrógeno 33% w/v proporcionado por <i>ITW Reagents</i>	23
3.11. Estructura del persulfato potásico	23
3.12. Reactivo persulfato de potasio proporcionado por <i>SIGMA-ALDRICH</i>	23
3.13. CUSO ₄ proporcionado por AppliChem GmbH	24
3.14. CuCl ₂ proporcionado por Prolabo	24
3.15. CH ₃ OH proporcionado por Panreac	25
3.16. Acetonitrilo proporcionado por Panreac	25
3.17. Ácido fórmico proporcionado por VWR Chemicals	25
3.18. Balanza de precisión	26
3.19. Equipo purificador de agua Milli-Q	26
3.20. Medidor de pH	27
3.21. Analizador TOC	27
3.22. Espectrofotómetro	27
3.23. Equipo HPLC	28
3.24. Simulador Solar	28
3.25. Tiras indicadoras de peróxido de hidrógeno	31
4.1. Ensayos a diferentes pH y usando distintos oxidantes	33
4.2. Ensayo Fenton añadiendo NaCl al medio	34
4.3. Conversiones finales obtenidas en función del pH	35
4.4. Ensayos realizados para ver el efecto de la concentración de NaCl en procesos foto-Fenton	36
4.5. Comparativa de los ensayos Fenton con agua de mar variando la cantidad de cobre	37
4.6. Comparativa de ensayos manteniendo la proporción cobre-sal	38
4.7. Comparativa entre las distintas fuentes de iones de cobre con sal y sin sal	39
4.8. Comparativa entre el ensayo simple y el ensayo Fenton con una adición extra de peróxido	40
4.9. Optimización del rango de pH para ensayos con agua marina	41

4.10. Comparativa entre el ensayo Fenton y foto-Fenton	42
4.11. Ensayos tipo Foto-Fenton variando la cantidad de sal	43
4.12. Comparativa de ensayos Fenton y foto-Fenton en aguas salinas	43
4.13. Comparativa entre el ensayo simple y el ensayo foto-Fenton con una adición extra de peróxido	44
4.14. Ensayos a diferentes pH usando el agua simulada con cobre y níquel	45
4.15. Ensayos a diferentes pH usando el agua simulada con solo Ni	46
4.16. Ensayos a diferentes pH usando el agua de empresa junto a H_2O_2	47
4.17. Ensayos a diferentes pH usando el agua de empresa junto a $K_2S_2O_8$	48
4.18. Ensayos a diferentes pH usando el agua de empresa concentrada junto a H_2O_2	48
4.19. Comparativa entre el agua de industria, el agua de industria añadiendo sal	49
4.20. Comparativa usando agua de industria con distintas concentraciones de sal	50
4.21. Espectro de absorción del sistema Cobre - NaCl a pH 6	51
4.22. Ensayo Job Plot entre el cobre y la sal a pH 6	52
4.23. Linealización de los resultados obtenidos en el ensayo con agua marina a pH 6.68 suponiendo un orden 2.5	53
4.24. Comparación de la constante cinética según variamos la concentración de sal	54
4.25. Comparación de la constante cinética según variamos el pH en agua marina	55
4.26. Comparación de la constante cinética según variamos el pH en agua marina en procesos foto-Fenton	55
4.27. Comparación global de la constante cinética de los ensayos con mejores resultados	56
4.28. Precipitado después de 12 horas	57
5.1. Diagrama de flujo del proceso	64

Índice de tablas

1.1. Clasificación de los contaminantes del agua	2
1.2. Extracto de la ordenanza de vertidos a la red municipal de alcantarillado de Alcoi	15
3.1. Pasos realizados en el método de cromatografía líquida	29
4.1. Experimentos Fenton usando diferentes oxidantes	32
4.2. Ensayos realizados para obtener el pH óptimo	34
4.3. Ensayos realizados para ver el efecto de la concentración de la sal	35
4.4. Ensayos realizados para ver como afecta la cantidad de cobre	36
4.5. Ensayos realizados manteniendo las proporciones entre el cobre y la sal	37
4.6. Ensayos utilizados para comparar las distintas fuentes de iones de cobre	38
4.7. Ensayos realizados para obtener el rango de pH óptimo en condiciones salinas	40
4.8. Ensayos realizados para ver el efecto de la concentración de NaCl en procesos foto-Fenton	41
4.9. Conversiones finales obtenidas con los diferentes ensayos	44
4.10. Experimentos Fenton usando diferentes oxidantes	45
4.11. Ensayos realizados con aguas de empresa a diferentes pH	47
4.12. Ensayos realizados con aguas de empresa a diferentes pH usando $K_2S_2O_8$	47
4.13. Ensayo realizado con agua de empresa en presencia de sal en concentraciones marinas	50
4.14. Resultado de las constantes cinéticas para la reacción de orden 2.5	56
5.1. Tabla de elementos del diagrama de flujo	64
6.1. Resumen del costo de los equipos	67
6.2. Coste salarial total	69
6.3. Coste salarial relacionado con el proceso	69
6.4. Precio de los reactivos	72
6.5. Costes de operación	72

1 Introducción

1.1 El agua y sus fuentes de contaminación

El agua es uno de los recursos imprescindible para el crecimiento social y económico de la actividad humana, también tiene un papel esencial en el sostenimiento y el desarrollo de los ecosistemas. La creciente población mundial y el incremento de las actividades que requieren su uso han puesto al límite los recursos hídricos a disposición de su consumo. Los recursos hídricos se encuentran a su vez mal repartidos a lo largo de todo el territorio, por lo que hace aún más importante la gestión y el control de la calidad de los mismos a lo largo de todo su ciclo (Maurel 2008). Como bien se definió en la Conferencia Internacional sobre el Agua y el Medio Ambiente de Dublín (1992), el agua dulce es un recurso finito y vulnerable.

La hidrosfera cubre tres cuartas partes de la superficie terrestre, pese a ello la cantidad de agua dulce es muy reducida siendo tan solo un 3% del total. Una tercera parte del agua dulce se encuentra en forma de agua líquida en ríos, lagos y cuerpos subterráneos pudiendo ser aprovechables por la humanidad. El otro 2% de agua dulce corresponde a los glaciares y casquetes polares en los que se encuentra en estado sólido (Maurel 2008).

El agua adquiere un papel muy importante en la sociedad moderna. Un 67% del agua total que se consume va destinada directamente a la agricultura, otro 19% va destinado a la industria y al sector energético y el 14% va destinado al sector urbano (Fernandez y col. 2018).

En la industria el agua es utilizada en gran cantidad de procesos. Entre las industrias que más agua consumen encontramos la industria minera, la industria energética, la industria química, la alimentaria, la textil y la papelera (Eurostat 2017). El uso desmesurado y el vertido de aguas con una concentración de contaminantes superior a la que es capaz de asumir la naturaleza en sus procesos de auto-depuración, han provocado la contaminación de grandes cuerpos de agua con sustancias químicas de distinta naturaleza.

La contaminación del agua se puede entender como la presencia de componentes químicos, físicos o biológicos en tal cantidad que imposibiliten su aplicación en un determinado propósito (Schweitzer y Noblet 2018). El nivel de contaminación que se puede permitir dependerá pues de su futuro uso, ya que un agua puede no ser válida para el consumo humano pero si para la agricultura. Los tipos de contaminantes que podemos encontrar en el agua se pueden clasificar según la [Tabla 1.1](#) (Agarwal 2005).

Tabla 1.1: Clasificación de los contaminantes del agua

Naturaleza	Fenómeno	Ejemplos
Física	Temperatura	Vertido de aguas a altas temperaturas en la industria energética
	Turbidez	Provocada principalmente por los sólidos en suspensión
	Color	Colorantes y pigmentos
	Sedimentos y materiales en suspensión	Arenas, metales, caucho, madera, papel. . .
Química	Inorgánica	Nitratos, fosfatos, cloruros, sales. . .
	Orgánica	Detergentes, plásticos, pesticidas. . .
Biológica	Patógenos	Bacterias, virus y protozoos
	Otros organismos	Otros organismos causantes de olores y malos sabores

La procedencia de contaminación del agua se pueden dividir en dos grupos, fuentes de origen puntual y localizado y fuentes de origen difuso. El primer grupo de contaminación hace referencia a aquella procedente de una red de tuberías que descargan en un determinado punto, ésta fuente es fácil de controlar y de tratar. Ejemplos de este foco de contaminación pueden ser las aguas residuales de las refinerías o de la industria papelera. Las fuentes difusas de contaminación son aquellas que están extendidas por una gran superficie y que son imposibles de controlar, producidas principalmente por las escorrentías. Ésta fuente de contaminación puede aportar excesos de fertilizantes, herbicidas e insecticidas procedentes de la agricultura así como posibles vertidos procedentes de la actividad humana (Nesaratnam 2014).

Vistas las fuentes de contaminación y los distintos tipos de contaminantes, queda de manifiesto la necesidad de purificar estas aguas y reutilizarlas para evitar un colapso en los ecosistemas. Según la Directiva 91/271/CEE de 21 de mayo queda estipulado la necesidad del tratamiento de aguas residuales antes de su vertido para todos los estados miembros de la Unión Europea.

En los últimos años y a partir de la depuración de las aguas residuales, se han encontrado una serie de compuestos que han ido aumentando su concentración y que son de gran preocupación por su alto potencial tóxico en el medio ambiente, estos son los llamados contaminantes emergentes.

1.1.1 *Contaminantes emergentes*

Se entiende como contaminantes emergentes a aquellos compuestos de distinta procedencia y naturaleza química cuya presencia en el medio ambiente ha ido aumentando en los últimos años, y que pese a encontrarse aún en bajas concentraciones, pueden causar un gran impacto ambiental y además causar problemas en la salud de las personas. La naturaleza de estos contaminantes hace que los actuales sistemas de depuración de aguas no sean capaces de eliminarlos por completo, requiriendo el desarrollo de nuevas técnicas más avanzadas que permitan de una manera efectiva la eliminación de estos contaminantes (Gil y col. 2012).

Los contaminantes emergentes llegan al medio ambiente a través de las aguas residuales industriales y urbanas, efluentes hospitalarios y efluentes de la industria agrícola y ganadera. A partir de estas fuentes se pueden observar contaminantes de distinta naturaleza.

Los pesticidas y plaguicidas provienen principalmente de la actividad agrícola siendo su principal impacto los metabolitos liberados en su descomposición. Pese a que no todos los plaguicidas causan gran daño a la salud, su creciente uso y presencia los permite clasificar como contaminantes emergentes. Algunos ejemplos de estos son el Dieldrín, el Malatión o el Clordano.

Los productos farmacéuticos procedentes de la actividad humana también son de especial preocupación debido a su potencial peligro. Dentro de los productos farmacéuticos encontramos los analgésicos, uno de los fármacos de mayor consumo mundial y en los que podemos destacar el ibuprofeno y el acetaminofén como sustancias de mayor importancia. La presencia de antibióticos en residuos causa especial preocupación, ya que su presencia en efluentes puede causar el desarrollo de bacterias resistentes a estos medicamentos y a los efectos que puede causar esto en el desarrollo humano (Moarefian, Golestani y Bahmanpour 2014). Dentro de este grupo podemos encontrar compuestos como la tertracina o la amoxicilina como contaminantes emergentes de gran importancia. También se ha observado presencia de anticonvulsivos en aguas residuales como podría ser la carbamacepina.

A parte de los grupos mencionados anteriormente, también se encuentran otros grupos como drogas ilícitas, hormonas y esteroides, aditivos industriales, aditivos alimentarios y compuestos relacionados con el estilo de vida de la sociedad. Ejemplos de estos compuestos pueden ser la cafeína y la nicotina cuyos concentraciones en aguas residuales han ido en aumento debido al creciente consumo de las mismas.

En el apartado legislativo, la Directiva 2000/60/CE estableció las bases para prevenir y controlar la contaminación de las aguas. Posteriormente se publicó una lista de 33 sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas, publicadas en la Directiva 91/271/CEE. Dicha lista fue ampliada en 2013 hasta los 45 contaminantes prioritarios en la Directiva 2013/39/UE. A nivel español en el Real Decreto 817/2015 se publicó una lista con 16 sustancias preferentes a tener en cuenta debido a su presencia en aguas españolas. Finalmente, la Unión Europea publicó una lista con las 10 sustancias de observación candidatas a prioritarias, siendo revisada cada dos años. Según la última lista publicada en la DECISIÓN DE EJECUCIÓN (UE) 2020/1161 encontramos las siguientes sustancias a efecto de seguimiento: un insecticida, metaflumizona; cuatro antibióticos

amoxicilina, ciprofloxacina, sulfametoxazol, trimetoprim; dos antidepresivos, Venlafaxina y O-desmetilvenlafaxina; y tres fungicidas, compuestos azólicos, dimoxistrobina y famoxadona.

1.2 Métodos convencionales de tratamiento de aguas

El tratamiento de aguas residuales consiste en la eliminación o reducción de sustancias contaminantes presentes en el agua hasta un nivel seguro para su vertido al medio natural o para su reutilización en otros procesos. Las aguas que entran a una estación depuradora de aguas residuales (EDAR) contienen diferentes residuos como aceites, arenas, sólidos sedimentables y compuestos químicos como nitratos y fosfatos.

Los procesos a los que el agua es sometida se agrupan en procesos físicos, químicos y biológicos.

Los tratamientos físicos son aquellos en los que se realiza una separación física o mecánica de los contaminantes, dependiendo directamente en sus propiedades físicas como por ejemplo tamaño de partícula, flotabilidad y viscosidad. En este tipo de procesos podemos encontrar procesos como el desbaste, el desarenado, la sedimentación, la flotación, la filtración o la adsorción.

Los tratamientos químicos son aquellos que dependen de las propiedades químicas de la sustancia contaminante. Entre estos procesos encontramos la neutralización, la desinfección, la precipitación química, la oxidación, la adsorción química y la floculación.

Finalmente, los tratamientos biológicos son aquellos en los que se utilizan microorganismos para degradar la materia en suspensión a partir de mecanismos biológicos, dichos procesos se pueden dividir en aeróbicos o anaeróbicos. Dentro de este último grupo encontramos por ejemplo la biodigestión anaerobia, los lodos activos y procesos de nitrificación y desnitrificación.

El proceso de depuración de aguas residuales en una EDAR se puede resumir en cuatro etapas, pretratamiento, tratamiento primario, tratamiento secundario y tratamiento terciario o avanzado.

1.2.1 *Pretratamiento*

Antes de su tratamiento, las aguas residuales que llegan a la EDAR se someten a una serie de operaciones mecánicas que tienen como objetivo separar la mayor cantidad posible de materias que por sus propiedades podrían causar problemas en el correcto funcionamiento de los sistemas de depuración posteriores. En el pretratamiento se eliminan los sólidos de gran tamaño, la arena y las grasas que contienen las aguas negras (Degrémont 1979).

Operaciones correspondientes al pretratamiento:

- Desbaste

- Dilaceración
- Desarenado
- Predecantación
- Desaceitado y desengrase
- Tamizado

1.2.2 *Tratamiento primario*

El tratamiento primario tiene como principal objetivo de eliminar los sólidos en suspensión empleando para ello procesos físicos o fisicoquímicos. La eliminación de estos sólidos en suspensión conlleva una reducción de la contaminación biodegradable, ya que gran parte de estos sólidos en suspensión está constituida por materia orgánica. El tratamiento del agua se da empleando la gravedad como principal fuerza motriz.

Operaciones correspondientes al tratamiento primario:

- Sedimentación
- Coagulación y floculación
- Flotación
- Homogeneización
- Neutralización

1.2.3 *Tratamiento secundario*

El tratamiento secundario tiene como objetivo principal eliminar la materia orgánica disuelta en el agua empleando para ello procesos de naturaleza biológica. Dentro de esta etapa se distinguen dos tipos de procesos, aeróbicos y anaeróbicos. Los aeróbicos son aquellos que se llevan a cabo por microorganismos que requieren de la presencia de oxígeno y que por lo tanto necesitarán de un suministro y control del oxígeno presente en disolución. Por otra parte, los procesos anaerobios son realizados con ausencia de oxígeno.

Operaciones correspondientes al tratamiento secundario:

- Lechos bacterianos
- Fangos activados
- Digestión anaeróbica
- Filtros precoladores

- Lagunaje
- Biodiscos
- Sedimentación secundaria

1.2.4 *Tratamiento terciario*

El tratamiento terciario, también conocido como tratamiento avanzado, es el encargado de aumentar la calidad final del efluente antes de ser vertido o de posibilitar la reutilización de estas aguas. La finalidad principal de esta etapa es eliminar la carga orgánica residual y aquellas sustancias que no han sido eliminadas en las etapas anteriores como pueden ser nutrientes, fósforo, nitrógeno, aniones, cationes y contaminantes emergentes, (Troconis 2010; Soler y col. 2013).

Operaciones correspondientes al tratamiento terciario:

- Intercambio iónico
- Adsorción en carbón activo
- Microfiltración
- Ultrafiltración
- Ósmosis Inversa
- Electrodialisis
- Procesos de oxidación química
 - Cloración
 - Ozonación
 - Procesos de oxidación avanzada
- Eliminación del fósforo
- Eliminación del nitrógeno
- Precipitación química

1.3 Procesos de oxidación avanzada

En los últimos tiempos ha aumentado la necesidad de desarrollar tecnologías capaces de eliminar los contaminantes orgánicos que permanecen en las aguas pese a ser sometidos a los tratamientos tradicionales debido a su gran estabilidad química y su baja biodegradabilidad (Andreozzi y col. 1999). Es por ello que en los últimos años los procesos de oxidación avanzada (AOPs) han tomado gran interés.

Los procesos avanzados de oxidación se entienden como aquellos procesos que implican la generación de radicales hidroxilo ($\text{HO}\cdot$) en cantidades suficientes para oxidar los compuestos orgánicos presentes en el sistema (Dorado Valiño y col. 2006).

Estos sistemas basados en la generación de radicales hidroxilos para la oxidación de materia orgánica son de gran interés debido a sus altas velocidades de reacción, del orden de $10^8 - 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y a su poca selectividad, una característica deseable en este tipo de procesos (Bokare y Choi 2014).

Una de las principales ventajas que presentan los AOPs es la posibilidad de integrarlos con otros sistemas de depuración de agua tradicionales. De esta manera, se pueden usar los AOPs para terminar de tratar residuos con restos orgánicos de un efluente procedente de un tratamiento biológico anterior (Oller, Malato y Sánchez-Pérez 2011). También se pueden emplear como pretratamiento en aguas que contengan sustancias tóxicas que pueden dañar o reducir la eficiencia del tratamiento biológico (Dewil y col. 2017). Como se puede observar la facilidad de integración de estos sistemas hacen del desarrollo los AOPs un tema muy interesante en continuo desarrollo.

Los procesos de oxidación avanzada se pueden llevar a cabo con distintos reactivos de activación, como puede ser peróxido de hidrógeno (H_2O_2) o ozono (O_3) entre otros, cabe destacar que estos reactivos son costosos y que por ahora la aplicación de los AOPs no debe sustituir a otros tratamientos más económicos.

Otra característica de estos sistemas es su capacidad para tratar aguas con concentraciones menores que 5 g L^{-1} de demanda química de oxígeno. Ya que a concentraciones mayores, se necesitaría el uso de grandes cantidades de oxidante, siendo más viables otros procesos como la oxidación húmeda o la incineración (Mishra, Mahajani y Joshi 1995).

Existen distintos grupos dentro de los procesos de oxidación avanzada según su naturaleza. Los tipos de tratamiento y sus principios se tratarán a continuación.

Alguno de estos puede ser los procesos Fenton y los Fenton catalizados por luz, Foto-Fenton. Otras posibilidades puede ser el uso de luz ultravioleta para formar los radicales hidroxilos o sistemas fotocatalíticos (Andreozzi y col. 1999).

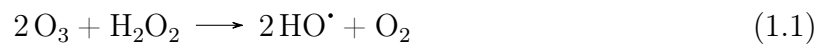
Muchos de los procesos de oxidación avanzados están enfocados en la reacción Fenton, Sección 1.4, en la que el hierro actúa como generador de $\text{HO}\cdot$ a partir de la activación con peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Este proceso se puede llevar a cabo por elementos distintos al hierro. Entre los iones de interés de estudio encontramos el Cromo, el níquel y el cobre.

1.3.1 *Procesos de ozonización*

Los procesos de ozonización son aquellos en los que se emplea al ozono como oxidante principal. El ozono es uno de los oxidantes más fuertes debido a su alto potencial de reducción siendo un muy buen desinfectante. Su generación puede ser fotoquímica a partir de O_2 con luz UV o electroquímica.

La ozonización en medio alcalino se basa en la generación de radicales hidroxilo debido a la descomposición del ozono en agua. Cabe destacar que el ozono es inestable en agua. A pH elevados, el ozono se descompone a altas velocidades generando gran cantidad de radicales, en este punto la oxidación de los compuestos orgánicos se da por dos mecanismos. El mecanismo directo que es la reacción entre el ozono disuelto y el contaminante y el mecanismo indirecto que consiste en la reacción entre el radical hidroxilo y la molécula orgánica. La principal desventaja de este proceso es el alto coste que implica la generación de ozono y que en aguas con presencia de aniones carbonato y bicarbonato los radicales hidroxilos se ven neutralizados.

La ozonización con peróxido de hidrógeno consiste en la adición H_2O_2 al sistema formándose un mol de radicales hidroxilo por cada mol de ozono. Este sistema se basa principalmente en la degradación por el mecanismo indirecto.



El ozono también se puede combinar junto con luz ultravioleta. La foto-oxidación es una tecnología de degradación de contaminantes orgánicos aunque suele ser ineficiente para este tipo de contaminantes debido a su baja absorbancia en este rango de radiaciones y a la formación de mezclas complejas. Si se añade ozono al medio, este es capaz de absorber la luz UV y descomponerse para formar radicales hidroxilo.

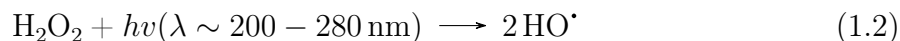
La tecnología basada en ozono también se puede combinar junto a catalizadores. Estos procesos pueden ser homogéneos como en los procesos Fenton, en los que se utilizan iones como Fe^{2+} o Cu^{2+} o heterogéneos en los que se utilizan óxidos de metales de transición como Al_2O_3 o TiO_2 como catalizadores. La principal ventaja de la catálisis heterogénea en estos procesos es la facilidad de separación del producto, evitando pues futuras operaciones de separación, (Dorado Valiño y col. 2006).

1.3.2 *Procesos basados en H_2O_2*

El peróxido de hidrógeno es uno de los reactivos más empleados en los procesos de oxidación avanzada. Se trata de un oxidante débil cuya ruptura da lugar a radicales hidroxilo. El H_2O_2 es uno de los reactivos esenciales para llevar a cabo procesos del tipo Fenton y Foto-Fenton, también se puede usar para el sistema formado por peróxido y radiación ultravioleta, para la combinación con la ozonización así como para procesos de fotocátalisis heterogénea.

Como bien se ha visto anteriormente en la reacción 1.1, el sistema formado por ozono y peróxido es capaz de formar un mol de radicales hidroxilo por cada mol de ozono descompuesto.

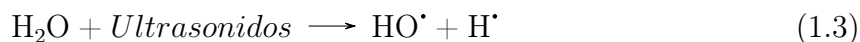
El uso de peróxido junto a radiación ultravioleta se basa en la rotura del mismo generando $\text{HO}\cdot$, esta reacción supone la creación de dos moles de radical por cada mol de peróxido consumido.



El peróxido es un reactivo muy interesante, ya que no deja residuos puesto que el sobrante que no reacciona se acaba descomponiendo en agua y oxígeno.

1.3.3 *Procesos basados en el aporte de energía procedente de ultrasonidos*

Estudios recientes han descrito a los ultrasonidos como una fuente de energía capaz de degradar contaminantes orgánicos (Rayaroth, Aravind y Aravindakumar 2017). Los ultrasonidos se pueden definir como sonidos con frecuencias mayores a 20 kHz. Estas ondas generan burbujas de cavitación que dan lugar a temperaturas de hasta 5000 °C y presiones de hasta 1000 bar. Estas condiciones dan lugar a la descomposición de moléculas de agua en forma de radicales hidroxilo y perhidroxilo. Este proceso se ve mejorado si al medio se añaden sustancias como el ozono o el peróxido de hidrógeno, las cuales son formadoras habituales de radicales hidroxilo en los AOPs.



1.3.4 *Procesos electroquímicos*

Los procesos electroquímicos son aquellos que emplean energía eléctrica para oxidar los contaminantes. La transferencia de electrones hasta los contaminantes se puede dar de forma directa o indirecta mediante la intervención de radicales hidroxilo o otras especies activas, es por ello que estos sistemas de tratamiento entran dentro de los procesos de oxidación avanzada. Estos tratamientos permiten la oxidación sin tener que añadir reactivos por lo que es una ventaja respecto a otros AOPs. Algunos de estos procesos pueden ser la electro-oxidación (EO), oxidación fotoelectrocatalítica o la oxidación electrocatalítica con aire húmedo (Ganiyu, Martínez-Huitle y Oturan 2021).

Dentro de estos procesos electroquímicos encontramos el electro-Fenton (EF). Este proceso se basa en la generación continua de H_2O_2 en el cátodo a partir de un aporte de oxígeno o de aire. Una vez se forma el peróxido, la reacción de producción de radicales ocurre como en los procesos Fenton habituales, Sección 1.4. Las principales ventajas del proceso

electro-Fenton respecto al Fenton tradicional son la generación *in situ* del reactivo, el mayor ratio de eliminación de contaminantes debido a la generación continua de Fe^{2+} y el mayor potencial para alcanzar la mineralización completa a un bajo coste en condiciones óptimas (Brillas, Sirés y Oturan 2009).

1.3.5 Fotocatálisis

Se entiende como fotocatálisis a la aceleración de una reacción fotoquímica en presencia de un catalizador capaz de absorber radiación electromagnética que participa en la transformación química de las moléculas.

Los procesos fotocatalíticos hacen uso de un metal semiconductor como catalizador. El proceso se inicia con la absorción de radiación electromagnética por parte del sólido que provoca la excitación de los electrones de valencia y por lo tanto genera huecos con grandes potenciales de oxidación. Estos huecos interactúan con las moléculas orgánicas y producen su oxidación, del mismo modo también interactúan con el agua para formar radicales hidroxilo, que como se ha visto en los otros métodos, son capaces de oxidar la materia orgánica presente en la disolución.

Entre los catalizadores más empleados en este método se encuentran óxidos metálicos como el TiO_2 y el ZnO , y sulfuros como el ZnS y el ZnS . El catalizador más utilizado en estos procesos es el dióxido de titanio, este es capaz de activarse a radiaciones UV menores a 380 nm, es decir, es capaz de activarse con la luz solar cuyo espectro se inicia en 300 nm. El dióxido de titanio es química y biológicamente inerte, estable a la corrosión química, económico, y no es soluble en agua por lo que su separación posterior no requerirá de procesos muy costosos (Silva y col. 2018).

1.3.6 Otros procesos de oxidación

Existen otros procesos de oxidación los cuales son utilizados en menor proporción o se encuentran en desarrollo, estos son:

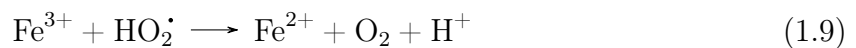
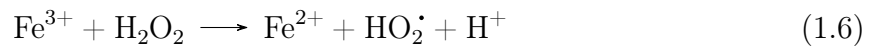
- Radiólisis y tratamiento con haces de electrones
- Irradiaciones gamma.
- Aceleradores de electrones.
- Plasma no térmico.
- Oxidación en agua subcrítica u oxidación con aire húmedo.

1.4 Procesos Fenton

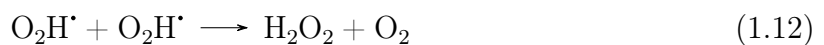
La reacción Fenton fue descubierta en 1894, pese a ello ha atrapado la atención de las investigaciones en los últimos años debido a que se ha demostrado que es capaz de eliminar eficientemente componentes tóxicos como fenoles y herbicidas (Andreozzi y col. 1999).

Los procesos Fenton se basan en un sistema catalítico homogéneo formado por peróxido de hidrógeno y una sal de hierro que aporta Fe^{2+} . Los radicales son formados por la interacción entre el peróxido y la forma reducida del hierro. Como se puede observar, no se requiere ni de reactivos especiales ni de complejos aparatos para llevar a cabo la reacción. Además, el hierro no es tóxico y es muy abundante, haciéndolo fácil de operar y seguro para el medio ambiente.

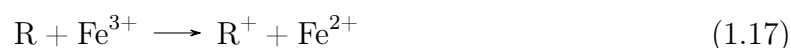
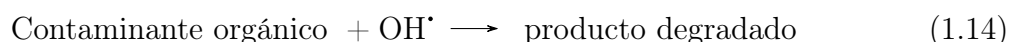
A lo largo de la reacción Fenton, el peróxido de hidrógeno se va consumiendo mientras que el hierro se regenera en el ciclo catalítico. El mecanismo que interviene en la reacción Fenton es el siguiente (Babuponnusami y Muthukumar 2014):



Durante el proceso también pueden ocurrir una serie de reacciones entre radicales y entre el peróxido y radicales:



Las reacciones que involucran a la materia orgánica a degradar se produce tal que:



La aplicación de esta reacción viene limitada por valor del pH, limitándose su aplicación a pH ácidos, entre 2,5-4, siendo el valor óptimo de 2,8. El valor óptimo de pH está íntimamente relacionado con la concentración de Fe^{2+} ya que en este punto es máxima. A pH más básicos el hierro pasa a formar especies férricas coloidales, pasando a descomponer el H_2O_2 en oxígeno y agua sin formar radicales hidroxilo. Esta limitación de pH debe considerarse en el estudio económico, ya que a medida que la reacción avanza el medio tiende a acidificarse por lo que será de vital importancia controlar el pH y aplicar reactivos en el momento que sea necesario.

En el estudio económico del proceso también es importante hallar la cantidad óptima de peróxido de hidrógeno ya que es el reactivo más caro. Su concentración afectará a la eliminación final de los contaminantes así como a la velocidad que esta se lleva a cabo. Un exceso de cantidad de peróxido puede dar lugar a peores resultados ya que se favorece que los radicales se recombinen entre ellos. La problemática de la cantidad de peróxido a aplicar viene resuelta por los procesos tipo electro-Fenton, ya que estos se basan en una generación *in situ* de peróxido y por lo tanto de un suministro controlado como ya se ha comentado en la [Subsección 1.3.4](#).

La aplicación de este método ha sido ampliamente utilizado como método de tratamiento de aguas residuales para eliminar compuestos orgánicos de difícil degradación por los tratamientos biológicos convencionales (Silva y col. 2018). Algunas aplicaciones de este proceso se encuentran en la industria textil (Ramos y col. 2021), en la industria petroquímica (Rubio-Clemente, Chica y Peñuela 2014), en la producción de aceite de oliva (Mert y col. 2010) o en la producción de detergentes (Martins y col. 2011).

1.5 Procesos foto-Fenton

La degradación de contaminantes orgánicos se ve altamente acelerada en procesos Fenton con irradiación de luz en el espectro UV-VIS, en longitudes de onda mayores a 300 nm. En estas condiciones se favorece la fotólisis de Fe^{3+} para regenerar el hierro en forma Fe^{2+} . La irradiación solar también produce la descomposición del agua oxigenada generando a su vez más radicales (Andreozzi y col. 1999).



La principal ventaja de este método es el incremento de la velocidad empleando luz solar ya que el suministro artificial de luz UV-VIS para llevar a cabo el proceso, incrementa notoriamente los costes de operación.

1.6 Reacciones Fenton-like

La reacción Fenton basada en hierro y peróxido presenta grandes desventajas prácticas debido a su limitación en el pH. En los últimos años se han investigado distintos catalizadores que permitan la generación de HO^{\bullet} de forma que sea económicamente viable y que se pueda ejecutar de manera práctica.

Para poder llevar a cabo la reacción Fenton, el catalizador debe presentar múltiples estados de oxidación. A su vez deben regenerarse desde un estado inactivo a su forma activa a través de una reacción redox. Para poder lograr la reacción efectiva, ambos estados deben de ser estables en el pH de trabajo. Algunos de los metales que cumplen estas características y son capaces de llevar a cabo este tipo de procesos son el aluminio, el cromo, el cobalto, el cobre y el manganeso como se puede observar en la [Figura 1.1](#) (Bokare y Choi 2014).

También se consideran procesos tipo Fenton aquellos que se basan en alterar las condiciones habituales de los procesos Fenton. Estos procesos consideran el usar elementos complejantes para la estabilización del hierro a pH altos como por ejemplo el sistema formado entre el hierro y el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) (Prete y col. 2021). Otra tipo de procesos Fenton-like se basan en llevar a cabo la reacción de forma heterogénea soportando al hierro en una matriz inorgánica como alúmina o carbón activo (X. Xu y col. 2018) o emplear directamente minerales de hierro como la magnetita, la pirita o la goetita (Zhu y col. 2019).

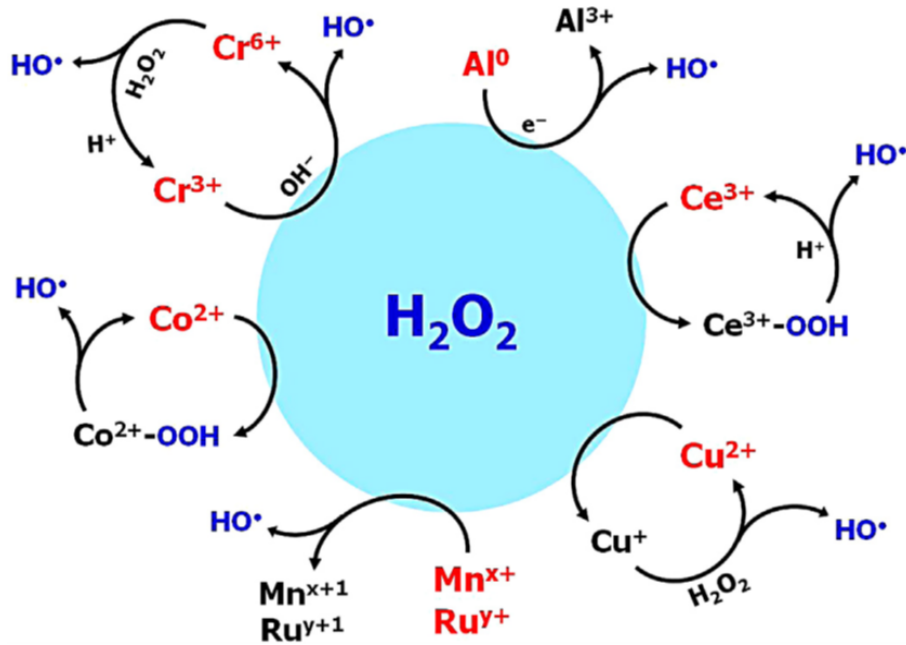


Figura 1.1: Esquema de la activación del H_2O_2 por diferentes iones en reacciones tipo Fenton. Las especies destacadas en rojo muestran las especies con actividad catalítica. Fuente: Bokare y Choi 2014

1.7 El cobre

1.7.1 El cobre como contaminante

El cobre se puede clasificar como un metal pesado debido a que su alta densidad y a ser tóxico incluso en bajas concentraciones. Los metales pesados no son biodegradables, son tóxicos y se acumulan fácilmente en los organismos vivos. En la salud pueden causar serias enfermedades como cáncer, daño en el sistema nervioso o incluso la muerte si alcanzan altas concentraciones.

El cobre es uno de los metales más valiosos por lo que su uso es común en cantidad de procesos industriales, por consiguiente su presencia en aguas residuales procedentes de estas industrias es considerable. Las aguas con altos contenidos de cobre se encuentran en los efluentes de industrias de recubrimientos metálicos, plásticos, petroquímica, minería y agricultura (Al-Saydeh, El-Naas y Zaidi 2017; Chuah y col. 2005).

Las aguas contaminadas con cobre incluso en bajas concentraciones deben ser tratadas antes de ser vertidas al medio natural. El límite establecido por la legislación en la Ordenanzas Reguladoras de Vertidos a la Red Municipal de Alcantarillado de Alcoi es de 1 mg L^{-1} como se puede observar en la Tabla 1.2, este límite coincide con el de otros municipios como València o Alacant.

Para el agua de consumo humano la Organización Mundial de la Salud fija el límite recomendado de iones de cobre en 2 mg L^{-1} .

Tabla 1.2: Extracto de la ordenanza de vertidos a la red municipal de alcantarillado de Alcoi

Componente	Concentración Media Diaria Máxima (mg L ⁻¹)	Concentración Instantánea Máxima (mg L ⁻¹)
Arsénico	1,00	1,00
Bario	20,00	20,00
Cadmio	0,50	0,50
Cromo (III)	2,00	2,00
Cromo (VI)	0,50	0,50
Hierro	5,00	10,00
Manganeso	5,00	10,00
Níquel	5,00	10,00
Mercurio	0,10	0,10
Plomo	1,00	1,00
Cobre	1,00	3,00
Zinc	5,00	10,00

1.7.2 Tratamientos de aguas residuales con Cu^{2+}

Actualmente existen distintas técnicas para el tratado de aguas residuales con este tipo de iones, algunas de ellas serán explicadas a continuación:

Adsorción

La adsorción consiste en el proceso de transferencia de masa desde una fase líquida a una fase sólida mediante enlaces químicos o físicos. Estos métodos de eliminación son de gran interés por sus bajos costes de inversión, por otra parte estas aplicaciones vienen limitadas por la concentración de iones de cobre en el medio. Algunos de los agentes susceptibles de ser usados son las zeolitas A4, biopolímeros y subproductos industriales como desechos de hierro o óxido de titanio (Al-Saydeh, El-Naas y Zaidi 2017).

Cementación

Este método hace referencia al proceso heterogéneo en el que el cobre es reducido a un ion cerivalente a partir de la reacción electroquímica con el hierro. En esta reacción el hierro se oxida mientras que el cobre se reduce hasta su estado metálico, insoluble en agua, el cual precipita y facilita su separación.

Filtración con membranas

Los procesos con membranas han tomado importancia en los últimos años en el tratamiento de aguas para retirar sólidos suspendidos, componentes orgánicos y componentes inorgánicos como pueden ser los metales pesados. Dentro de este grupo de procesos encontramos la nanofiltración y la ósmosis inversa.

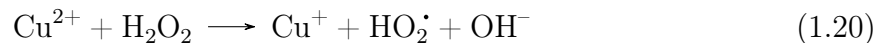
Métodos electroquímicos

Los métodos de separación electroquímicos son los más ampliamente usados en la industria metalúrgica. Las técnicas más importantes para la eliminación de metales pesados son la electrocoagulación y la electrodiálisis. La electrodiálisis es un proceso de separación del cobre a través de una membrana cuando es sometido a un campo eléctrico.

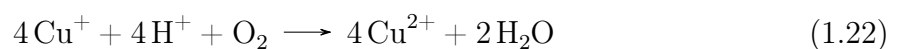
1.7.3 El cobre como catalizador

El cobre es un elemento abundante que presenta distintos estados de oxidación, principalmente Cu^+ y Cu^{2+} . En los últimos años ha surgido interés en el estudio de sus propiedades catalíticas en procesos tipo Fenton.

La reacción del cobre con el peróxido es muy similar a la que se da en el Fenton tradicional. El estado monovalente y divalente del cobre reaccionan fácilmente con el H_2O_2 de manera análoga a como lo hace el sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ y $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Las reacciones ocasionadas para el caso del cobre son:



Esta reacción presenta como ventaja principal que el cobre es capaz de trabajar a pH mayores debido a que sus complejos no precipitan a pH tan bajos. Pese a que este sistema satisface los criterios redox para activar el peróxido se encuentra con un inconveniente destacable. La reacción entre el Cu^+ y el H_2O_2 se encuentra inhibida por el oxígeno presente en disolución que reacciona para formar Cu^{2+} lo que reduce de manera significativa el cobre disponible para la reacción [Ecuación 1.22](#). Es por ello que para llevar a cabo estas reacciones se necesitan mayores cantidades de peróxido frente a la reacción habitual en los procesos Fenton, consiguiendo pues compensar el efecto competitivo del O_2 (Bokare y Choi [2014](#)).



Otros estudios como los llevados a cabo por H. Lee y col. 2018 muestran bajos resultados para el sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ en la degradación de contaminantes como la carbamacepina y proponen la adición de iones cloruro con el fin de mejorar dicho proceso.

Los iones Cl^- cambian la cinética de las reacciones 1.20 y 1.21 debido a la formación de un complejo cobre-cloro. En este punto la reacción ocurre de manera más rápida debido a que los potenciales de oxidación de los complejos son superiores a los del par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$. A pH elevados esta reacción produce oxidantes menos reactivos, posiblemente un complejo entre el cloro y el ion cupril. Del mismo modo el estudio de H.-J. Lee, H. Lee y C. Lee 2014 también describe la presencia de este ion Cu(III) como oxidante principal a pH elevados.

Por todo ello se considera interesante el estudio de procesos tipo-Fenton en aguas altamente salinas, ya que van a cambiar la capacidad oxidativa de los procesos que se han estudiado en disoluciones con baja presencia de cloruros.

2 Objetivos

El objetivo principal de este trabajo fin de grado es investigar, analizar y caracterizar el uso de iones de cobre como catalizadores en reacciones tipo Fenton y foto-Fenton en disoluciones altamente salinas.

Para ello habrá que lograr una serie de objetivos parciales que permitirán cumplir con el objetivo principal.

- Estudiar el efecto de la presencia de cloruros en la actividad catalítica del cobre en disolución.
- Encontrar el rango de pH para trabajar en el que se obtienen mejores resultados.
- Estudiar el uso de agua de mar real como matriz de los contaminantes.
- Escalar el proceso suponiendo que las sales de cobre provienen de un agua industrial.
- Realizar el cálculo de los costes del proceso.

Se espera pues un buen comportamiento de estos iones que permita una reacción efectiva y consiga encontrar una salida útil a estos residuos de la industria de los recubrimientos metálicos.

Este proyecto está alineado con varios de los objetivos de desarrollo sostenible publicados por las Naciones Unidas. Estos objetivos son:

- Garantizar la disponibilidad de agua limpia, su gestión sostenible y el saneamiento para todos.
- Promover la industrialización sostenible y fomentar la innovación al intentar encontrar soluciones duraderas para un desafío medioambiental aumentando la eficiencia de los recursos disponibles.
- Y garantizar modalidades de consumo y producción sostenible al reutilizar aguas residuales como fuente de catalizadores.

3 Materiales y Métodos

3.1 Reactivos

3.1.1 Muestra a tratar

Con el fin de estudiar correctamente la acción de los iones como catalizadores, se ha decidido emplear un agua modelo en la que se conocen sus componentes y concentraciones y se pueda mantener constante o modificar algún parámetro que se crea oportuno a lo largo de los experimentos realizados.

Los reactivos usados para la elaboración de estas aguas son Acetaminofén, Cafeína, Amoxicilina y Carbamazepina en una concentración de 50 mg L^{-1} cada uno, esta alta concentración significa una carga fuerte de contaminantes en el agua. El uso de estos contaminantes viene justificado por la necesidad de ampliar los métodos de eliminación siendo todos ellos contaminantes emergentes de distinta naturaleza.

Acetaminofén

Este reactivo con formula química $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$, [Figura 3.2](#), es conocido comúnmente como paracetamol. Se trata de un fármaco ampliamente usado en la medicina para tratar fiebre y dolores moderados. En cantidades controladas no es peligroso para las personas aunque en dosis desmesuradas puede afectar gravemente a la salud. Su presencia en aguas residuales proviene del uso extendido en la población.

Presenta un peso molecular de $151,16 \text{ g mol}^{-1}$, una densidad de $1,263 \text{ g cm}^{-3}$ y un puntos de fusión de 169°C . Su solubilidad en agua de $12,78 \text{ mg mL}^{-1}$ lo hacen de un contaminante óptimo a disolver. El acetaminofén absorbe a una longitud de onda de 208 y 243 nm (Moctezuma y col. [2012](#)).

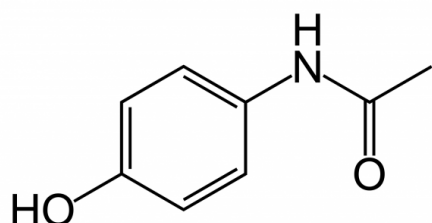


Figura 3.1: Estructura del Acetaminofén



Figura 3.2: Reactivo Acetaminofén proporcionado por SIGMA-ALDRICH

Cafeína

Este reactivo con formula química $C_8H_{10}N_4O_2$, Figura 3.4. Se trata de una sustancia que en los últimos años se ha encontrado muy presente en estaciones de depuración de aguas (EDAR) debido al gran consumo de este componente en la actividad humana moderna. Se trata de un estimulante del sistema nervioso más popular y que además es capaz de actuar como pesticida natural (Ramírez, Rivera y col. 2017).

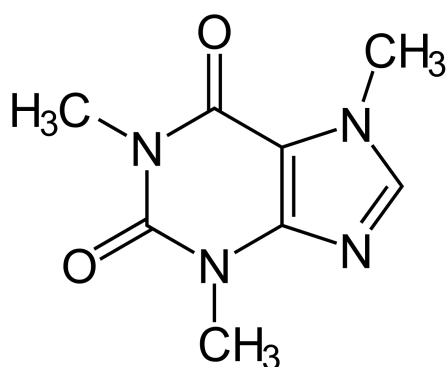


Figura 3.3: Estructura de la Cafeína



Figura 3.4: Reactivo Cafeína proporcionado por SIGMA-ALDRICH

Entre las propiedades de interés se encuentra un peso molecular de $194,19 \text{ g mol}^{-1}$, una densidad de $1,23 \text{ g cm}^{-3}$ y una buena solubilidad en agua. La cafeína absorbe a una longitud de onda de 272 nm (Belay y col. 2008).

Amoxicilina

La Amoxicilina es una molécula con fórmula química $C_{16}H_{19}N_3O_5S$, [Figura 3.5](#). Se trata de un antibiótico derivado de la penicilina que se utiliza para tratar un gran número de infecciones pero está contraindicado por sus numerosos efectos adversos. Por otra parte es uno de los medicamentos más empleados en la veterinaria, por lo que su concentración en efluentes agrícolas y ganaderos es considerable ([Jung y col. 2012](#)).

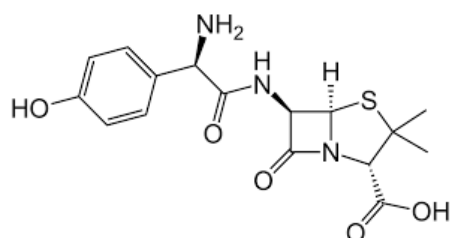


Figura 3.5: Estructura de la Amoxicilina



Figura 3.6: Reactivo Amoxicilina proporcionado por SIGMA-ALDRICH

El peso molecular de esta sustancia es de $365,4 \text{ g mol}^{-1}$. La amoxicilina presenta máxima absorbancia a 205, 231 y 274 nm, ([Gülfen, Canbaz y Özdemir 2020](#)).

Carbamazepina

La carbamazepina es una molécula con fórmula química $C_{15}H_{12}N_2O$, [Figura 3.7](#). Se trata de un fármaco ampliamente usado como anticonvulsivo para problemas de epilepsia severa, también se usa para tratar la neuralgia del trigémino y el trastorno bipolar. En los últimos años ha sido detectada en concentraciones relativamente altas por la propia actividad antropológica y se ha podido estudiar su impacto ambiental, resaltando su daño a ambientes acuáticos ([Bai y col. 2008](#)).

Las propiedades químicas relevantes de este compuesto son el peso molecular de $236,27 \text{ g mol}^{-1}$ y el punto de fusión de esta molécula es de $190,2^\circ\text{C}$. La carbamazepina presenta el pico de máxima absorbancia a una longitud de onda de 284 nm ([Zadbuke y col. 2016](#)).

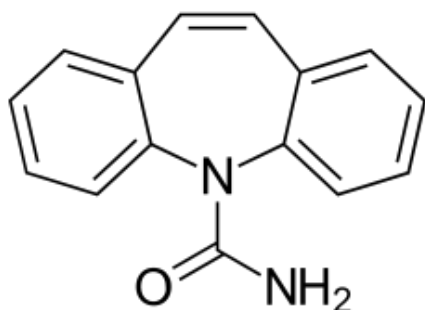


Figura 3.7: Estructura de la Carbamazepina



Figura 3.8: Reactivo Carbamazepina proporcionado por *SIGMA-ALDRICH*

3.1.2 Agentes oxidantes

Para poder llevar a cabo la reacción explicada anteriormente [Sección 1.4](#). Se necesitara de un agente oxidante el cual iniciará la oxidación y formara parte activa del ciclo catalítico. Para el caso de estudio se emplearon dos oxidantes con diversas naturalezas. Uno en estado líquido y ampliamente usado en los procesos tipo Fenton y otro en estado solido. Dichos agentes oxidantes son el peróxido de hidrógeno, H₂O₂, y el peroxodisulfato potásico, K₂S₂O₈.

Peróxido de Hidrógeno

El peróxido de hidrógeno con formula química H₂O₂, [Figura 3.9](#), es un líquido incoloro y con un intenso olor. Se trata de un componente muy inestable por lo que en contacto con el aire se descompone en agua y oxígeno. Esta característica será muy relevante a la hora de trabajar con dicho reactivo.

El peróxido de hidrógeno puro tiene una densidad de 1.47 g/L y un punto de ebullición normal de 150 °C.

En el laboratorio se tenia disponible peróxido de hidrogeno 33 % w/v con una densidad de 1,11 kg L⁻¹. Dicho reactivo está comercializado por *ITW Reagents* [Figura 3.10](#).

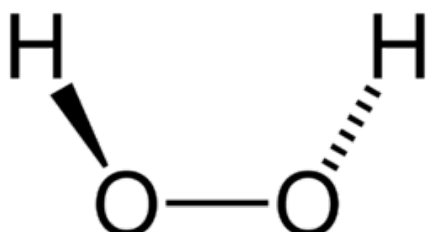


Figura 3.9: Estructura de peróxido de hidrógeno

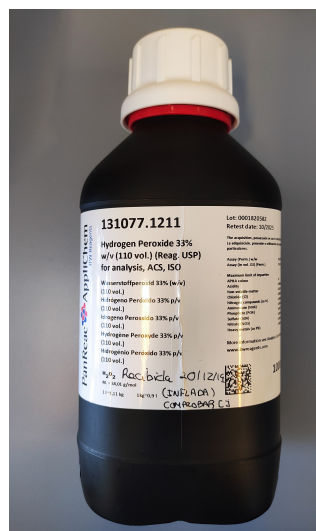


Figura 3.10: Reactivo peróxido de hidrógeno 33% w/v proporcionado por *ITW Reagents*

Peroxodisulfato potásico

El persulfato de potasio de fórmula química $K_2S_2O_8$, [Figura 3.11](#), es un sólido de color blanquecino en forma de polvo grueso. Se usa como oxidante en aunque también puede ser usado como aditivo alimentario.

El peroxodisulfato potásico disponible en el laboratorio, tenía una pureza del 99%. Este compuesto químico presenta una buena solubilidad en agua alcanzando los $52,9 \text{ g L}^{-1}$.

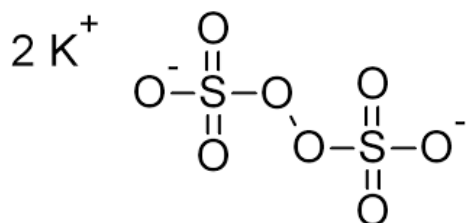


Figura 3.11: Estructura del persulfato potásico

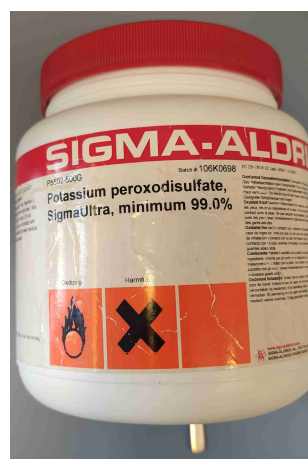


Figura 3.12: Reactivo persulfato de potasio proporcionado por *SIGMA-ALDRICH*

3.1.3 Fuentes de iones de cobre



El aporte controlado de cobre para los experimentos se realizó con sulfato de cobre (II) pentahidratado, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, [Figura 3.13](#). Con una masa molar de $249,68 \text{ g mol}^{-1}$. Se utilizó el reactivo proporcionado por la compañía AppliChem GmbH.

El CuSO_4 es un compuesto químico de gran importancia ya que es usado en gran diversidad de campos. Dicho reactivo se utiliza en la agricultura como fungicida e insecticida, en la ganadería para el tratamiento de animales, en la industria metalúrgica y en la minería (CopperDevelopmentAssociationInc. [2013](#)).



Con el objetivo de poder comparar si la fuente de aportes de cobre era determinante, se utilizó como fuente el cloruro de cobre, CuCl_2 , [Figura 3.14](#). Este compuesto tiene una masa molar de $134,45 \text{ g mol}^{-1}$ y fue proporcionado por PROLABO, con una pureza del 98 %.

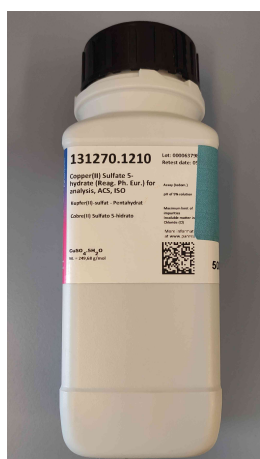


Figura 3.13: CuSO_4 proporcionado por AppliChem GmbH



Figura 3.14: CuCl_2 proporcionado por Prolabo

Aguas de empresa

Las aguas residuales procedentes de los procesos de recubrimientos metálicos, cromados, cobrizados o níquelados, contienen una alta concentración de iones metálicos. Los iones más comunes en las aguas procedentes de esta industria son el cobre, el cromo y el níquel. Pese a su toxicidad, el empleo de estas aguas como catalizadores para procesos oxidativos puede convertirse en una revalorización de los residuos muy considerable.

Se partió de una agua concentrada procedente del evaporador de la empresa de recubrimientos metálicos. Según la información disponible, la disolución era un concentrado que contenía cobre y níquel en concentraciones de 5 g L^{-1} , así como una serie de componentes

desconocidos que se utilizan durante la actividad natural de la empresa a lo largo del proceso.

3.1.4 Otros reactivos utilizados

Regulación del pH

Para regular el pH a lo largo de todos los ensayos se utilizaron disoluciones de hidróxido de sodio y de ácido sulfúrico en concentraciones de 0,1 y 1 M usando en cada caso la más disolución apropiada.

Metanol

EL metanol, CH_3OH , fue el reactivo encargado de detener la reacción Fenton una vez se haya tomado la muestra. El metanol es utilizado con este fin debido a su naturaleza capturadora de radicales capaz de inhibir la reacción y mantener la conversión alcanzada hasta ese momento en el reactor para su posterior análisis.

El metanol utilizado es de grado cromatográfico, [Figura 3.16](#), fue proporcionado por la empresa Panreac y presenta una pureza de 99,9 %.

Reactivos utilizados para el análisis de las muestras

El análisis de las muestras se llevó a cabo en un cromatógrafo líquido de alta resolución, por lo que fueron necesarios eluentes para llevar a cabo el análisis.

El acetonitrilo de grado cromatográfico, [Figura 3.16](#), fue proporcionado por Panreac y presenta una riqueza superior al 99.9%. El otro reactivo utilizado fue el ácido fórmico, [Figura 3.17](#), proporcionado por VWR Chemicals de la serie TECHNICAL con una concentración del 80 % de ácido fórmico.

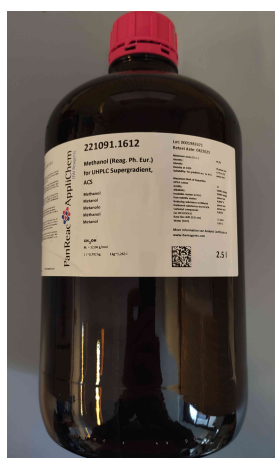


Figura 3.15: CH_3OH proporcionado por Panreac

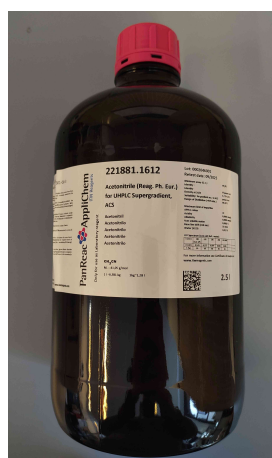


Figura 3.16: Acetonitrilo proporcionado por Panreac



Figura 3.17: Ácido fórmico proporcionado por VWR Chemicals

3.2 Equipos

3.2.1 *Báscula de precisión*

Para la preparación de las muestras utilizadas en los ensayos se ha utilizado una báscula de precisión con un alcance de hasta 0,1 mg. Se trata del modelo 1702 comercializado por *Sartorius GmbH Göttingen*, [Figura 3.18](#).

3.2.2 *Equipo de agua ultra-pura*

Para la simulación del agua contaminada y para la preparación de los eluyentes del HPLC se ha utilizado un equipo de ultra-purificación de agua. El equipo se trata del sistema Advantage A10 Milli-Q, [Figura 3.19](#).

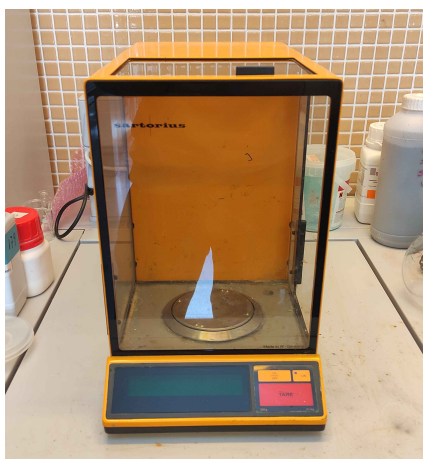


Figura 3.18: Báscula de precisión



Figura 3.19: Equipo purificador de agua Milli-Q

3.2.3 *Medidor de pH*

Con el fin de controlar el pH en los diversos ensayos y poder ver las diferencias en los resultados se ha utilizado un pHmetro modelo pH-Meter BASIC 20⁺ comercializado por *Crison Instruments*, [Figura 3.20](#).

3.2.4 *Analizador TOC*

El analizador TOC (Total Organic Carbon) es un equipo que permite oxidar completamente compuestos orgánicos de manera controlada. Esto permite la determinación de la cantidad total de carbón orgánico presente en las muestras contaminadas, y la posterior determinación del carbón orgánico final en la muestra tratada, determinando así el grado de mineralización conseguido en el ensayo, es decir, la cantidad de carbono orgánico que se ha conseguido oxidar hasta CO₂.

En este caso el analizador se trata del modelo TOC-V_{CSH} de la marca *SHIMADZU*, [Figura 3.21](#).



Figura 3.20: Medidor de pH

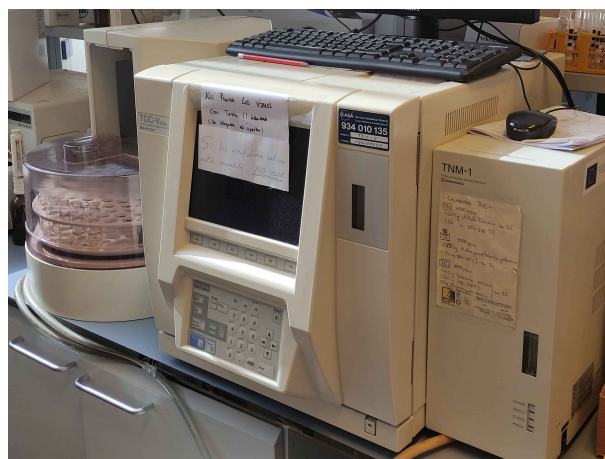


Figura 3.21: Analizador TOC

3.2.5 Espectrofotómetro

El espectrofotómetro se utilizó con el fin de estudiar los espectros de absorción de los distintos compuestos y realizar ensayos para la determinación de complejos. El espectrofotómetro utilizado fue el modelo UH5300 de la marca Hitachi, [Figura 3.22](#).

Este equipo es un instrumento utilizado en la química analítica para la determinación de la absorción de distintos compuestos. El espectrofotómetro está compuesto por una lámpara de destello de xenón capaz de trabajar en longitudes de onda desde 190 hasta 1100nm. Es decir alcanza un espectro de radiación visible, ultra violeta y infrarrojo cercano.



Figura 3.22: Espectrofotómetro

3.2.6 Cromatógrafo Líquido de Alta Resolución

El seguimiento de la degradación de los contaminantes a lo largo de los ensayos fue mediante la Cromatografía Líquida de Alta Resolución, HPLC según sus siglas en inglés (*High-Performance Liquid Chromatography*). El instrumento de análisis utilizado fue el Cromatógrafo Líquido de Alta Resolución, cuyo modelo es el High-Performance Liquid Chromatograph Chromaster de la marca Hitachi, [Figura 3.23](#).

Se trata de un HPLC de fase reversa, es decir, tiene una fase estacionaria no polar y una fase móvil polar, siendo retenidos principalmente los solutos con mayor naturaleza apolar. Es capaz de analizar simultáneamente a dos longitudes de onda, posee un horno para controlar la temperatura de análisis y un autosampler. La bomba instalada en el HPLC es capaz de suministrar un flujo desde 0.001 hasta 9,999 mL/mín.

3.2.7 Simulador solar

Para evaluar el comportamiento del cobre como catalizador en procesos fotoquímicos se hizo uso de un simulador solar. En este caso fue el modelo 81160-1000 de la marca *Oriel Instruments*, [Figura 3.24](#).

La lámpara tiene una potencia de 450W. Y es capaz de producir una radiación similar a la del sol. Evitando radiaciones menores a 300nm mediante un sistema de filtros para no desviarse del posible comportamiento que presentaría ante la radiación solar real.



Figura 3.23: Equipo HPLC



Figura 3.24: Simulador Solar

3.3 Análisis

El análisis de las muestras se llevó a cabo con el uso del HPLC, [Subsección 3.2.6](#). Como eluyentes se emplearon el acetonitrilo y una disolución de ácido fórmico con una concentración de 10 mM.

En cuanto a la configuración del HPLC, el análisis se realizó a una longitud de onda de 225 nm, en la cual se puede observar correctamente la evolución de los diversos contaminantes modelo. La temperatura de la columna se fijó en 35 °C.

En la [Tabla 3.1](#) se pueden observar los diferentes pasos establecidos en el método para el análisis.

Tiempo (min)	% Ácido fórmico 10 mM	% Acetonitrilo	Caudal (L/mín)
0	97	3	1.00
26	0	100	1.00
32	97	3	1.00

Tabla 3.1: Pasos realizados en el método de cromatografía líquida

3.4 Procedimiento experimental

3.4.1 Preparación de la muestra

La preparación del agua modelo se realizará entre cuatro horas y un día antes para asegurar la homogeneidad de la muestra y que todos los contaminantes se hayan disueltos correctamente. Se pesa la cantidad correspondiente de cada contaminante para el volumen de muestra preparado, logrando una concentración de 50 mg mL^{-1} de cada uno. Posteriormente se usará un equipo de ultrasonidos para lograr la disolución de aquellos componentes más lentos. Después se dejará en agitación hasta realizar el experimento.

El cobre que actuará como catalizador se agregará justo antes de iniciar el ensayo. Una vez agregado el cobre, se regulará el pH para posteriormente iniciar la reacción con la adición de peróxido de hidrógeno.

Cálculos Previos

Antes de realizar los ensayos se debe conocer las cantidades necesarias para poder llevarlos a cabo. La cantidad de oxidante a utilizar será la cantidad estequiométrica para el conjunto de contaminantes utilizados en el agua. Esta cantidad fue calculada fijándose en los 1000 mg L^{-1} de H_2O_2 . Los ensayos se realizarán a un volumen de 250 mL.

$$1000 \text{ mg L}^{-1} \cdot 0,25 \text{ L} = 250 \text{ mg H}_2\text{O}_2 \quad (3.1)$$

Tomando de base que el peróxido que se va a utilizar en el laboratorio es de un 33 % y tiene una densidad de $1,11 \text{ kg L}^{-1}$, se puede determinar el volumen en mililitros de peróxido para llevar a cabo la reacción.

$$\frac{250 \text{ mg}}{0,33 \cdot 1110 \text{ mg mL}^{-1}} = 0,683 \text{ mL H}_2\text{O}_2 \quad (3.2)$$

Posteriormente también se realizarán ensayos con otros oxidantes por lo que es interesante conocer la concentración molar de peróxido que se va a utilizar.

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{1 \text{ g L}^{-1}}{34 \text{ g mol}^{-1}} = 0,0294 \text{ M} \quad (3.3)$$

El calculo para los ensayos realizados con $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ se realizó conociendo que la pureza del persulfato de laboratorio es del 99.0 %. Por lo tanto la cantidad a utilizar en cada ensayo es la siguiente:

$$\frac{0,0294 \text{ M} \cdot 0,250 \text{ L} \cdot 270,32 \text{ g L}^{-1}}{0,99} = 2,007 \text{ g K}_2\text{S}_2\text{O}_8 \quad (3.4)$$

La cantidad de sulfato de cobre a utilizar en los ensayos fue calculada de la siguiente manera usando los datos disponibles de los reactivos del laboratorio.

$$\frac{50 \text{ mg Cu}^{2+}/\text{L} \cdot 0,25 \text{ L} \cdot 249,68 \text{ g CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}}{63,55 \text{ g Cu}^{2+}} = 49,174 \text{ mg CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O} \quad (3.5)$$

3.4.2 Ensayo tipo Fenton

Los experimentos se llevaron a cabo en vasos de precipitados de 250 mL de 9,5 cm de alto por 6,5 cm de diámetro. Se introdujeron 250 mL del agua contaminada y 49,174 mg de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ para lograr una concentración de catalizador de 250 mg mL^{-1} . Se ajusto el pH utilizando disoluciones de 0,1 y 1 M de H_2SO_2 y de HCl. Una vez ajustado el pH y con todos los componentes dentro del vaso de precipitados se procede a introducir el agente oxidante a la vez que se activa el cronómetro, ya que en este momento se inicia la reacción. Se deja transcurrir el ensayo en agitación cubierto con una caja que no permita el paso de la luz para evitar posibles alteraciones.

La duración del ensayo fue de 1 hora y se tomaron muestras siguiendo el procedimiento explicado en la [Sección 3.5](#). Uno de los indicadores de que la reacción se esta llevando a cabo es un cambio de color en la disolución. De un color azulado correspondiente al cobre a un color amarillento o marrón tal y como lo describen Salem y El-Maazawi [2000](#).



Figura 3.25: Tiras indicadoras de peróxido de hidrógeno

3.4.3 Ensayo tipo foto-Fenton

Los ensayos tipo foto-Fenton siguen el mismo procedimiento que los mencionados en la [Subsección 3.4.2](#). Como diferencia respecto a los ensayos anteriores, estos se realizan utilizando el simulador solar. El ensayo comenzará con la introducción del agente oxidante y simultáneamente la puesta en marcha de la lámpara. A su vez se pondrá sobre el vaso un recipiente de vidrio con agua destilada que actuará como filtro de la luz emitida por el simulador. El tiempo de experimento se mantuvo en una hora.

3.4.4 Seguimiento del consumo de H_2O_2

El seguimiento de la concentración del peróxido de hidrógeno se realizó mediante tiras colorimétricas, las tiras utilizadas fueron los modelos POIS-012-001 y POIS-001-001 del fabricante Labbox, las cuales tenían unos rangos de 0 a 1000 $mg\ L^{-1}$ y de 0 a 100 $mg\ L^{-1}$ respectivamente, [Figura 5.1](#). Usando estas tiras se pudo conocer la cantidad de peróxido presente a lo largo de los ensayos.

3.5 Toma de muestras

La toma de muestras se realizó en viales analíticos con un volumen de 1,5 mL. Las muestras se tomaron principalmente a los tiempos 0, 15, 30, 45 y 60 minutos. Aunque en algunos experimentos en los que se ha querido conocer mejor la evolución en los instantes iniciales se ha tomado una muestra adicional a los 7.5 minutos.

Para la preparación de los viales se introdujeron 0,5 mL de metanol con el fin de parar la reacción que se lleva a cabo en el reactor debido a su naturaleza de captador de radicales. La toma de muestras se realizará mediante una micro-pipeta automática en la que se tomará 1 mL y se introducirá en los viales. Terminado el experimento y hasta el análisis en el HPLC se conservaron las muestras en el frigorífico para evitar posibles alteraciones en los resultados.

4 Resultados

Tal y como se a expuesto anteriormente, las aguas estudiadas contuvieron una concentración de contaminantes constante a lo largo de todos los ensayos. Los contaminantes usados fueron amoxicilina, carbamacepina, acetaminofén y cafeína a una concentración de 50 mg L^{-1} .

4.1 Experimentos basados en el Cobre como catalizador

4.1.1 Experimentos Fenton usando diferentes oxidantes y pH

En primer lugar, se estudiaron las propiedades catalítica del cobre para la reacción tipo Fenton. De esta manera se consiguió determinar si existía actividad catalítica a diferentes valores de pH, y su vez se estudiaron dos oxidantes diferentes para comparar los resultados. Los ensayos realizados en esta batería se encuentran en la [Tabla 4.1](#).

Tabla 4.1: Experimentos Fenton usando diferentes oxidantes

Ensayo	Cu (mg L^{-1})	Oxidante	C (g/L)	pH
1	50	H_2O_2	1	4
2	50	H_2O_2	1	6
3	50	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	7,95	4

En la [Figura 4.1](#) se puede observar que el mejor desempeño del cobre se obtiene a un valor de pH cercano al neutro, en este caso a pH igual a 6. Por lo que refiere al oxidante utilizado, comparando los resultados a pH igual a 4, se observa que los mejores resultados se obtienen con el uso de H_2O_2 , es por ello que a partir de ahora en el desarrollo de los experimentos realizados para determinar la actividad catalítica del cobre este será el oxidante utilizado empleando siempre la misma concentración, 1 g L^{-1} .

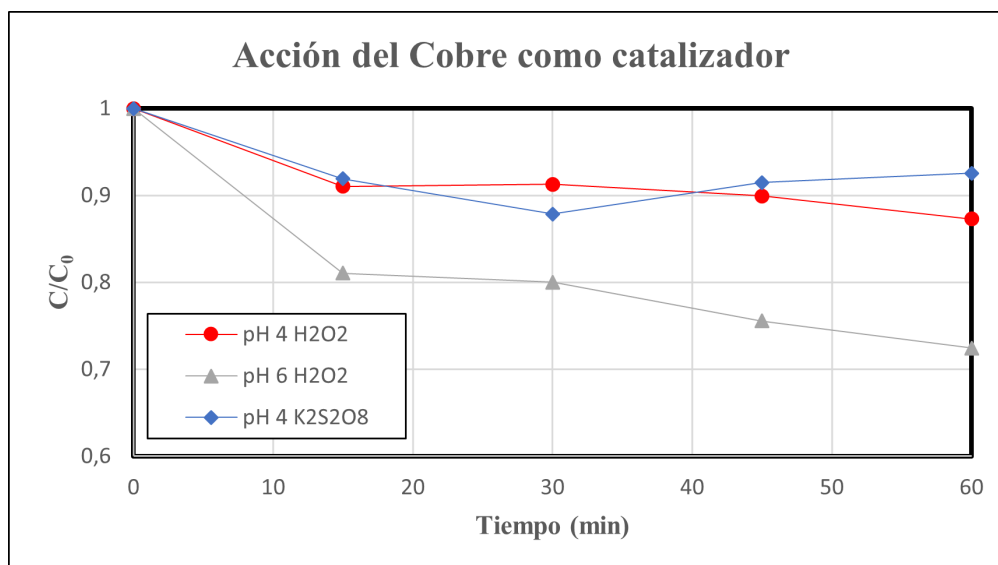


Figura 4.1: Ensayos a diferentes pH y usando distintos oxidantes

4.2 Experimentos Fenton añadiendo NaCl a la disolución

4.2.1 Experimento inicial para los contaminantes estudiados añadiendo sal

Pese a haber obtenido actividad catalítica en los ensayos de la [Subsección 4.1.1](#), los resultados obtenidos a partir de las condiciones iniciales no fueron exitosos, ya que la conversión final era muy baja y no tenía prácticamente interés a nivel industrial. Por lo tanto, había que añadir o modificar algún parámetro en la disolución para mejorar los resultados. Uno de los posibles parámetros a modificar era la presencia de cloruro de sodio en la disolución.

Como bien se ha estudiado en repetidas ocasiones, Lu y col. [2005](#), Bacardit y col. [2007](#), la presencia de NaCl empeora la acción catalítica del hierro en la reacción tanto Fenton como Foto-Fenton. Por consiguiente, el estudio de la presencia de cloruro de sodio en este caso de estudio podía ser interesante ya que podría mejorar considerablemente los resultados obtenidos con otros catalizadores.

Se preparó un ensayo en las mismas condiciones que el ensayo realizado anteriormente, es decir, 50 mg L^{-1} de cobre a pH 6 pero esta vez se añadieron 10 g L^{-1} de sal, siguiendo el modelo estudiado por H. Lee y col. [2018](#). En la [Figura 4.2](#) se puede observar como los resultados mejoran sustancialmente obteniendo cerca de un 50% de conversión pasada la hora de ensayo. La mejora se podría explicar con la formación de un complejo entre los cloruros y el cobre que mejora la actividad catalítica del cobre. Este resultado abría una vía de estudio para determinar el comportamiento catalítico del cobre en aguas con presencia de sal.

Visto el potencial de la disolución de cobre y NaCl, se decide buscar su punto óptimo de trabajo. De este modo se conseguirá establecer las condiciones de operación y su posible aplicación industrial.

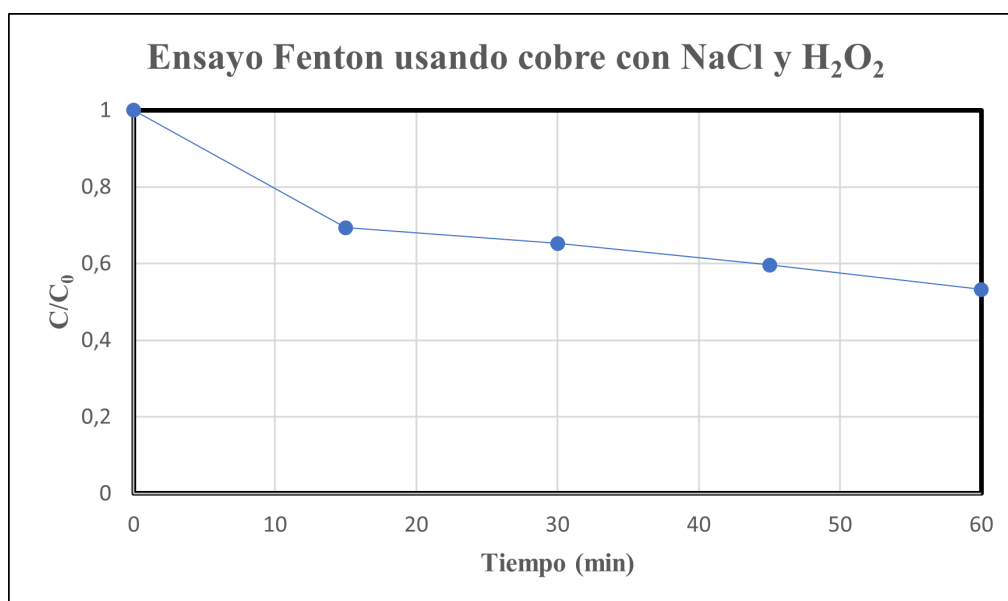


Figura 4.2: Ensayo Fenton añadiendo NaCl al medio

4.2.2 Efecto del pH

El efecto del pH es uno de los más importantes, ya que del el puede depender la precipitación del cobre o la creación de complejos que eviten la correcta acción catalítica, determinando de esta manera la necesidad de posibles pretratamientos en aplicaciones industriales antes de poder llevar a cabo la reacción tipo Fenton. Con el fin de encontrar el pH óptimo, se realiza una batería de ensayos con una concentración de 10 g L^{-1} de NaCl. Los ensayos realizados se muestran en la [Tabla 4.2](#).

Tabla 4.2: Ensayos realizados para obtener el pH óptimo

Ensayo	Cu (mg L^{-1})	Sal (g L^{-1})	pH
1	50	10	5
2	50	10	5,5
3	50	10	6
4	50	10	6,5
5	50	10	7
6	50	10	7,5
6	50	10	8

El valor final de las conversiones una vez transcurrida la hora de ensayo se pueden observar en la [Figura 4.3](#). Esta figura presenta la forma esperada, forma de pico, con un máximo diferenciado que puede considerarse como el pH óptimo. En este caso el valor de ese pH es de 6,5. Analizando la gráfica también se puede observar como la conversión final desciende drásticamente a medida que el pH disminuye, en cambio a pH más básicos, el descenso es más suave. Se puede concluir pues, que el complejo formado por el cobre y la sal se genera a pH cercanos al pH neutro y que disminuye muy considerablemente a pH bajos, empeorando pues la actividad catalítica.

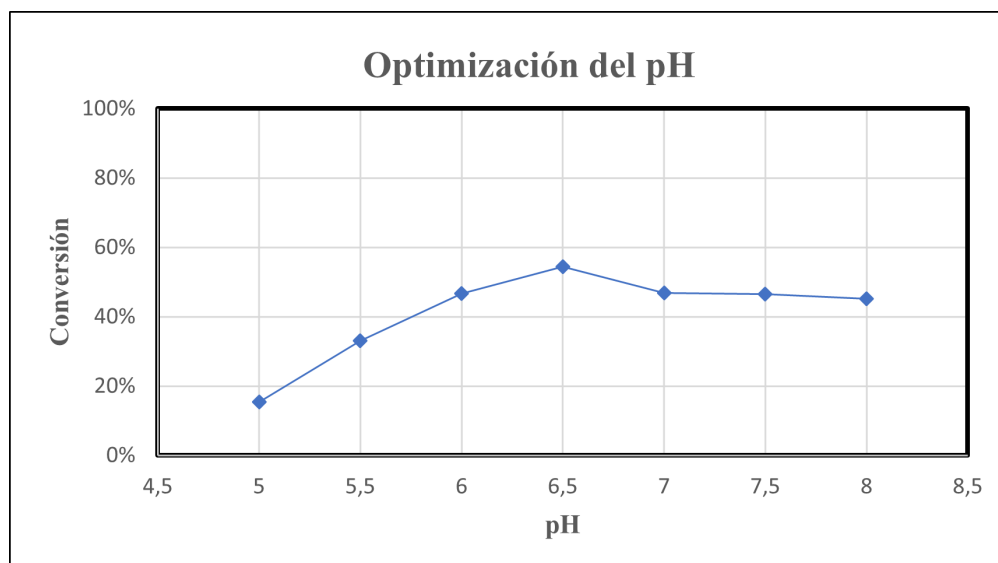


Figura 4.3: Conversiones finales obtenidas en función del pH

4.2.3 Efecto de la concentración de NaCl

Una vez optimizado el pH, se estudió como afectaba la cantidad de sal en disolución a la actividad catalítica y como variaba la conversión final pasados los 60 minutos de reacción. En este caso se prepara una batería de ensayos que abarca desde la ausencia de sal hasta concentraciones correspondientes al agua marina a un pH de 6. Los ensayos realizados se encuentran en la [Tabla 4.3](#).

Tabla 4.3: Ensayos realizados para ver el efecto de la concentración de la sal

Ensayo	Cu (mg L^{-1})	Sal (g L^{-1})
1	50	0
2	50	1
3	50	5
4	50	7,5
5	50	10
6	50	12,5
7	50	15
8	50	36

En la [Figura 4.4](#) se puede observar una clara tendencia ascendente en la conversión a medida que se aumenta la concentración de sal. Los datos que se encuentran fuera de la tendencia pueden haberse dado por las influencias entre las partículas presentes en la disolución o por ligeras perturbaciones a la hora de realizar el experimental.

Cabe destacar el punto correspondiente a 1 g L^{-1} de NaCl, ya que pese a añadir sal, obtenemos peores conversiones que en el sistema, en otras palabras, bajas concentraciones de cloro perturban la acción del cobre.

Observando los ensayos realizados, se puede concluir que el cobre junto a la sal en concentraciones marinas para ensayos tipo Fenton forman un sistema capaz de eliminar cerca del 87 % los contaminantes presentes, abriendo pues todo un mundo de posibilidades a la hora de una posible aplicación industrial en aquellos sectores cuyos efluentes presentan altas concentraciones de sal, como por ejemplo el sector textil.

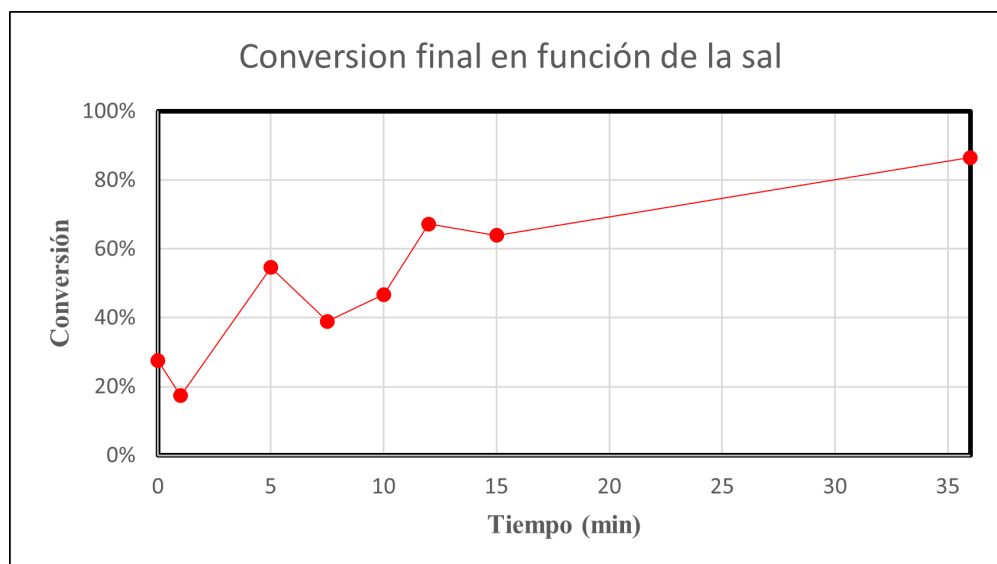


Figura 4.4: Ensayos realizados para ver el efecto de la concentración de NaCl en procesos foto-Fenton

4.2.4 Ensayos variando la cantidad de Cobre

Vistos los resultados obtenidos anteriormente, se decide preparar una batería de ensayos con agua marina en la que se variará la cantidad de iones de cobre para observar si se consiguen obtener como afecta su concentración a la conversión final obtenida. Los ensayos realizados y sus condiciones se encuentran en la [Tabla 4.4](#). Para realizar estos ensayos se utilizó agua procedente de la costa de Alicante cuya concentración en sal es cercana a 36 g L^{-1} .

Tabla 4.4: Ensayos realizados para ver como afecta la cantidad de cobre

Ensayo	Cu (mg L^{-1})	Sal (g L^{-1})	pH
1	5	36	6
2	25	36	6
3	50	36	6
4	100	36	6

En la [Figura 4.5](#) se puede observar como a concentraciones muy bajas del cobre, éste no es capaz de conseguir grandes conversiones, obteniendo una conversión de 20 % transcurrida una hora de ensayo. Por otra parte, los resultados finales con 25 mg L^{-1} son muy similares a los obtenidos con 100 mg L^{-1} , pese a ello cabe destacar que la reacción llevada a cabo para el caso de 100 mg L^{-1} es mucho más rápida, por lo que la semejanza en la conversión final se puede explicar con que se ha agotado el peróxido muy rápidamente en el ensayo

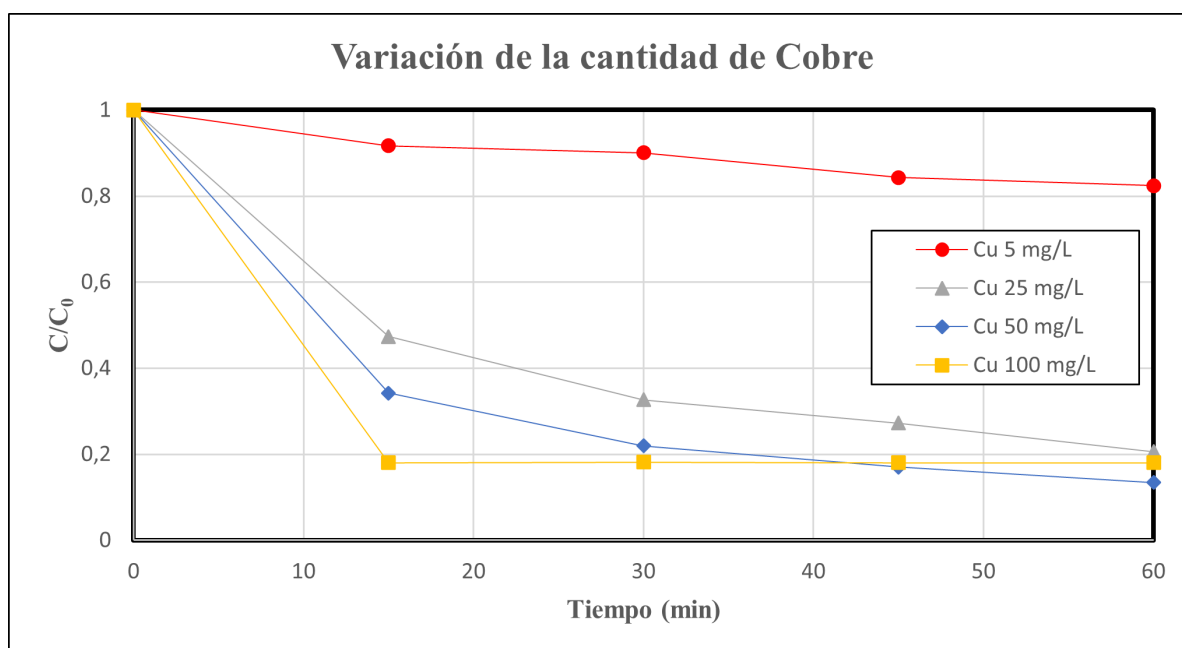


Figura 4.5: Comparativa de los ensayos Fenton con agua de mar variando la cantidad de cobre

con más cantidad de cobre dando lugar a una reacción menos eficiente ya que parte de los radicales formados impactan en otros.

El equilibrio entre la cantidad de cobre y la eficiencia de la reacción se encuentra a una concentración de 50 mg L^{-1} de ion cobre, logrando pues la máxima conversión, cercana al 87 %.

4.2.5 Ensayos variando las cantidades pero manteniendo la proporción cobre-sal

Otra batería de ensayos fue preparada con el objetivo de seguir analizando el sistema formado por el cobre y la sal en bajas concentraciones. Esta vez se mantuvieron las proporciones de sal y cobre pero se redujo su cantidad en un 25 % y en un 50 % respecto al ensayo realizado con 10 g L^{-1} de sal y 50 mg L^{-1} de cobre, los datos de cada ensayo se pueden consultar en la [Tabla 4.5](#). Se pretendía observar si manteniendo las proporciones y disminuyendo las cantidades, el comportamiento en la degradación de los contaminantes se veía alterado.

Tabla 4.5: Ensayos realizados manteniendo las proporciones entre el cobre y la sal

Ensayo	Cu (mg L^{-1})	Sal (g L^{-1})	pH
50 %	25	5	6
75 %	37,5	7,5	6
100 %	50	10	6

Como era de esperar, en la [Figura 4.6](#) se puede ver como todos los ensayos se comportan de manera muy similar. Se puede observar como a mayor cantidad de cobre y sal, mejores

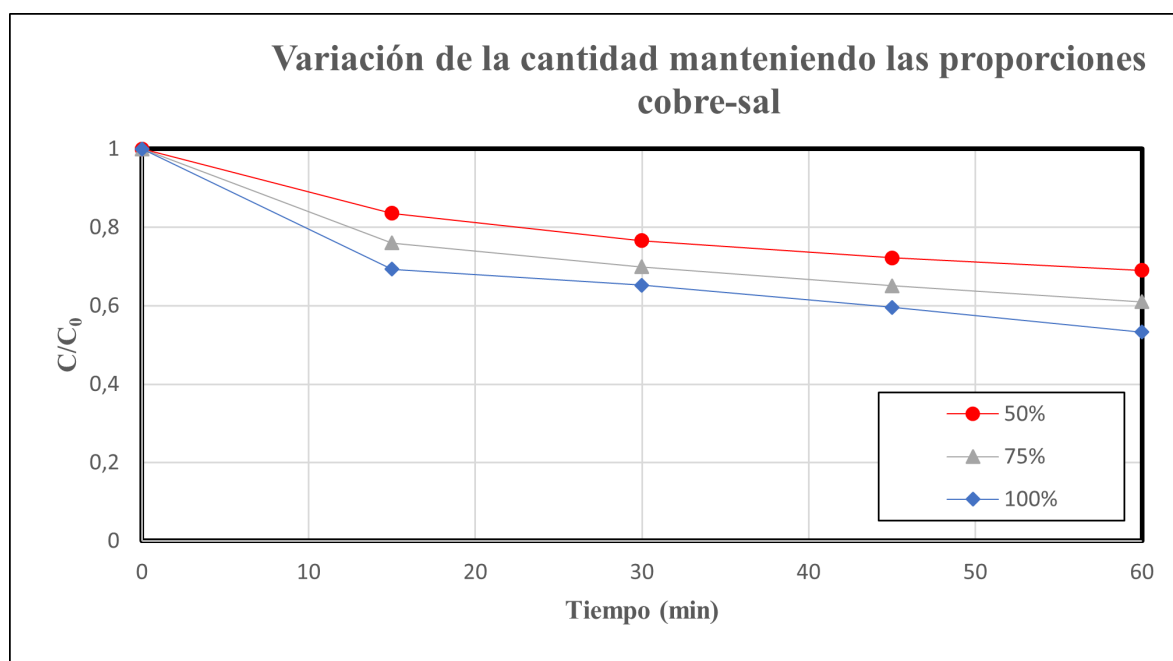


Figura 4.6: Comparativa de ensayos manteniendo la proporción cobre-sal

son los resultados obtenidos. Ninguna de estas cantidades reacciona de manera violenta creando una reacción ineficiente, siguiendo una tendencia lógica. Observando los resultados obtenidos, no se puede deducir el impacto de cada uno de los parámetros sobre la reacción.

4.2.6 Ensayos usando CuCl_2 como fuente de iones de cobre

A lo largo de todos los ensayos anteriores, la fuente de iones de cobre era el sulfato de cobre, en esta batería de ensayos se analizarán los resultados obtenidos empleando como fuente de iones de cobre el cloruro de cobre. El objetivo principal de estos ensayos es determinar si la presencia de iones sulfato en el agua cobra un papel vital en la reacción, a su vez se pretende comprobar si la fuente de cobre se puede sustituir por otras ampliando más aún su posible aplicación a nivel industrial. Los ensayos que se pretenden comparar con este bloque se encuentran en la [Tabla 4.6](#).

Tabla 4.6: Ensayos utilizados para comparar las distintas fuentes de iones de cobre

Fuente de Cu	Cu (mg/L)	Sal (g L^{-1})	pH
CuCl_2	50	0	6
CuCl_2	50	10	6
CuSO_4	50	0	6
CuSO_4	50	10	6

En la [Figura 4.7](#) se puede observar como se han obtenido resultados muy similares usando ambas fuentes de cobre. Se puede concluir que los iones sulfato no toman un papel relevante en la disolución, también se puede determinar que la fuente de iones de cobre no es relevante por lo que en una futura aplicación industrial esto no será un problema.

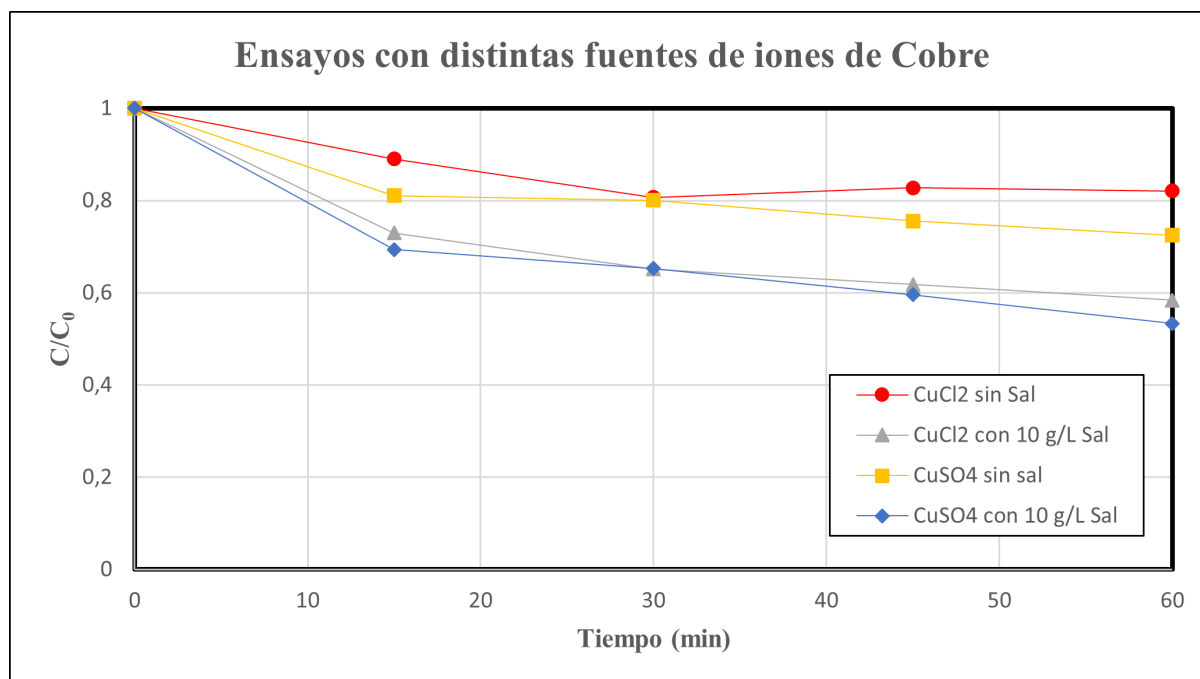


Figura 4.7: Comparativa entre las distintas fuentes de iones de cobre con sal y sin sal

4.2.7 Ensayo con doble adición de peróxido

Vistos los consumos de peróxido obtenidos a lo largo de los experimentos, se decidió hacer un experimento en el que se realizó una segunda adición de peróxido a los treinta minutos ya que en este punto la concentración de peróxido solía encontrarse en torno a los 200 mg L^{-1} respecto a los 1000 mg L^{-1} iniciales. La adición realizada fue de la mitad de la adición inicial de peróxido. Como se puede observar en la [Figura 4.8](#), al inicio se comportan de una manera muy similar encontrando solo pequeñas desviaciones justificadas con el posible error experimental. A los treinta minutos en la segunda adición se observa un pequeño cambio de pendiente y una pequeña mejora poco destacable, esto puede ser debido a que en este punto aun no se había consumido todo el peróxido y la reacción seguía su curso. Alcanzada la hora se observa una ligera mejora en la degradación final para el caso en el que ha habido una doble adición de peróxido.

4.2.8 Análisis del pH en aguas salinas

Una vez se ha visto que los resultados con agua marina son sustancialmente mejores que los otros, se decide analizar el rango de pH en el que esta reacción mantiene buenos resultados. Partiendo del análisis realizado en [Subsección 4.2.2](#), el pH óptimo se encontrará cercano a pH 6,5 aunque puede haberse desplazado por la presencia de cloruros. Los ensayos preparados para este bloque se encuentran en la [Tabla 4.7](#). Cabe destacar que el punto de pH 6,68 fue elegido debido a que es el correspondiente al pH libre de la reacción tratada con agua marina una vez se habían añadido los iones de cobre.

En la [Figura 4.9](#), se puede observar como el pH óptimo se sigue encontrando entre 6 y 6,68, siendo la conversión obtenida a pH 6,68 es ligeramente superior. La principal ventaja del

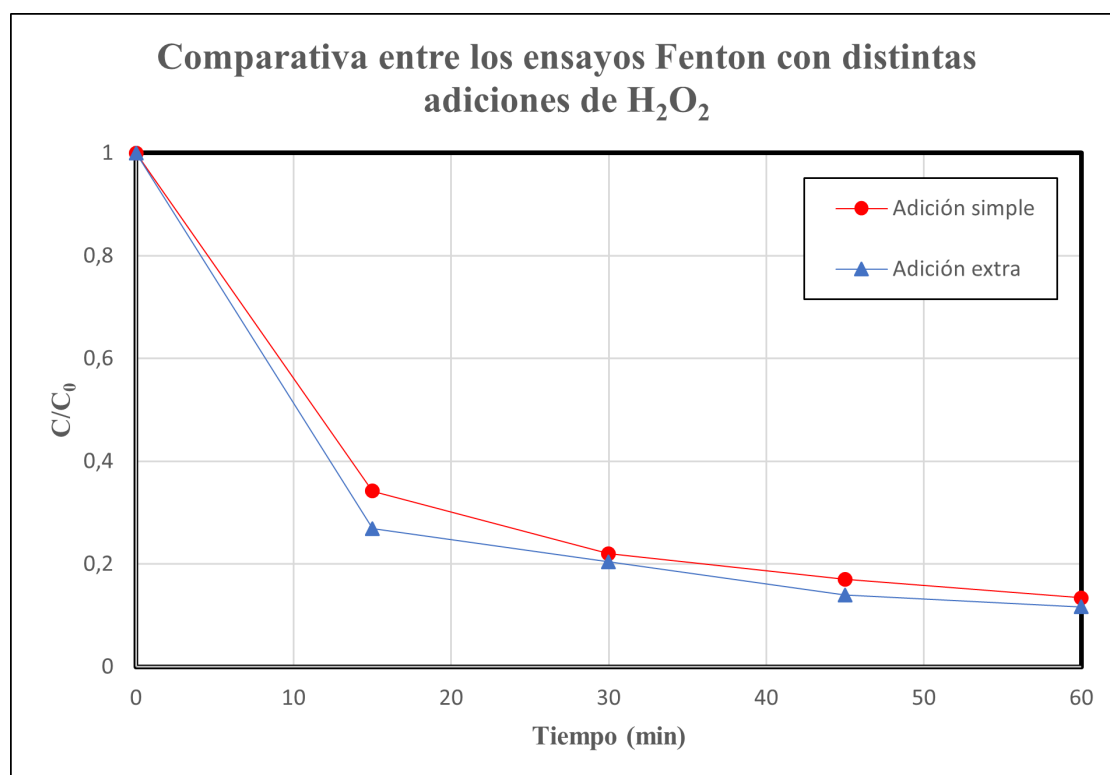


Figura 4.8: Comparativa entre el ensayo simple y el ensayo Fenton con una adición extra de peróxido

Tabla 4.7: Ensayos realizados para obtener el rango de pH óptimo en condiciones salinas

Ensayo	Cu (mg/L)	Sal (g L ⁻¹)	pH
1	50	36	5,5
2	50	36	6
3	50	36	6,68
4	50	36	7

pH 6,68 es que es a pH libre, es decir, es el pH que muestra la disolución una agregados todos los elementos, sin tener que agregar ningún tipo de ácido o base para regularlo. Pese a no haber obtenido un máximo diferenciable como suelen acostumbrar las gráficas correspondientes al efecto del pH, se ha conseguido determinar un rango de trabajo para el cual los resultados obtenidos son aptos para una aplicación industrial. También se ha conseguido observar como la presencia de cloruros no modifica en gran medida el pH óptimo, ya que este sigue encontrándose entre 6 y 6,68.

4.3 Ensayos tipo foto-Fenton

La posible actividad foto-catalítica del cobre tenía que ser estudiada, ya que de esto dependería su posible aplicación en procesos de tipo Foto-Fenton.

En un primer lugar había que determinar si el complejo formado entre el cobre y la sal tenía actividad fotocatalítica, para ello se realizó un primer ensayo con agua de mar. En la Figura 4.10 se puede observar la comparación entre el ensayo Fenton y el foto-Fenton a pH

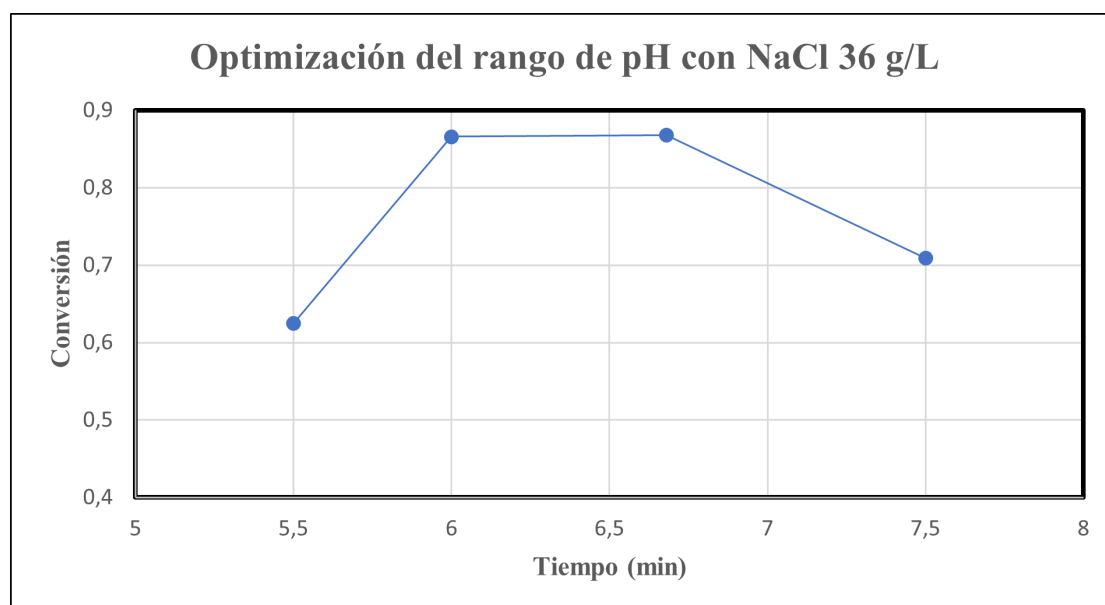


Figura 4.9: Optimización del rango de pH para ensayos con agua marina

6, los resultados obtenidos para el caso del ensayo foto-Fenton sustancialmente mejores, obteniendo mayor conversión y mayor velocidad a lo largo del ensayo. Para complementar la información y poder determinar si realmente presentaba actividad fotocatalítica se realizaron dos ensayos adicionales. En uno de ellos solo se añadió cobre sin añadir oxidante, y en el otro se añadió solo oxidante. Los resultados obtenidos en el primer caso determinaban una nula conversión, en el segundo caso se obtenía una ligera conversión de un 2% debido posiblemente a la fotodegradación de los contaminantes o a la creación de algunos radicales. Observando los resultados obtenidos se puede concluir que el complejo cobre-cloro si que tiene una ligera actividad catalítica.

Puestos que el complejo estudiado presenta actividad catalítica, se decide estudiar como la cantidad de sal y el pH afectan a los resultados obtenidos para el ensayo foto-Fenton.

4.3.1 Ensayos variando la cantidad de sal

Una vez observada la actividad fotocatalítica, se decide variar la cantidad de sal presente en disolución para ver como afecta a la conversión total obtenida. La batería de ensayos analizada en este punto se puede consultar en la [Tabla 4.8](#).

Tabla 4.8: Ensayos realizados para ver el efecto de la concentración de NaCl en procesos foto-Fenton

Ensayo	Cu (mg L^{-1})	Sal (g L^{-1})	pH
1	50	10	6
2	50	15	6
3	50	36	6

En la [Figura 4.11](#) se puede observar la misma tendencia que en ensayos anteriores, a mayor cantidad de sal mayor es la velocidad de la reacción y mayor es la conversión final. En este

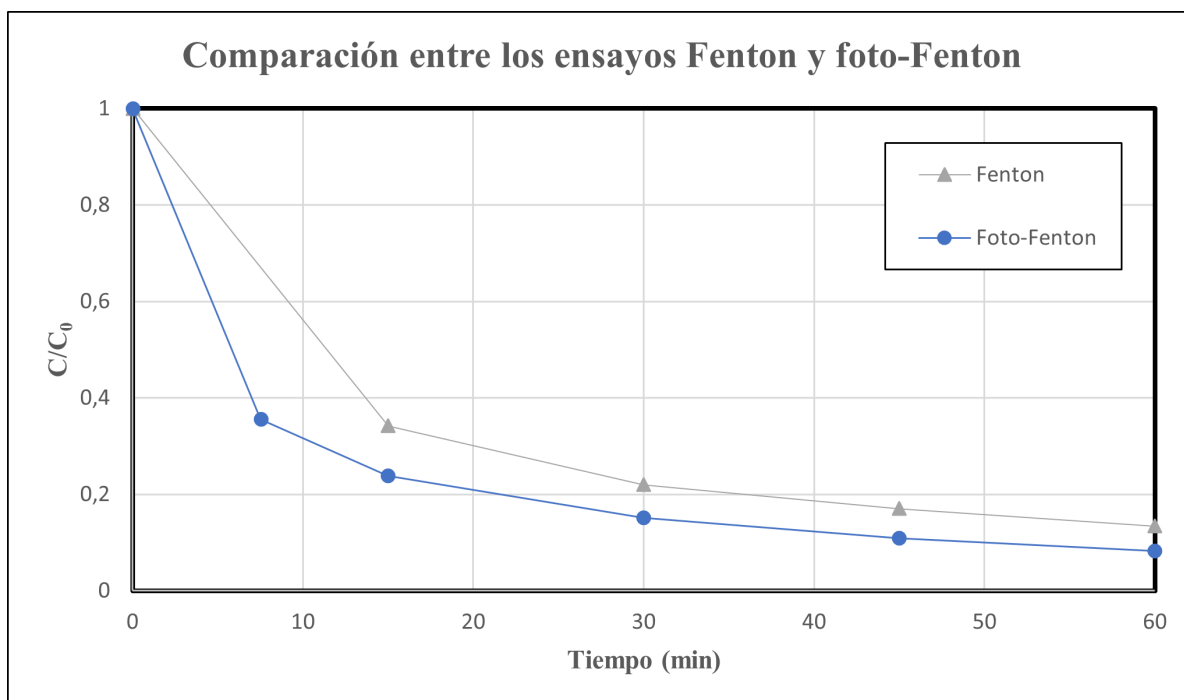


Figura 4.10: Comparativa entre el ensayo Fenton y foto-Fenton

caso, el resultado obtenido en el ensayo con 15 g L^{-1} de sal es comparable al ensayo con agua marina, distanciándose estos dos considerablemente de los resultados con el ensayo del agua con 10 g L^{-1} de sal.

Como conclusión de este bloque, observamos como todos los resultados obtenidos presentan una ligera mejora respecto a los ensayos sin la acción de la luz. También se observa como ya no se requieren tan altas concentraciones de NaCl para obtener buenos resultados, ya que en valores de 15 g L^{-1} ya se pueden obtener conversiones cercanas al 85%.

4.3.2 Ensayos a distintos pH

En esta batería de ensayos se estudió la reacción foto-Fenton a los dos pH extremos de la zona óptima obtenida en las aguas con alta salinidad, pH igual a 6 y 6.68. El objetivo de estos ensayos es poder comparar los resultados obtenidos con su equivalente en un proceso Fenton.

En la [Figura 4.12](#) se puede observar que la reacción más rápida en unos primeros instantes ha sido el foto-Fenton a pH 6.68, pese a ello, no ha sido la que mayor conversión ha presentado debido a que mayor velocidad conduce a mayor ineficiencia. Por su parte, los mejores resultados han sido obtenidos con el ensayo en foto-Fenton a pH 6, el cual a presentado un comportamiento similar al ensayo Fenton con pH 6.68 pero obteniendo una mayor conversión final. Los valores de las conversiones finales obtenidas después de una hora de ensayo se pueden ver en la [Tabla 4.9](#). Observando tanto la gráfica como la tabla, se puede concluir que los ensayos a mayor pH presentan mayor velocidad que sus homólogos a pH menor pero a su vez son menos eficientes.

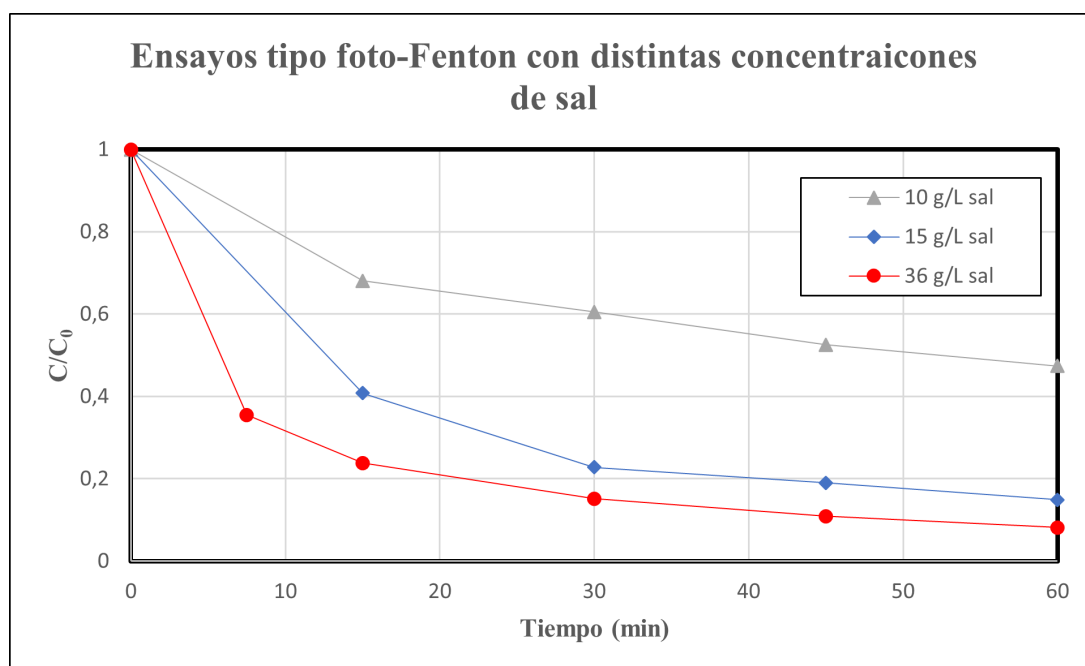


Figura 4.11: Ensayos tipo Foto-Fenton variando la cantidad de sal

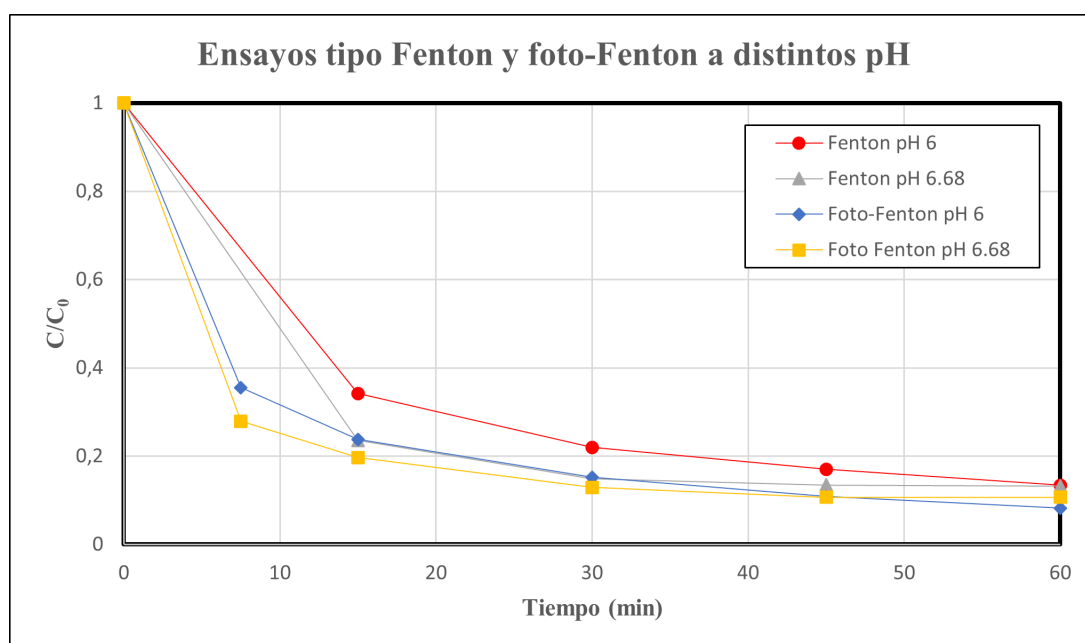


Figura 4.12: Comparativa de ensayos Fenton y foto-Fenton en aguas salinas

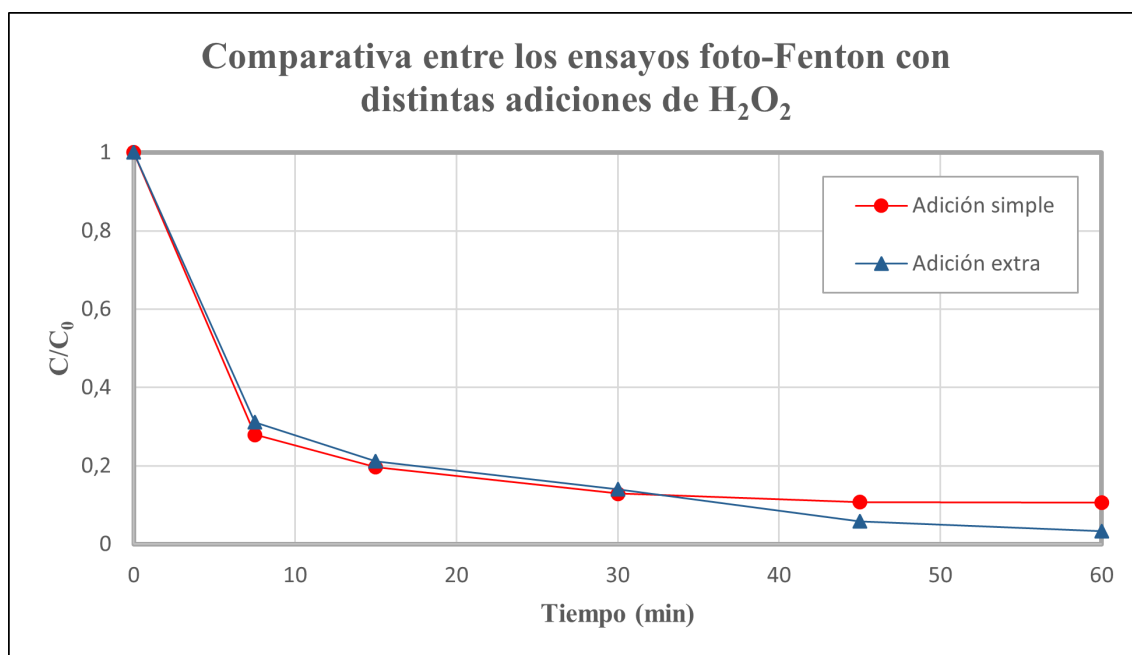
4.3.3 Ensayo con doble adición de peróxido

Finalmente, se observó en los ensayos anteriores que se agotaba el peróxido al final de la reacción, por lo que se decidió intentar reactivarla con una adición extra de peróxido de 0,380 mL, es decir, la mitad de la adición inicial.

La adición extra realizada a los 30 minutos del inicio del experimento consiguió provocar un aumento en la velocidad y en la conversión final. En la Figura 4.13 se puede ver como la conversión final alcanza el 97%. En contraposición se puede ver la curva característica

Tabla 4.9: Conversiones finales obtenidas con los diferentes ensayos

Ensayo	Conversión
pH 6 Fenton	86,6 %
pH 6 Foto-Fenton	91,8 %
pH 6,68 Fenton	86,8 %
pH 6,68 Foto-Fenton	89,3 %

**Figura 4.13:** Comparativa entre el ensayo simple y el ensayo foto-Fenton con una adición extra de peróxido

para la reacción sin la adición extra de peróxido, observando esta curva se puede justificar el tiempo de adición de esta segunda dosis ya que a partir del minuto 30, apenas existe cambio en la conversión.

4.4 Experimentos con aguas simuladas de composición conocida equivalentes a las aguas de empresa

Vistos los buenos resultados obtenidos con el cobre, se abrió la posibilidad de reutilizar aguas residuales procedentes de una industria de recubrimientos metálicos las cuales contenían iones de cobre y de níquel, a parte, también contenían otros compuestos presentes en la actividad común de la empresa por lo que antes de utilizar esta agua, se estudió el sistema formado por cobre y níquel añadidos a partir de reactivos conocidos.

En un primer lugar se realizaron dos experimentos a pH 4 y 6, con una concentración de Cu y Ni de 50 mg L⁻¹ cada uno. El objetivo principal era observar como se comportaba el sistema formado por estos dos iones.

Los resultados obtenidos de estos ensayos se pueden observar en la [Figura 4.14](#). Analizando la gráfica se puede observar el mismo fenómeno observado en la [Subsección 4.1.1](#), se

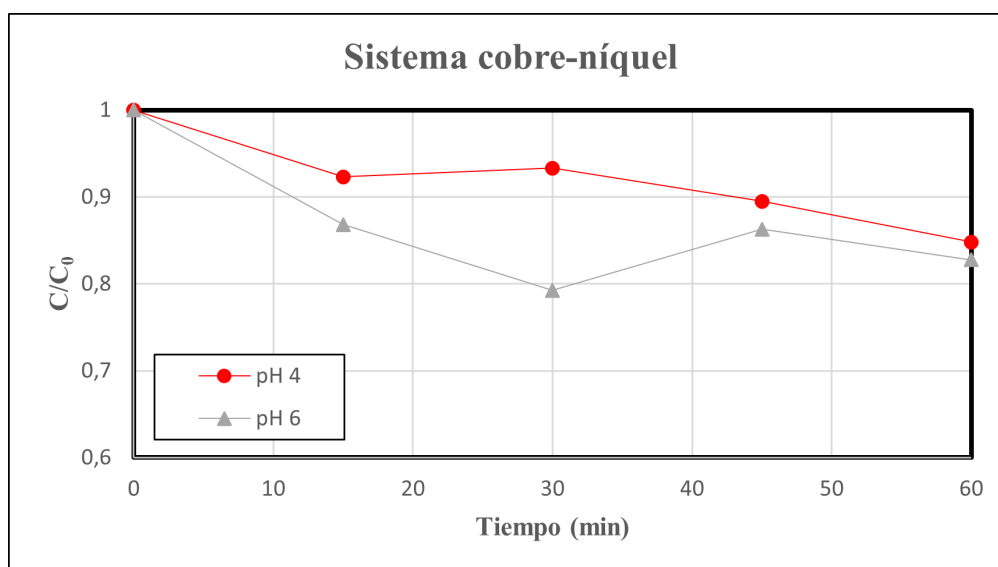


Figura 4.14: Ensayos a diferentes pH usando el agua simulada con cobre y níquel

obtenían mejores resultados trabajando a pH más básico. Por lo que se refiere al comportamiento del sistema, aparentemente éste no se ve afectado por la presencia de níquel. Al igual que se obtuvo anteriormente, estos resultados carecían de interés industrial.

4.4.1 Experimentos con Níquel actuando de catalizador

La actividad del cobre ya había sido probada por lo que faltaba estudiar la actividad del níquel como catalizador y su aportación al sistema. Para ello se prepararon un conjunto de ensayos, [Tabla 4.10](#), cuyo objetivo principal era determinar la posible existencia de actividad catalítica por parte del níquel.

Tabla 4.10: Experimentos Fenton usando diferentes oxidantes

Ensayo	Ni (mg L^{-1})	Oxidante	C (g L^{-1})	pH
1	50	H ₂ O ₂	1	4
2	50	H ₂ O ₂	1	6
3	50	K ₂ S ₂ O ₈	7,95	4

Los resultados observados en la [Figura 4.15](#), pueden verse ligeramente alterados por el error que se produce en el instrumento de medida cuando la variación es ínfima. Pese a ello, si que parece tener cierta actividad para un pH igual a 6 y el uso de H₂O₂ como agente oxidante.

Los datos resultantes del ensayo empleando solamente níquel como catalizador, son concluyentes para las condiciones dadas. La actividad catalítica de este ion para la reacción Fenton es muy limitada.

El níquel no había mostrado resultados satisfactorios, por lo que se optó por realizar la mejora hecha anteriormente para el caso de solo cobre, es decir, añadir sal al sistema.

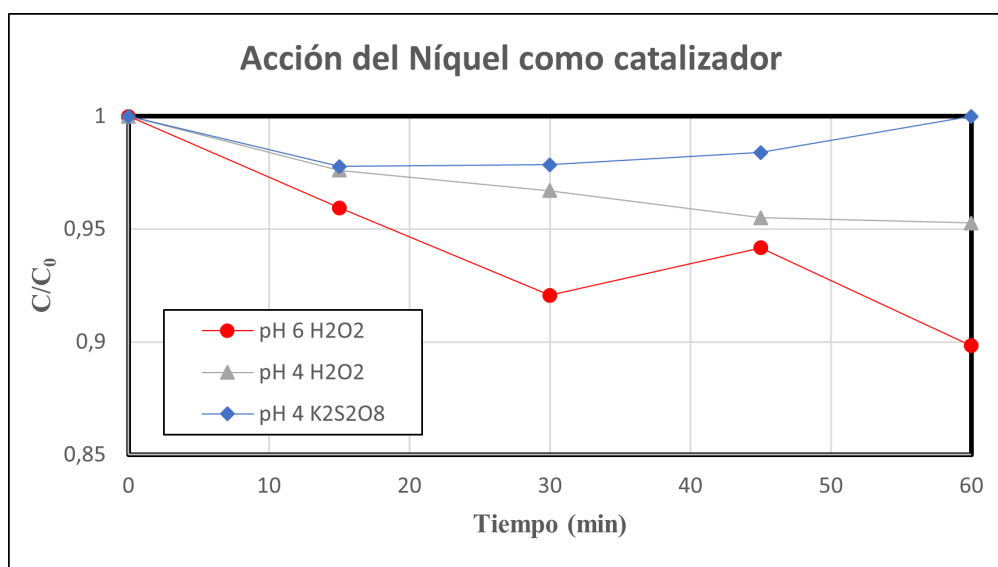


Figura 4.15: Ensayos a diferentes pH usando el agua simulada con solo Ni

El estudio de la adición del cloruro de sodio se realizó en las mismas condiciones que se habían estudiado anteriormente para el cobre, por lo que se añadieron 10 g L^{-1} de sal. Los resultados obtenidos en este ensayo fueron la inhibición total de la actividad catalítica del níquel.

4.4.2 Conclusiones

Después de haber realizado numerosos ensayos con el agua simulada cuya composición era totalmente conocida, no se han conseguido observar resultados satisfactorios para poder aplicarlos a escala industrial.

También se ha podido observar como la gran parte de la acción catalítica es aportada por el cobre, siendo la actividad del níquel muy baja. Si se comparan los resultados obtenidos del sistema cobre-níquel con los obtenidos empleando solo cobre, se observa como se consiguen mayores conversiones empleando solo Cu como catalizador (27%), que empleando el sistema cobre-níquel (18%), por lo que se puede deducir que el níquel estorba la acción catalítica del cobre.

4.5 Experimentos con aguas reales de empresa como fuente de iones de cobre

Con todos los estudios previos se decidió probar las aguas de empresa como fuente de iones de cobre. Al igual que en los casos anteriores se plantearon diversos ensayos variando las condiciones para poder estudiar la actividad catalítica del cobre.

Para realizar estos ensayos se partió de el agua procedente de la industria de recubrimientos metálicos explicada en la [Subsubsección 3.1.3](#) donde la concentración en iones de la

disolución era de 5 g L^{-1} . Los experimentos realizados con estas aguas se realizaron a una concentración de 50 mg L^{-1} de cada uno de los iones.

En una primera instancia se intentó comprobar si estas aguas eran válidas para actuar como catalizadores, por lo que se realizaron ensayos tipo Fenton a diferentes pH, [Tabla 4.11](#).

Tabla 4.11: Ensayos realizados con aguas de empresa a diferentes pH

Ensayo	Cu (mg L^{-1})	Ni (mg L^{-1})	Oxidante	C (g L^{-1})	pH
1	50	50	H_2O_2	1	2
2	50	50	H_2O_2	1	4
3	50	50	H_2O_2	1	6

Como bien se puede observar en la [Figura 4.16](#), los resultados obtenidos no fueron satisfactorios, ya que en el mejor de los casos, pH 4, la relación final entre la concentración de contaminantes y la concentración inicial es de 0,87, conversiones muy bajas para poder aplicar estos procesos a nivel industrial. A diferencia de los casos anteriores, el mejor pH es más ácido, este desplazamiento puede ser debido por la presencia de complejantes y compuestos desconocidos en el agua de empresa.

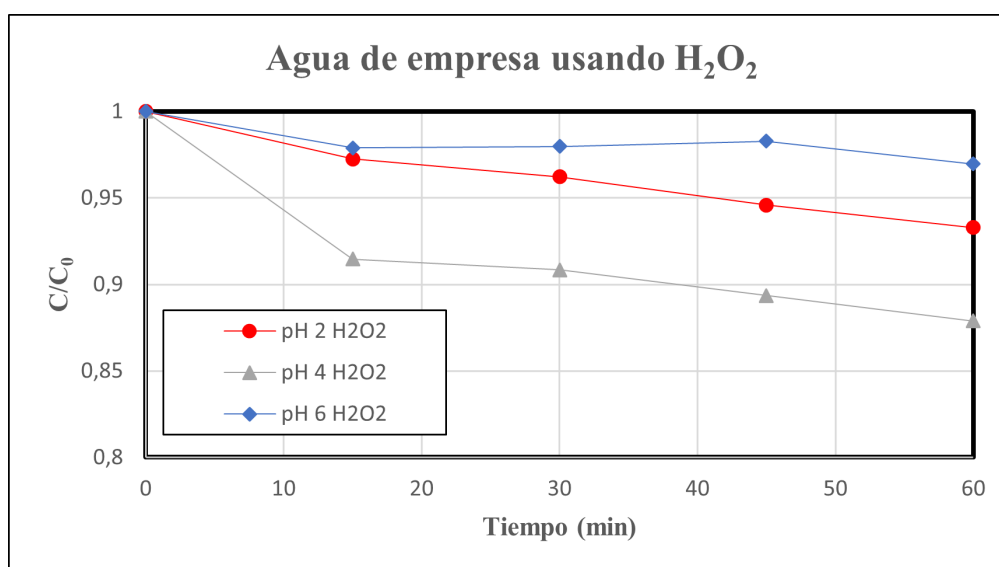


Figura 4.16: Ensayos a diferentes pH usando el agua de empresa junto a H_2O_2

Vistos los bajos resultados se decidió usar otro oxidante como en casos anteriores. En este caso un oxidante sólido. El oxidante elegido fue persulfato de potasio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) con la misma concentración molar que el H_2O_2 usado en los ensayos anteriores. Los ensayos realizados se muestran en la [Tabla 4.12](#)

Tabla 4.12: Ensayos realizados con aguas de empresa a diferentes pH usando $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Ensayo	Cu (mg L^{-1})	Ni (mg L^{-1})	Oxidante	C (g L^{-1})	pH
1	50	50	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	7,95	2
2	50	50	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	7,95	4
3	50	50	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	7,95	6

Los resultados obtenidos a partir de estos ensayos se pueden observar en la [Figura 4.17](#). Al igual que en el caso anterior no se obtienen grandes resultados, pese a que se puede destacar una mejora sustancial de la reacción a pH 2.

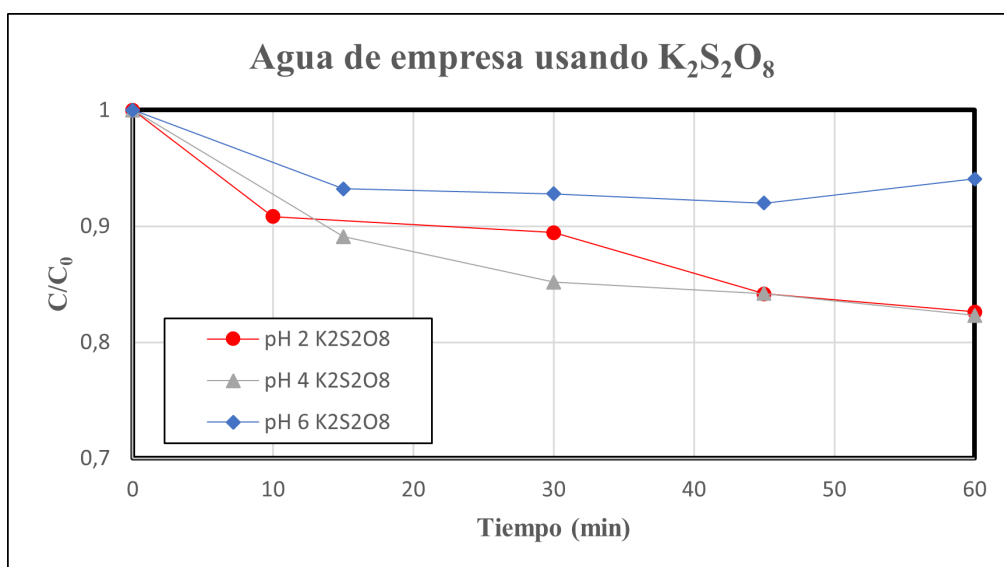


Figura 4.17: Ensayos a diferentes pH usando el agua de empresa junto a $K_2S_2O_8$

Observando ambas figuras y pese que los resultados no han sido muy satisfactorios, el persulfato de potasio presenta mejores resultados para el agua de empresa que el peróxido de hidrógeno.

Antes de descartar por completo la utilidad de las aguas de empresa en estas condiciones, se hicieron dos experimento aumentando en un orden de magnitud la concentración de iones, es decir, la concentración tanto de cobre como de níquel se aumento hasta los 500 mg L^{-1} . Pese a haber aumentado la cantidad de catalizador hasta unos niveles desmesurados, los resultados obtenidos no son muy diferentes a los anteriores, dichos resultados se pueden observar en la [Figura 4.18](#).

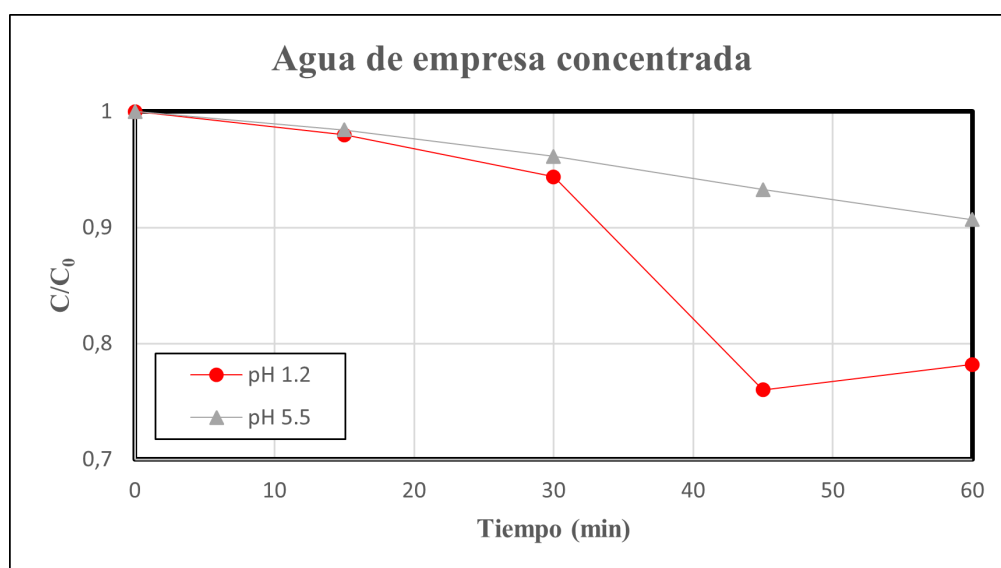


Figura 4.18: Ensayos a diferentes pH usando el agua de empresa concentrada junto a H_2O_2

Al no conocer la composición exacta del agua de empresa, no se pueden hacer hipótesis claras del motivo por el cual los iones no son capaces de desarrollar su actividad catalítica correctamente. Lo más probable es que se forme un complejo que retenga tanto el cobre como el níquel y que evite pues su acción. Vistos los resultados obtenidos con el pH podemos deducir que la presencia de dicho complejo aumenta junto al pH, lo que explicaría las bajas conversiones a pH 6.

4.6 Experimentos con aguas reales de empresa añadiendo sal a la disolución

Una vez se ha estudiado el comportamiento de las aguas de empresa en condiciones no salinas, se decidió seguir los pasos realizados anteriormente y estudiar su comportamiento cuando se lo añadía NaCl al medio, ya que como se ha observado en el estudio del cobre como catalizador, éste aumentaba considerablemente la acción catalítica produciendo muy buenos resultados.

4.6.1 Ensayos con aguas reales de empresa añadiendo sal a la disolución

En este primer ensayo en el que se añadió sal, el objetivo era observar como se comportaba el sistema y poder determinar si ésta también era capaz de mejorar los resultados para esta fuente de iones de cobre, comparando el resultado obtenido con el resultado del ensayo en el que no se añadió sal. El NaCl fue añadido en una concentración de 10 g L^{-1} .

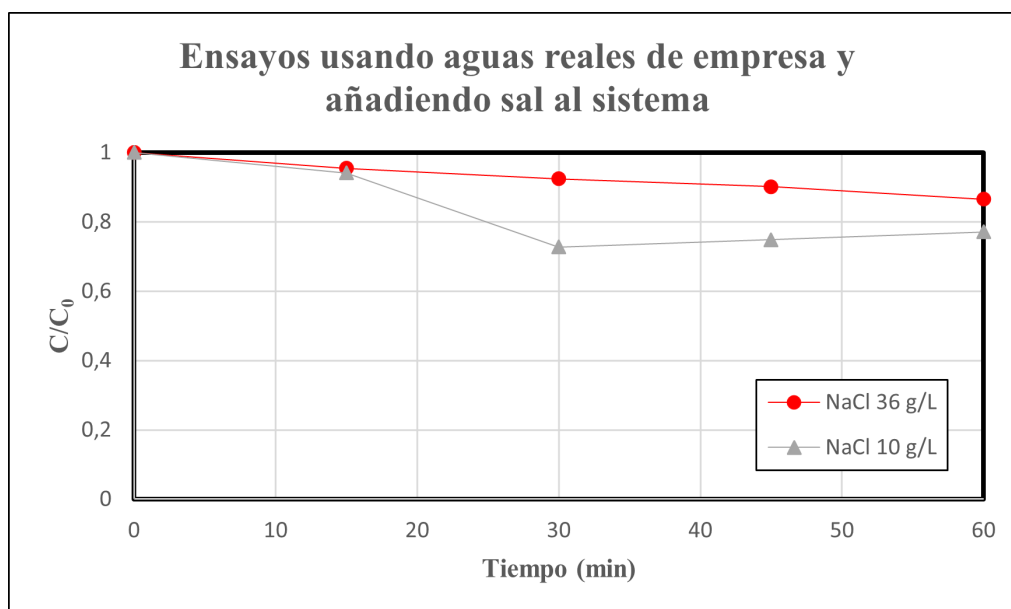


Figura 4.19: Comparativa entre el agua de industria, el agua de industria añadiendo sal

En la Figura 4.19 se puede ver como los resultados mejoran ligeramente pero sin llegar a obtener grandes resultados. Esto al igual que antes, puede ser debido principalmente a la cantidad de sustancias desconocidas que se encuentran presentes en el agua de empresa que son capaces de interferir en la reacción Fenton.

4.6.2 Ensayos con aguas reales de empresa en condiciones marinas

Finalmente, visto que los resultados obtenidos con la adición de sal mejoraban ligeramente, se decidió utilizar agua con concentraciones de NaCl a niveles marinos. El objetivo de esta prueba era descartar definitivamente la utilidad de estas aguas como fuentes de iones de cobre para este tipo de procesos. Cabe destacar que solo se descartaría la muestra de agua disponible en el laboratorio, ya que si se obtuviesen las aguas desde otro punto del proceso o se conociese con totalidad la composición de las mismas, estas podrían ser fuentes válidas de iones de cobre.

Las condiciones de este ensayo se pueden consultar en la [Tabla 4.13](#). Los resultados obtenidos en este ensayo se compararán con los resultados obtenidos para el caso de 10 g L^{-1} .

Tabla 4.13: Ensayo realizado con agua de empresa en presencia de sal en concentraciones marinas

Cu (mg L^{-1})	Ni (mg L^{-1})	Sal (g L^{-1})	Oxidante	C (g L^{-1})	pH
50	50	0	H_2O_2	1	6

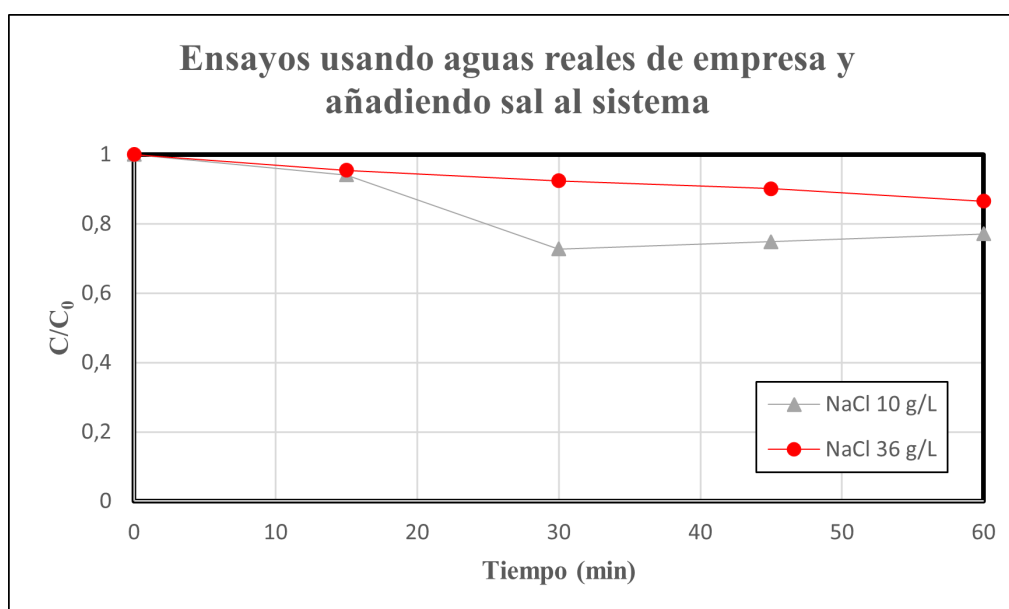


Figura 4.20: Comparativa usando agua de industria con distintas concentraciones de sal

Los resultados obtenidos se pueden observar en la [Figura 4.20](#), en este caso pese a incrementar la concentración de NaCl no se consigue obtener mejoras, siendo la conversión final obtenida muy limitada y presentando pues poco interés industrial. Para poder utilizar este tipo de aguas como fuente de iones en futuros procesos, éstas se deberían de obtener de etapas anteriores al mezclado en el evaporador con todo el resto de compuestos utilizados a lo largo de la actividad de los recubrimientos metálicos, no obstante, son necesarias futuras investigaciones para poder asegurar que el uso de las aguas obtenidas en etapas anteriores son fuentes válidas de iones de cobre.

4.7 Ensayo Job Plot

El ensayo Job Plot también es conocido como el método de las variación continua, este es un método común en la química analítica. Dicho ensayo tiene como objetivo determinar la estequiometría entre dos sustancias al formar un complejo. Consiste en el análisis de la absorbancia de mezclas con distinta relación molar entre los componentes.

En este caso se realizaron dos ensayos tipo Job Plot para la determinación de los complejos formados entre el cobre y los cloruros. Los ensayos se realizaron a diferentes pH para ver las diferencias entre el comportamiento de las especies formadas.

En primer lugar se realizó a pH 6 obteniendo el espectro de absorción visible en la [Figura 4.21](#).

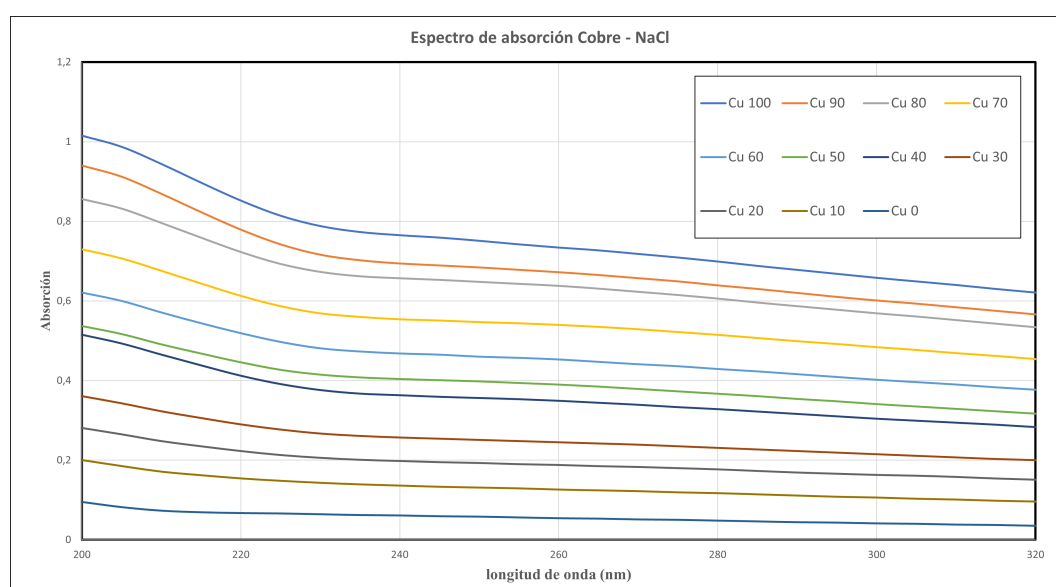


Figura 4.21: Espectro de absorción del sistema Cobre - NaCl a pH 6

Posteriormente, se trataron los datos obtenidos para una longitud de onda de 230 nm y se realizó la representación de los resultados del Job Plot. Como se puede observar en la [Figura 4.22](#), se forma un complejo en el punto $X_{Cu} = 0,5$, es decir, la relación estequiométrica entre el cobre y la sal es 1 a 1. Estos resultados corroboran los datos disponibles en bibliografía, en el trabajo presentado por Khan y Schwing-Weill [1976](#) se estudian los complejos formados y se destaca la formación de complejos en proporción molar dos a dos y tres a tres entre el cobre y la sal. Para el ensayo a pH 4, también se observó como se sigue formando el mismo complejo en la proporción estequiométrica 1:1.

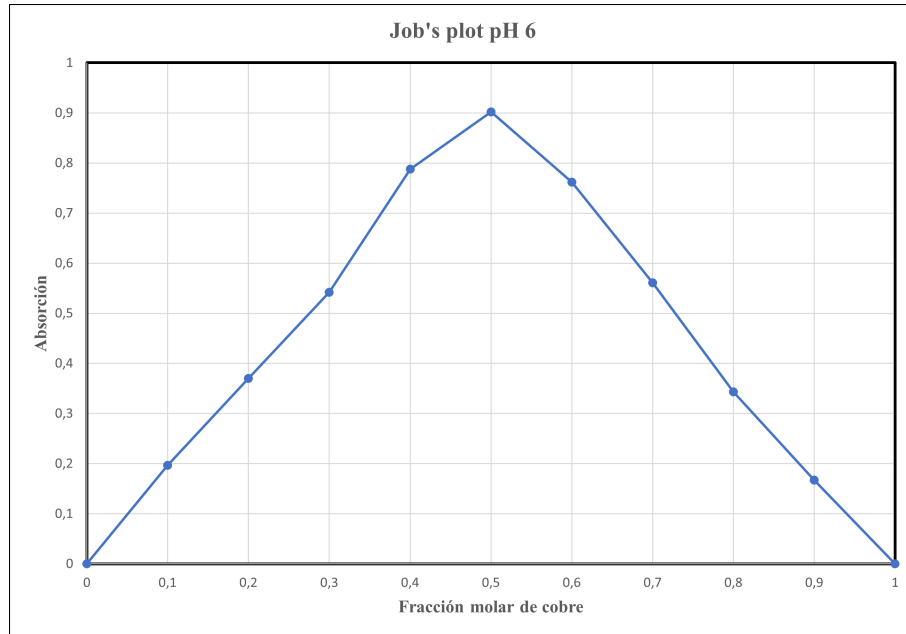


Figura 4.22: Ensayo Job Plot entre el cobre y la sal a pH 6

4.8 Estudio de la cinética

El análisis de la cinética se ha realizado para aquellos experimentos con mejores resultados, ya que estos serán los de principal interés para su posterior aplicación, todos los experimentos estudiados en este apartado contienen 50 mg L^{-1} de cobre como catalizador.

El ajuste realizado ha sido a una ecuación cinética de pseudo-orden 2,5. El orden se ha fijado después de observar los datos de los mejores resultados y ajustarlos a una ecuación teórica de orden n .

Partimos de la evolución de la concentración respecto al tiempo en una ecuación de orden n :

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C^n \quad (4.1)$$

Si separamos variables obtenemos:

$$-\frac{dC_A}{C^n} = k \cdot dt \rightarrow -\int_{C_0}^C C^{-n} \cdot dC = k \cdot \int_0^t dt \quad (4.2)$$

Integrando y evaluando la expresión:

$$\frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{A0}^{n-1}} = k \cdot t \cdot (n - 1) \quad (4.3)$$

A partir de la expresión anterior se despeja el valor de C_A y se ajustan los valores teóricos a los valores obtenidos experimentales modificando los valores de k y n . Para el ajuste de la ecuación cinética se utilizan los primeros puntos de cada ensayo para asegurar que las condiciones no varían considerablemente.

Finalmente y después del ajuste se representa la expresión linealizada y se compara con una recta de regresión para observar la precisión del ajuste.

Después del ajuste cinético de los ensayos con los mejores resultados se observa que todos están en torno a un orden de 2.5, por lo que se ajusta a este valor y se vuelven a ajustar los valores de la constante cinética para cada caso. Siendo la ecuación cinética a ajustar la siguiente:

$$r = k \cdot C^{2,5} \quad (4.4)$$

En la [Figura 4.23](#) se puede observar como el ajuste del ensayo Fenton con agua marina a pH 6.68 en este orden es considerable bueno, alcanzando un valor de R^2 de 0,9987.

Aunque mecanísticamente no se sabe con seguridad qué tipo de proceso está teniendo lugar (radicales generados), se ha empleado este ajuste al ser el que mejor representaba lo que estaba sucediendo y nos permite hacer mejores comparaciones.

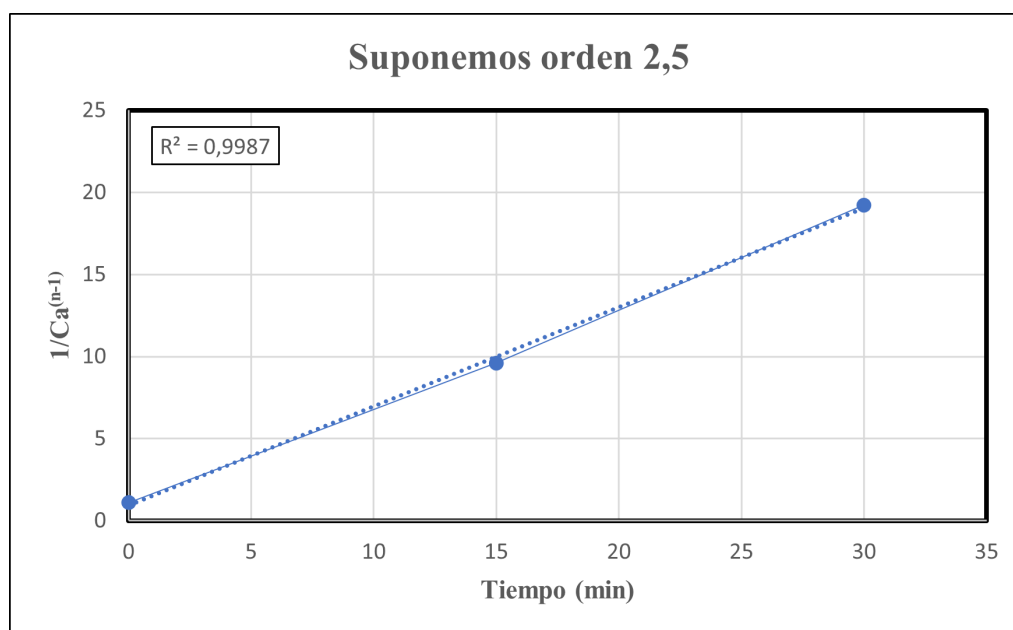


Figura 4.23: Linealización de los resultados obtenidos en el ensayo con agua marina a pH 6.68 suponiendo un orden 2.5

4.8.1 Estudio de la cinética en procesos Fenton

Variación de la velocidad de reacción con la cantidad de sal

En la [Figura 4.24](#) se puede observar como las constantes de velocidad disminuyen a medida que disminuimos la cantidad de iones cloruro en el medio. Del mismo modo se puede observar que la constante cinética obtenida para el caso de agua marina es cuatro veces superior a la obtenida con 15 g L^{-1} de sal, es decir algo menos de la mitad de concentración.

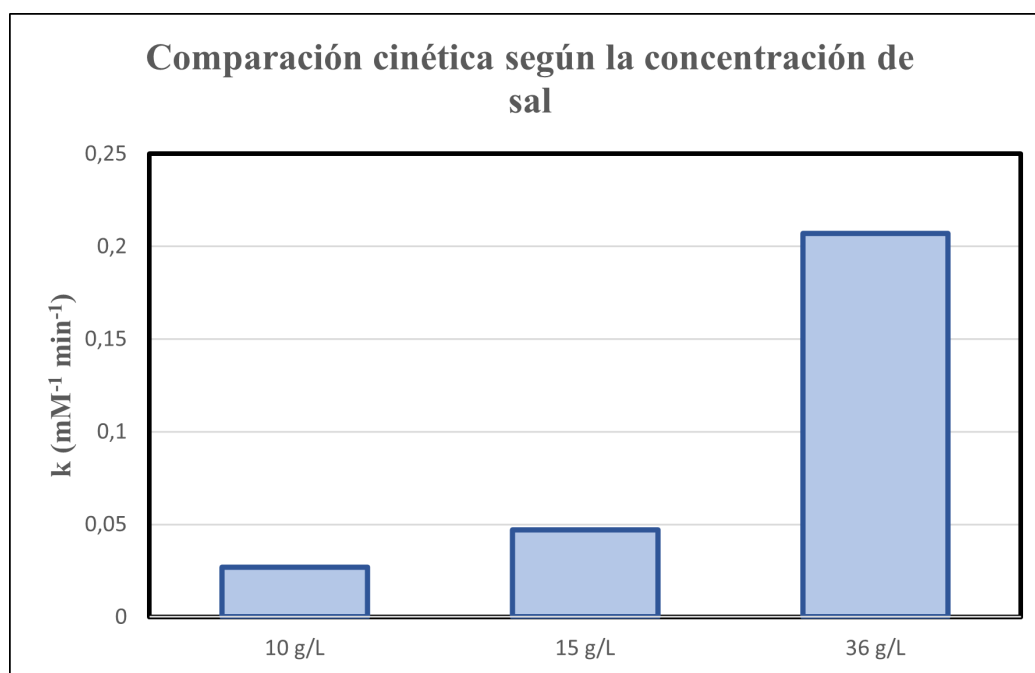


Figura 4.24: Comparación de la constante cinética según variamos la concentración de sal

Variación de la velocidad de reacción según variamos el pH

Los mejores resultados en ensayos Fenton se vieron usando agua con concentraciones de NaCl marinas, los resultados obtenidos para estos dos ensayos se pueden ver en la [Figura 4.25](#). La constante cinética obtenida para el ensayo a pH 6.68 es casi el doble que la realizada a pH 6.

4.8.2 Estudio de la cinética en procesos foto-Fenton variando el pH

Los ensayos foto-Fenton mostraron también muy buenos resultados. Para este caso las constantes cinéticas mejoraban en el caso de 6.68 pero la diferencia no era tan notable. La constante cinética para este pH solo era un 50 % superior a la obtenida con pH 6.

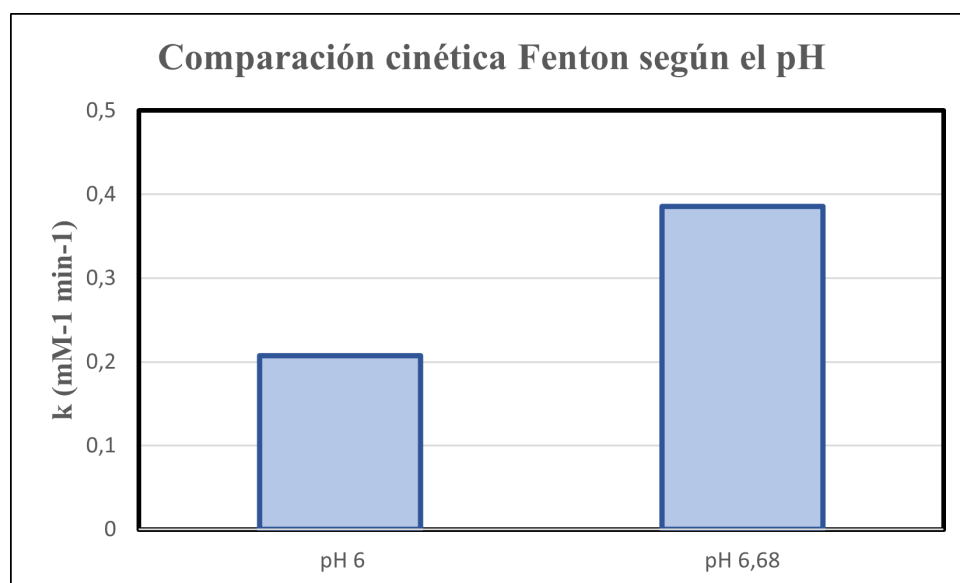


Figura 4.25: Comparación de la constante cinética según variamos el pH en agua marina

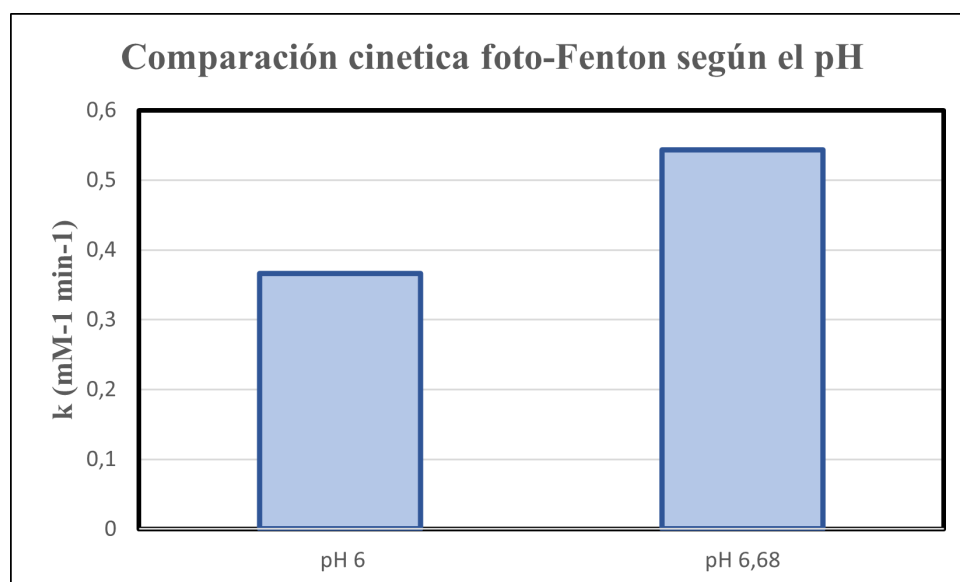


Figura 4.26: Comparación de la constante cinética según variamos el pH en agua marina en procesos foto-Fenton

4.8.3 Comparación de los mejores resultados

Finalmente, observando los mejores resultados obtenidos a lo largo de todos los ensayos, en la [Figura 4.27](#), se puede ver como la constante cinética obtenida para el ensayo Fenton a pH 6.68 es muy similar a la obtenida a pH 6. Por otra parte, se puede ver como el ensayo a pH 6.68 foto-Fenton es el que ha logrado una mayor k . Los valores numéricos de cada constante se pueden observar en la [Tabla 4.14](#).

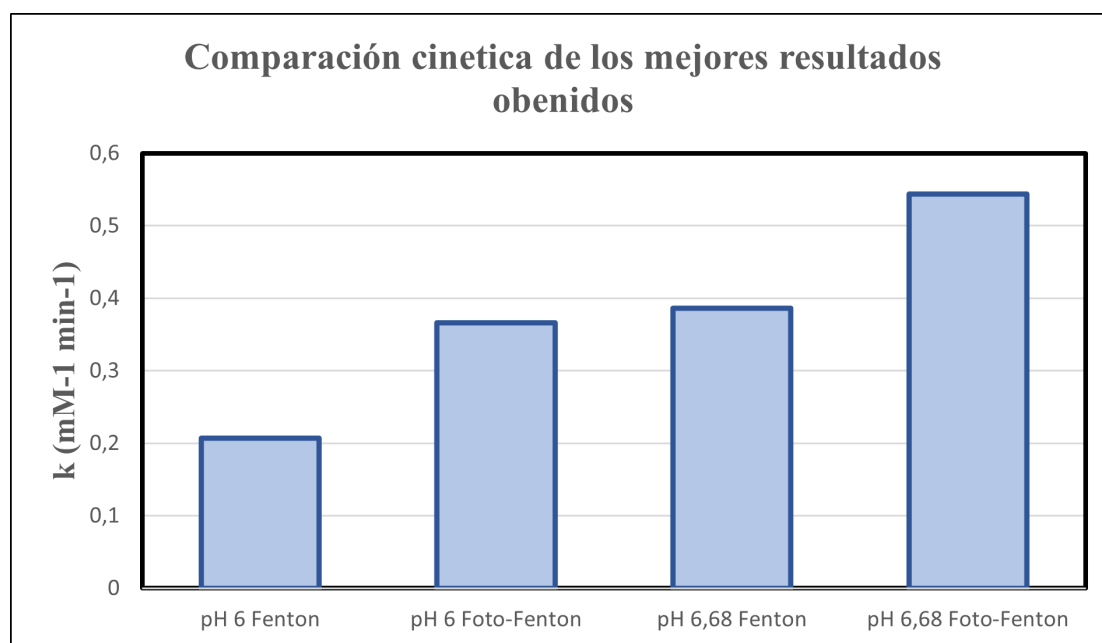


Figura 4.27: Comparación global de la constante cinética de los ensayos con mejores resultados

Tabla 4.14: Resultado de las constantes cinéticas para la reacción de orden 2.5

Ensayo	k (mM ⁻¹ min ⁻¹)
pH 6 Fenton	0,2071
pH 6 Foto-Fenton	0,3665
pH 6,68 Fenton	0,3859
pH 6,68 Foto-Fenton	0,5435

4.9 Eliminación del cobre

El cobre utilizado como catalizador debe de ser eliminado del agua antes de ser vertida debido su potencial tóxico tal y como se ha explicado en la [Subsección 1.7.1](#). Pese a que los ensayos realizados en el laboratorio se centraban en determinar su acción catalítica, la posterior eliminación del mismo también debía ser estudiada para poder completar el ciclo y conseguir todos los datos necesarios para su aplicación industrial.

A lo largo de los ensayos se ha observado como el cobre forma un complejo con los cloruros con alta capacidad catalítica, este complejo presentaba una relativa estabilidad a pH neutros. Sin embargo, se ha estudiado que el cobre a pH superiores a 5,5 empieza a formar especies insolubles frecuentemente hidróxido de cobre (Cuppett, Duncan y Dietrich 2006).

A lo largo de la experiencia en el laboratorio se ha observado como pasadas unas doce horas del final del ensayo Fenton y foto-Fenton se formaba una fina capa de precipitado en el fondo del vaso [Figura 4.28](#). Este precipitado estaba formado por cobre junto a otros componentes presentes en el agua con un ligero color marrón. Por lo que se puede deducir que el complejo cobre-cloro termina precipitando o formando otros complejos que lentamente precipitan a lo largo del tiempo.



Figura 4.28: Precipitado después de 12 horas

La concentración de cobre en disolución se comprobó añadiendo amoníaco a la disolución ya que en el caso de existir cobre, se formaría un complejo amoniacal de un fuerte color azul. Al realizar este ensayo, el color azul no ocurrió por lo que se dedujo que el cobre formaba parte del precipitado.

Considerando los resultados obtenidos se ha decidido tratar esta vía para la eliminación de cobre en una posible aplicación industrial, ya que el único requisito a satisfacer será dejar en reposo la disolución durante al menos 12 horas.

5 Escalado

El escalado de procesos industriales consiste en utilizar una serie de criterios y reglas para transferir los diseños realizados en el laboratorio a un tamaño aplicable a nivel industrial (Coker 2001).

EL principal objetivo del escalado es conseguir mantener el mismo comportamiento en un reactor industrial que el obtenido a escala de laboratorio. Para ello se tienen que tener en cuenta gran multitud de parámetros que afectan al proceso como la transferencia de masa o de calor. El efecto de estas variables no siempre se encuentra definido por un modelos matemáticos por lo que es necesario basarse en resultados experimentales y en los criterios de similitud para poder escalar correctamente el proceso. Los resultados experimentales se distinguen en tres grupos, los obtenidos a escala de laboratorio, los obtenidos a escala de planta piloto y de unidades de muestra.

Existen varias estrategias para trasladar los datos obtenidos en el laboratorio a una escala industrial, los modelos que se pueden utilizar pueden ser (Anaya-Durand y Pedroza-Flores 2008):

Fenomenológico: Este modelo se basa en un marco teórico pero de tipo microscópico, permite hacer perdiciones en rangos de trabajo que no han sido estudiados de forma experimental.

Empírico: No tiene fundamento teórico y se emplea principalmente para intervalos de trabajo que han sido estudiados.

Basados en la similitud: Este parte de un análisis de las similitudes con respecto a analogías térmicas, mecánicas, geométricas o químicas.

5.1 Modelos de escalado de similitud

El principio de similitud refiere a la relación entre sistemas físicos y su tamaño. Los sistemas físicos están caracterizados por tres cualidades independientes entre si, tamaño, forma y composición. Los principios de similitud se suelen basar principalmente en el principio de forma. El escalado se realiza considerando cuatro tipos de similitudes, geométrica, mecánica, térmica, y química.

5.1.1 *Similaridad geométrica*

La similaridad geométrica se basa principalmente en mantener el principio de semejanza, en el que se conserva la relación que existe entre las distintas longitudes geométricas del sistema.

La relación de escalamiento es lineal y constante. Se define como la relación entre la variable a escala industrial y la variable a escala de laboratorio.

5.1.2 *Similaridad mecánica*

La similaridad mecánica es un grupo formado por tres tipos de similaridades, estática, cinemática y dinámica.

Para el caso de estudio, la similaridad más interesante en este grupo es la dinámica, ésta está relacionada con las fuerzas que aceleran el movimiento de las masas dentro de un sistema. Esta similaridad se consigue cuando los valores obtenidos en parámetros adimensionales como el número de Reynolds son iguales. Si varios parámetros adimensionales están involucrados, se recurre a utilizar criterios de escalado.

Algunos de los criterios de escalado se basan en mantener constante:

- El coeficiente volumétrico de transferencia de oxígeno ($k_L a$)
- Potencia por unidad de volumen (P/V)
- Velocidad tangencial de agitación ($\pi \cdot N \cdot D_i$)
- Número de Reynolds ($Re = N \cdot D_i^2 \cdot \rho \cdot \mu$)
- Velocidad de bombeo de área (F/V)

Siendo los más importantes, mantener la $k_L a$, mantener la relación potencia/volumen y mantener el número de Reynolds.

5.1.3 *Similaridad térmica*

Esta similaridad es necesaria en sistemas con presencia de flujo de calor. La similaridad térmica exige que los flujos de calor guarden una relación constante entre ambos sistemas.

5.1.4 Similaridad química

La similaridad química se refiere a los sistemas que presentan reacciones químicas donde varía la composición. La composición de los dos sistemas no tiene que ser la misma pero la relación entre los dos componentes de interés tiene que fijarse.

Para el caso de estudio, será suficiente con diseñar el sistema empleando la similaridad geométrica y la dinámica.

5.2 Escalado del proceso de estudio

La producción de aguas residuales varía mucho dependiendo del tipo de industria y del volumen de la empresa. Este proceso sería de interesante aplicación para empresas de la industria textil, la industria del cuero, y la industria alimentaria, ya que estas contienen aguas residuales con altos contenidos de NaCl. Para el caso de la industria textil, en el sector de los tintes se encuentran concentraciones desde 10 g L^{-1} para los tonos claros hasta 80 g L^{-1} para los tonos más oscuros (Shu y col. 2005; Miljković, Ignjatović y Zarubica 2007). Para el caso de la industria del cuero se encuentran concentraciones de sal de hasta 40 g L^{-1} (Lefebvre y Moletta 2006). Finalmente, para la industria de los alimentos, se encuentran concentraciones alrededor de 12 g L^{-1} (Zhao y col. 2016).

Los volúmenes de aguas producidos en estos sectores varían desde 5 m^3 , hasta más de 150 m^3 a la hora. Estos volúmenes han sido elegidos basándose en proyectos reales de estos sectores para empresas cercanas a Valencia, gracias a la información facilitada por las empresas *Sigma DAF Clarifiers* y *Pag-Depur*.

Puesto que la base de cálculo sirve para fijar un valor y establecer la metodología de trabajo, se ha decidido escalar según un volumen de 840 m^3 semanales. Se supondrá que las propiedades del agua a tratar son similares a las condiciones de salinidad y carga de contaminantes que el agua estudiada.

Considerando los resultados obtenidos a lo largo de todos los ensayos y la complejidad del sistema, se decide escalar el proceso según el proceso Fenton a pH natural con una concentración de sal a niveles marinos. En estas condiciones se puede considerar que el tiempo de reacción es de 45 minutos, ya que en a este tiempo se han degradado cerca del 90 % de los contaminantes. El tiempo estimado para la carga y la descarga del reactor se puede estimar a 15 minutos.

Este proceso se llevará a cabo cinco días a la semana durante ocho horas cada día, por lo que obtenemos un volumen a tratar de 15 m^3 cada hora. Como el ciclo completo de carga, descarga y reacción demora en total una hora, el volumen del reactor será igual que el volumen a tratar en dicho tiempo, 15 m^3 .

Considerando que a escala de laboratorio éramos capaces de tratar 250 mL a la hora, el factor de escala necesario sería el siguiente:

$$m_{industrial} = k \cdot m_{laboratorio} \rightarrow k = \frac{15\,000\text{ L}}{0,25\text{ L}} = 60000 \quad (5.1)$$

5.3 Escalado por similitud geométrica

El ensayo realizado en el laboratorio se realizó con un vaso de precipitados con un volumen de 250 mL, cuya altura era de 9,5 cm y el diámetro era 6,5 cm. El agitador magnético empleado tenía una longitud de 2 cm.

Como el ciclo del proceso es de una hora, el volumen a diseñar coincidirá el volumen de agua a tratar por cada hora.

El reactor diseñado conservará las mismas proporciones de forma que el reactor de laboratorio, esta relación se calcula con la [Ecuación 5.2](#).

$$\frac{H}{D} = \frac{9,5}{6,5} = 1,46 \rightarrow H = 1,46 \cdot D \quad (5.2)$$

Con la relación anterior y sustituyendo en la ecuación del volumen de un cilindro, se puede despejar el diámetro.

$$V = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot H = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot 1,46 \cdot D = \frac{\pi \cdot 1,46 \cdot D^3}{4} \quad (5.3)$$

Sustituyendo el valor del volumen deseado en la [Ecuación 5.3](#) y despejando el diámetro, obtenemos el diámetro de diseño.

$$D = \sqrt[3]{\frac{V \cdot 4}{\pi \cdot 1,46}} = \sqrt[3]{\frac{5 \cdot 4}{\pi \cdot 1,46}} = 2,36 \text{ m} \quad (5.4)$$

Partiendo de la relación usada anteriormente y empleando el cálculo de diámetro obtenido, se puede determinar la altura del tanque.

$$H = 1,46 \cdot 2,36 = 3,45 \text{ m} \quad (5.5)$$

El diámetro del agitador también debe de ser calculado, para ello se empleará la relación existente a escala de laboratorio ente el diámetro del agitador y el del reactor.

$$\frac{D_a}{D} = \frac{2}{6,5} = 0,31 \quad (5.6)$$

Partiendo de la relación obtenida anteriormente, se calcula el diámetro del agitador.

$$D_{a\text{industrial}} = 0,31 \cdot 2,36 = 0,73 \text{ m} \quad (5.7)$$

5.4 Escalado por similaridad dinámica

Una vez fijadas las dimensiones del reactor, se procede al estudio de la similaridad dinámica. Para este trabajo se escalará manteniendo la relación de potencia por unidad de volumen ya que es una de las más importantes para estos casos (Am Ende y col. 2019). Este criterio se puede definir con la [Ecuación 5.8](#) válida para reactores cilíndricos de tanque agitado.

$$\frac{P}{V} = \frac{\rho \cdot N^3 \cdot D_a^5}{D_a^3} \left\{ \begin{array}{l} P: \text{Potencia (W)} \\ V: \text{Volumen (m}^3\text{)} \\ \rho: \text{Densidad (kg m}^{-3}\text{)} \\ N: \text{Revoluciones por segundo (s}^{-1}\text{)} \\ D_a: \text{Diámetro del agitador (m)} \end{array} \right. \quad (5.8)$$

El objetivo principal de este tipo de escalado es mantener constante la proporción entre P y V, por lo que si se iguala la ecuación correspondiente a escala de laboratorio con la correspondiente a escala industrial y se simplifica, se obtendría la [Ecuación 5.9](#).

$$N_{Laboratorio}^3 \cdot D_{Laboratorio}^3 = N_{Industria}^3 \cdot D_{Industria}^3 \quad (5.9)$$

Despejando de la expresión anterior las revoluciones por segundo del agitador y considerando que la velocidad del agitador a nivel experimental fue de unos 500 rpm, es decir, 8,33 revoluciones por segundo, se puede calcular la nueva frecuencia a utilizar en escala industrial.

$$N_{industria} = N_{Laboratorio} \cdot \left(\frac{D_{Laboratorio}^3}{D_{Industria}^3} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (5.10)$$

Sustituyendo en la [Ecuación 5.10](#) por los valores conocidos:

$$N_{industria} = 8,33 \cdot \left(\frac{0,02}{0,73} \right)^{\frac{2}{3}} = 0,75 \text{ rps} = 45 \text{ rpm} \quad (5.11)$$

5.5 Escalado de los reactivos

EL incremento en el tamaño del reactor conllevará directamente un aumento en las cantidades necesarias tanto de catalizador como de reactivo. En este punto no se considerará la cantidad de ácido o base a utilizar ya que esto dependerá de las propiedades del agua en cada caso.

La cantidad de catalizador a utilizar para los ensayos de laboratorio fue de 50 mg L^{-1} por lo que para un ensayo eran necesarios $12,5 \text{ mg}$ de Cu^{2+} los cuales venían aportados por $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ cuando se añadían $49,714 \text{ mg}$. Para este nuevo tamaño de reactor, la cantidad a usar de catalizador se puede obtener con la relación de escalado.

$$50 \text{ mg L}^{-1} \text{Cu}^{2+} \cdot 15000 = 750\,000 \text{ mg} = 750 \text{ g Cu}^{2+} \quad (5.12)$$

Por lo que al reactor se deberán añadir $2,945 \text{ kg Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, [Ecuación 5.13](#).

$$\frac{750 \text{ g de Cu}^{2+} \cdot 249,68 \text{ g de Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{63,55 \text{ g de Cu}^{2+}} = 2946,65 \text{ g de Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \quad (5.13)$$

En el caso en el que los iones de cobre fueran aportados por las aguas residuales procedentes de procesos de recubrimientos metálicos obtenidas en un punto de dicho proceso en el que las cuales si sean capaces de mostrar y desarrollar actividad catalítica, la cantidad a utilizar de dichas aguas suponiendo que contienen una concentración de iones de cobre al igual que la tratada en el laboratorio (5 g L^{-1}) despejando directamente sería de:

$$V = \frac{15\,000 \text{ L} \cdot 5 \text{ g L}^{-1} \text{ de Cu}^{2+}}{5 - 0,05} = 151,5 \text{ L de aguas de empresa} \quad (5.14)$$

La cantidad de peróxido a utilizar dependerá de la carga real de las aguas a tratar, para este caso se supone que la cantidad de contaminantes a degradar es muy semejante a la estudiada por lo que se utilizará la misma cantidad de peróxido que se utilizó a escala de laboratorio, 1 g L^{-1} .

$$1 \text{ g L}^{-1} \cdot 15\,000 \text{ L} = 15 \text{ kg de H}_2\text{O}_2 \quad (5.15)$$

La cantidad de peróxido a añadir en el proceso dependerá de la concentración suministrada del mismo. En este caso se calculará para una concentración de peróxido del 50%. El peróxido añadido para un proceso será de $24,8 \text{ L}$, tal y como se observa en la [Ecuación 5.16](#).

$$\frac{15 \text{ kg}}{0,50 \cdot 1,21 \text{ kg L}^{-1}} = 24,8 \text{ L H}_2\text{O}_2 \quad (5.16)$$

5.6 Diagrama de flujo del proceso

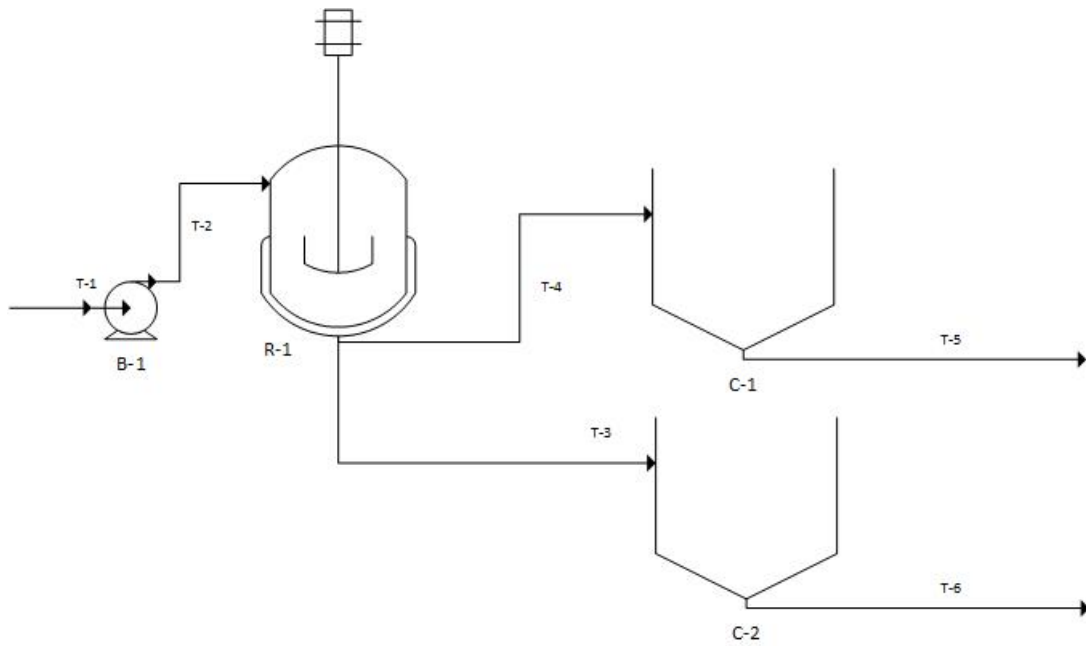


Figura 5.1: Diagrama de flujo del proceso

Tabla 5.1: Tabla de elementos del diagrama de flujo

Diagrama de flujo	Descripción
B-1	Bomba impulsora
R-1	Tanque reactor
C-1	Tanque clarificador 1
C-2	Tanque clarificador 2
T-[1-6]	Tuberías

6 Estimación económica

La estimación económica es el estudio que se realiza de forma aproximada con el fin de cuantificar los costes de inversión asociados a la compra del material necesario y los costes asociados a la operación del proceso. El objetivo final es mostrar el precio por metro cúbico de agua tratado.

6.1 Gastos de inversión

Los gastos de inversión se pueden definir como la cantidad económica necesaria para adquirir y construir todas aquellas infraestructuras o equipos necesarios para la puesta en marcha de la actividad. A lo largo de este apartado se considerarán los distintos equipos necesarios para la ejecución del proceso.

6.1.1 *Tanque de reacción*

El tanque agitador necesario para el proceso debe tener un volumen de 15 m^3 . Como a lo largo del proceso se le añadirán los reactivos, se decide buscar un reactor de 15 300 L. Observando la disponibilidad se ha escogido el tanque hecho de poliéster reforzado con fibra de vidrio del fabricante Fisrtank con unas dimensiones que satisfacen considerablemente los requerimientos obtenidos en el escalado y que tiene un precio de 3700,00 €.

6.1.2 *Sistema de agitación*

El sistema de agitación necesario debe satisfacer tanto como sea posible los requisitos obtenidos en el escalado. El sistema de agitación elegido ha sido el FIT/B - 10066 comercializado por *BEHÄLTER KG*. Este sistema de agitación cuenta con una potencia de 1,5 kW y es capaz de girar a una frecuencia de 58 rpm. Está construido con AISI 316 y tiene un diámetro de agitador de 700 mm por lo que satisface los requisitos obtenidos anteriormente. El precio del sistema de agitación es de 4250,00 €. Los planos correspondientes al sistema de agitación se encuentran en el Anexo [A.1](#).

6.1.3 Bomba impulsora

La bomba impulsora a colocar tiene que ser capaz de impulsar los 15 m^3 de agua a una altura como mínimo de 3,5 m en un tiempo estimado de 7 minutos, ya que el tiempo disponible para cargar y descargar es de quince minutos por ciclo. Con el fin de seleccionar la bomba hidráulica correcta, se tiene que obtener el caudal a la hora que será necesario puesto que la información disponible en los catálogos se expresa en m^3/hora (Ecuación 6.1).

$$Q (\text{m}^3 \text{ h}^{-1}) = \frac{15 \text{ m}^3 \cdot 60 \text{ mín}}{7 \text{ mín} \cdot 1 \text{ h}} = 218,56 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \quad (6.1)$$

La bomba escogida ha sido el modelo MO65-125 A del fabricante Bombas Hasa. Dicha bomba es capaz de impulsar 132 m^3 a una altura manométrica de 15 m, suficiente para alcanzar la altura del reactor. La potencia de la bomba es de 7,5 kW y su precio es de 1903,00 € tal y como facilita el comerciante Hidráulica Alsina S.A. El catálogo de selección de la bomba y su tarifa se encuentran en el Anexo A.2.

6.1.4 Equipos de control

El proceso se llevará a cabo controlando ciertos parámetros. El primer parámetro a controlar será el pH, ya que tendrá un papel vital en el desarrollo de la operación como bien se ha observado a lo largo de los diferentes estudios. Otro parámetro a controlar es la concentración de peróxido en la disolución, lo que permitirá controlar y conocer el curso de la reacción.

El control de pH se realizará a través del equipo Optima Plus modelo 36013 de la marca *ASTRALPOOL*, capaz de controlar el pH en un gran rango de valores. Consta con todos los equipos y sondas necesarias para su instalación, y tiene un precio de 674,00 €

El control de pH se llevará a cabo con una sonda redox, la cual nos permitirá conocer el potencial de oxidación en el sistema y determinar en que momento se ha agotado el H_2O_2 en la disolución. La sonda escogida es el modelo Milwaukee ORP57 con un precio de 135,00 €.

6.1.5 Dosificación de H_2O_2

El peróxido puede ser añadido manualmente por un operario o por una bomba peristáltica programada para añadir y controlar la cantidad de peróxido optimizando la reacción y el consumo de peróxido. La bomba escogida para este fin es la Bomba Dosificadora ELITE de la marca *Injecta*, su precio es de 280,00 €.

6.1.6 Tanque de sedimentación

El tanque de sedimentación debe ser capaz de almacenar todo el agua tratada en un día durante al menos doce horas para permitir la sedimentación del cobre y facilitar su separación, estas dimensiones según lo calculado anteriormente son de 120 m³. Debido a las grandes dimensiones, se decide poner dos tanques de 60 m³ cada uno, con un precio unitario de 10930,00 €, proporcionado por la empresa *STEP Techno Solution LLP*.

6.1.7 Gastos de inversión totales

El presupuesto para todos los equipos necesarios para llevar a cabo el proceso ha sido resumido en la [Tabla 6.1](#), en la que además se ha añadido un elemento extra asociado al costo de las tuberías, válvulas y otros elementos auxiliares en el proceso suponiendo su precio en un 5 % del total de los equipos anteriores.

Tabla 6.1: Resumen del costo de los equipos

Elemento	Modelo	Precio (€)
Tanque de reacción	Firstank 15 300 L	3700,00
Sistema de agitación	FIT/B - 10066	4250,00
Bomba impulsora	MO65-125 A	1903,00
Controlador de pH	Optima Plus 36013	674,00
Sonda redox	Milwaukee ORP57	135,00
Dosificador de H ₂ O ₂	Elite Inyecta	280,00
Tanque de sedimentación	STEP Techno Solution LLP 60 m ³	2x 10930,00
Valvulería, tuberías y sistemas auxiliares		1640,00
Total		34442,00

Una vez conocidos todos los gastos asociados a la compra de los equipos, se debe suponer un tiempo de vida útil de la planta en el que se espera un correcto funcionamiento sin tener que reparar o sustituir ninguno de los equipos. Dicho tiempo es necesario para determinar el gasto de inversión de la planta. Para este caso se estima que la vida útil será de 10 años, por lo que el gasto de inversión anual se puede determinar siguiendo la [Ecuación 6.2](#).

$$Gi = \frac{I}{U} \begin{cases} Gi: \text{Gastos de inversión (€/año)} \\ I: \text{Inversión (€)} \\ U: \text{Vida útil de la planta (años)} \end{cases} \quad (6.2)$$

Sustituyendo los valores conocidos de inversión y vida útil, 34.442,00 € y 10 años respectivamente, obtenemos que el gasto de inversión para implementar el proceso es de 3.444,2 €/año.

6.2 Costes fijos

Los costes fijos son aquellos gastos que no están relacionados con la producción o actividad de la empresa y que deben ser abonados periódicamente. Esos costes no suelen variar a corto plazo. En este caso se tendrán en cuenta aquellos gastos relacionados directamente con el proyecto.

6.2.1 Costes de personal

El proceso a llevar a cabo requerirá de la atención de los trabajadores para poder asegurar un correcto funcionamiento, controlando, supervisando y evitando problemas a lo largo de las operaciones. Dicho proceso requerirá del trabajo de un operario y de un ingeniero que supervise el proceso.

Las tareas a realizar por el operario serán las de llenado y vaciado del tanque, puesta en marcha del reactor, control y gestión de los reactivos, limpieza de los equipos y control del tanque de sedimentación. Se estima que el tiempo requerido para este proceso a lo largo de su jornada laboral es de tres horas.

El ingeniero tendrá como tarea supervisar el correcto funcionamiento de la planta, optimizar el proceso para las condiciones reales y solucionar los posibles problemas que surjan a lo largo de la actividad diaria. No será necesaria su presencia diariamente pero si su dedicación en aquellos momentos en los que se requiera. Se estima que el 5% del sueldo viene justificado por su dedicación a este proceso.

El salario de cada uno de los trabajadores se estipula en el convenio laboral de las empresas relacionadas con el ciclo integral del agua. El convenio se encuentra publicado en la Resolución de 16 de septiembre de 2019, de la Dirección General de Trabajo, por la que se registra y publica el VI Convenio colectivo estatal del ciclo integral del agua (2018-2022) adjunto en el Anexo A.3.

El operario se puede clasificar dentro del grupo profesional 2-B, correspondiente con una formación en grado medio o certificado de profesionalidad equivalente cuyas tareas consisten en la ejecución de operaciones realizadas siguiendo instrucciones específicas y bajo una supervisión directa o sistemática. El salario base anual correspondiente a 8 horas diarias y una jornada anual efectiva de 1744 horas es de 19.079,27 €.

El ingeniero encargado de supervisar el proceso se puede clasificar dentro del grupo profesional 5, cuyas funciones suponen la realización de las tareas técnicas, complejas y heterogéneas con alto grado de exigencia en autonomía y responsabilidad sobre otros procesos. El sueldo base anual correspondiente a una jornada laboral de 8 horas diarias y una jornada anual efectiva de 1744 horas es de 22.520,57 €.

Pese a haber definido los salarios base de cada uno de los trabajadores, la empresa debe de hacer una serie de pagos adicionales en proporción al salario del trabajador en relación con los costes de la Seguridad social. Estos costes expresados en porcentaje del salario base son:

- Contingencias comunes - 23,60 %
- Tipo general de desempleo para contrato indefinido - 5,50 %
- FOGASA (Fondo de Garantía Salarial) - 0,20 %
- Formación profesional - 0,70 %

Los costes totales en personal de la empresa se encuentran en la [Tabla 6.2](#).

Tabla 6.2: Coste salarial total

Concepto	Coste del operario €/año	Coste del ingeniero €/año
Salario base	19079,27	22520,57
Contingencias comunes	4502,71	5314,85
Tipo general de desempleo para contratos indefi- nidos	1049,36	1238,63
FOGASA	38,16	45,04
Formación profesional	133,55	157,64
Total	24803,05	29276,74

Para poder determinar los costes salariales relacionados con el proceso tenemos que determinar que proporción de la cantidad total del sueldo está relacionada con esta operación. Para el caso del operario se estima que el 37,5 % de su sueldo corresponde a esta actividad. Para el caso del ingeniero tal y como se ha expuesto anteriormente se estima un 5 % de su sueldo para este proceso. El coste total en personal es de 10.764,98 €, [Tabla 6.3](#).

Tabla 6.3: Coste salarial relacionado con el proceso

Coste del operario €/año	9301,14
Coste del ingeniero €/año	1463,84
Total	10764,98

6.2.2 Coste de amortización

Los bienes adquiridos por la empresa producen durante un determinado tiempo y se desgastan participando en el valor total del producto obtenido. El coste de amortización viene relacionado con el monto asumido por la empresa por el desgaste y la participación del activo fijo adquirido a lo largo del proceso en los años de actividad. El desgaste del sistema se ve influenciado con el volumen de agua tratada y se puede relacionar con los costes de amortización, si se supone un sistema de amortización constante se puede calcular con la siguiente expresión:

$$A = \frac{G_i}{V} \begin{cases} A: \text{Costes de amortización} \\ G_i: \text{Costes de inversión (€/año)} \\ V: \text{Volumen de agua tratada} \end{cases} \quad (6.3)$$

En el calendario laboral de 2022 define 249 días laborales hábiles, siguiendo el diseño se tratan 120 m al día, por lo que al año se tratan 29 880 m. Sustituyendo en la [Ecuación 6.3](#), se obtiene que el coste total de amortización es de 0,11 €/m³.

6.2.3 Costes de mantenimiento

Los costes de mantenimiento son aquellos relacionados con la conservación y la restauración de los bienes con el fin de asegurar el correcto funcionamiento, la prestación y buen estado para alargar al máximo su posible vida en funcionamiento.

Estos costes no consideran aquellos relacionados con la reparación debido a defectos del producto puesto que esto deberá ser cubierto por la garantía del fabricante. Las posibles mejoras de los equipos tampoco serán consideradas ya que esto deberá ser incluido en posteriores partidas de gastos de inversión.

Para este caso se estiman que los costes de mantenimiento son el 9% de los gastos de amortización. Considerando que los costes de amortización son de 0,11 €/m³, los costes relacionados con el mantenimiento serán 0,01 €/m³.

6.3 Costes variables

Los costes variables refieren a todos aquellos que varían de manera directamente proporcional al volumen de producción de la empresa. Para el caso de estudio, los costes variables aumentarán de forma directamente proporcional a el volumen de metros cúbicos tratados.

6.3.1 Costes energéticos

Los costes energéticos vienen asociados con el consumo de energía eléctrica a lo largo del proceso de tratamiento de agua. El gasto energético se determinará conociendo la potencia total de la planta, el tiempo en el que ésta se encuentra en funcionamiento y el precio de la potencia contratada.

Se supone que la bomba impulsora trabaja durante 15 minutos a la hora con una potencia de 7,5 kW, por lo que el consumo total a la hora será de 1,875 kWh.

El agitador funciona durante 45 minutos con una potencia de 1,5 kW, por consiguiente, el agitador consumirá 1,125 kWh.

Finalmente, el precio del kWh es de 0,1853 € tal y como facilita la empresa comercializadora de luz ENDESA y el volumen de agua tratado en una hora será de 15 m³. El gasto energético total en función de los metros cúbicos se obtiene siguiendo la [Ecuación 6.4](#).

$$E = \frac{C \cdot Wh}{V} \begin{cases} E: \text{Costes energético (€/m}^3) \\ C: \text{Costes del kWh (€/kWh)} \\ Wh: \text{Energía consumida por la planta (kWh)} \\ V: \text{Volumen de agua tratada} \end{cases} \quad (6.4)$$

Sustituyendo los valores propios en la ecuación anterior se obtiene que el coste energético total por metro cúbico de agua tratado es de 0,037 €.

$$E = \frac{C \cdot Wh}{V} = \frac{0,1853 \text{ €/m}^3 \cdot 3 \text{ kWh}}{15 \text{ m}^3} = 0,037 \text{ €/m}^3 \quad (6.5)$$

6.3.2 Costes de materias primas

Los costes asociados a las materias primas corresponden a todas aquellas compras de productos químicos y otros elementos de desgaste necesarios para la actividad de la empresa. En el caso de estudio se considerarán como materias primas el peróxido de hidrógeno y el sulfato de cobre puesto que se supone que el agua a tratar ya posee una concentración de cloruros suficiente para llevar a cabo el proceso.

No se considerará para la estimación de costes la cantidad de ácido y base necesaria para ajustar el pH del agua puesto que esto dependerá de las condiciones reales. Pese a ello, se expondrán los precios unitarios de cada uno de estos reactivos en el mercado actual.

El peróxido de hidrógeno elegido para la estimación económica es el proporcionado por la empresa Vadequímica (BARCELONESA DE DROGAS Y PRODUCTOS QUÍMICOS S.A.), la cual ofrece 1 m³ de H₂O₂ al 50 % por un precio de 1.750,00 €. El precio del litro de peróxido es de 1,75 €.

Los iones de cobre que actuarán como catalizadores serán aportados por sulfato de cobre pentahidratado. El precio de 25 kg de esta sustancia es de 137,50 € tal y como ofrece la empresa Alquera Ciencia S.L. El quilogramo de esta sustancia tiene un precio de 5,5 €.

Los iones de cobre también son susceptibles de ser aportados por empresas de recubrimientos metálicos de manera gratuita debido a que son un residuo peligroso a tratar por ellas y que puede suponer un coste extra en su actividad. Como bien se ha estudiado, estas aguas deben de proceder de un punto distinto al estudiado en este proyecto ya que estas no presentaban suficiente actividad catalítica.

El ácido a emplear para regular el pH puede ser el ácido sulfúrico, este reactivo puede ser adquirido en la empresa Vadequímica con un volumen de 1000 L y una concentración del 40 % a un precio de 749,99 €.

La base a utilizar podría ser hidróxido de sodio. Este reactivo también es comercializado por Vadequímica en sacos de 25 kg a un precio de 90,00 €.

El precio total de las materias primas por cada metro cúbico tratado es de 3,97 €, [Tabla 6.4](#). En el caso de que los iones de cobre fueran aportados por aguas residuales procedentes de otros procesos a coste 0, el coste de materias primas se reduciría hasta los 2,89 €.

Tabla 6.4: Precio de los reactivos

Reativo	Precio unitario	Uso en un ciclo	Precio (€)
H ₂ O ₂	1,75	24,80	43,40
Cu ₂ SO ₄ · 5 H ₂ O	5,50	2,95	16,20
Total			59,60
Total (€/m ³)			3,97

6.4 Costes totales

Los costes de operación totales (COP) se obtienen con la suma de los costes fijos, de personal, y de mantenimiento, y los costes variables del proceso, energéticos y de materias primas. En la [Tabla 6.5](#) se encuentra el coste anual considerando que se tratan al año 29 880 m³.

Tabla 6.5: Costes de operación

Concepto del coste	Precio €/m ³	Coste anual €
De personal		10764,98
De mantenimiento	0,01	298,8
De energía	0,037	1105,56
De materias primas	3,97	118623,6
Total		130792,94

En el caso de haber obtenido el catalizador de manera gratuita a partir de aguas residuales de otras empresas, el coste total de operación anual se reduce a los 98.622,14 €, cerca de un 25 % menos que en la opción anterior, haciendo muy interesante el estudio y el desarrollo de esta opción.

Finalmente, para obtener los costes totales, se deben añadir los costes de amortizamiento para los metros cúbicos tratados, obteniendo un coste final de 134.079,74 €. El coste por metro cúbico en este caso es de 4,49 €. El coste para el caso del aporte de cobre por las aguas residuales es de tan solo 3,41 € por metro cúbico.

7 Conclusiones

Tras realizar todos los ensayos, analizar y estudiar los resultados obtenidos, diseñar el escalado del proceso y hacer una estimación de costes para la aplicación del proceso se puede obtener las siguientes conclusiones:

- La actividad catalítica de las sales de cobre para llevar a cabo procesos tipo Fenton aumenta de manera importante por la presencia de cloruros en el medio.
- Se ha visto que a mayor concentración de sal mejores son los resultados, habiendo obtenido las mejores degradaciones con agua de mar con valores cercanos al 90 %.
- Se puede trabajar a pHs cercanos a la neutralidad que es donde se obtienen los mejores resultados.
- Se supone la formación de complejos cobre-cloruro de estequiometría 1:1 que además tienen actividad fotocatalítica ya que los resultados mejoran en presencia de luz.
- Las aguas reales de empresa no tuvieron la eficiencia esperada ya que además de cobre aportan níquel y todos los aditivos empleados en la industria real.
- Una vez realizado el escalado, el precio del tratamiento por metro cúbico nos da un valor que puede ser competitivo en aguas que no pueden ser tratadas por otros métodos convencionales.
- La posibilidad de tratar aguas de rechazo de ósmosis, agua de proceso con alta concentración de cloruros (textiles, conserveras) o incluso agua marinas abre una nueva vía de investigación que hasta ahora no se había estudiado.

Bibliografía

- Agarwal, Shyam Kishor (2005). *Water pollution*. Vol. 2. APH publishing (vid. pág. 1).
- Am Ende, Mary T y col. (2019). *Chemical engineering in the pharmaceutical industry: Active pharmaceutical ingredients*. John Wiley & Sons (vid. pág. 62).
- Anaya-Durand, Alejandro y Humberto Pedroza-Flores (2008). “Escalamiento, el arte de la ingeniería química: Plantas piloto, el paso entre el huevo y la gallina”. En: *Tecnología, Ciencia, Educación* 23.1, págs. 31-39 (vid. pág. 58).
- Andreozzi, Roberto y col. (1999). “Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery”. En: *Catalysis today* 53.1, págs. 51-59 (vid. págs. 7, 11, 13).
- Babuponnusami, Arjunan y Karuppan Muthukumar (2014). “A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment”. En: *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2.1, págs. 557-572 (vid. pág. 11).
- Bacardit, Jordi y col. (2007). “Effect of salinity on the photo-Fenton process”. En: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46.23, págs. 7615-7619 (vid. pág. 33).
- Bai, Yingchen y col. (2008). “Interaction between carbamazepine and humic substances: a fluorescence spectroscopy study”. En: *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal* 27.1, págs. 95-102 (vid. pág. 21).
- Belay, Abebe y col. (2008). “Measurement of caffeine in coffee beans with UV/vis spectrometer”. En: *Food chemistry* 108.1, págs. 310-315 (vid. pág. 20).
- Bokare, Alok D y Wonyong Choi (2014). “Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes”. En: *Journal of hazardous materials* 275, págs. 121-135 (vid. págs. 7, 13, 14, 16).
- Brillas, Enric, Ignasi Sirés y Mehmet A Oturan (2009). “Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton’s reaction chemistry”. En: *Chemical reviews* 109.12, págs. 6570-6631 (vid. pág. 10).

- Chuah, Teong Guan y col. (2005). “Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview”. En: *Desalination* 175.3, págs. 305-316 (vid. pág. 14).
- Coker, A Kayode (2001). *Modeling of chemical kinetics and reactor design*. Gulf Professional Publishing (vid. pág. 58).
- CopperDevelopmentAssociationInc. (2013). *Uses of Copper Compounds: Table A - Uses of Copper Sulphate* (vid. pág. 24).
- Cuppett, Jonathan D, Susan E Duncan y Andrea M Dietrich (2006). “Evaluation of copper speciation and water quality factors that affect aqueous copper tasting response”. En: *Chemical senses* 31.7, págs. 689-697 (vid. pág. 56).
- Degrémont, Albert (1979). *Manual técnico del agua*. Inf. téc. (vid. pág. 4).
- Dewil, Raf y col. (2017). “New perspectives for advanced oxidation processes”. En: *Journal of environmental management* 195, págs. 93-99 (vid. pág. 7).
- Dorado Valiño, Miriam y col. (2006). *Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales*[Recurso electrónico-En línea]. Confederación Empresarial de Madrid-CEOE (vid. págs. 7, 8).
- Eurostat, European Commission (2017). *Water use in industry*. Inf. téc. (vid. pág. 1).
- Fernandez, Carlos y col. (2018). *La gestión del agua en España. Análisis y retos del ciclo urbano del agua*. Inf. téc. PricewaterhouseCoopers Asesores de Negocios, S.L (vid. pág. 1).
- Ganiyu, Soliu Oladejo, Carlos A Martinez-Huitle y Mehmet A Oturan (2021). “Electrochemical advanced oxidation processes for wastewater treatment: Advances in formation and detection of reactive species and mechanisms”. En: *Current Opinion in Electrochemistry* 27, pág. 100678 (vid. pág. 9).
- Gil, Miriam Janet y col. (2012). “Contaminantes emergentes en aguas, efectos y posibles tratamientos”. En: *Producción+ limpia* 7.2, págs. 52-73 (vid. pág. 3).
- Gülfen, Mustafa, Yazgı Canbaz y Abdil Özdemir (2020). “Simultaneous determination of amoxicillin, lansoprazole, and levofloxacin in pharmaceuticals by HPLC with UV-Vis detector”. En: *Journal of Analysis and Testing* 4.1, págs. 45-53 (vid. pág. 21).
- Jung, Yeon Jung y col. (2012). “Removal of amoxicillin by UV and UV/H₂O₂ processes”. En: *Science of the Total Environment* 420, págs. 160-167 (vid. pág. 21).

- Khan, MA y MJ Schwing-Weill (1976). "Stability and electronic spectra of the copper (II) chloro complexes in aqueous solutions". En: *Inorganic Chemistry* 15.9, págs. 2202-2205 (vid. pág. 51).
- Lee, Hongshin y col. (2018). "Chloride-enhanced oxidation of organic contaminants by Cu (II)-catalyzed Fenton-like reaction at neutral pH". En: *Journal of hazardous materials* 344, págs. 1174-1180 (vid. págs. 17, 33).
- Lee, Hye-Jin, Hongshin Lee y Changha Lee (2014). "Degradation of diclofenac and carbamazepine by the copper (II)-catalyzed dark and photo-assisted Fenton-like systems". En: *Chemical Engineering Journal* 245, págs. 258-264 (vid. pág. 17).
- Lefebvre, Olivier y Rene Moletta (2006). "Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: a literature review". En: *Water research* 40.20, págs. 3671-3682 (vid. pág. 60).
- Lu, Ming-Chun y col. (2005). "Effect of chloride ions on the oxidation of aniline by Fenton's reagent". En: *Journal of environmental management* 75.2, págs. 177-182 (vid. pág. 33).
- Martins, Rui C y col. (2011). "Advanced oxidation processes for treatment of effluents from a detergent industry". En: *Environmental technology* 32.9, págs. 1031-1041 (vid. pág. 12).
- Maurel, Joaquin Bosque (2008). "El agua como recurso escaso y sus problemas en la España actual". En: *Estudios Geográficos* 69.265, págs. 453-493 (vid. pág. 1).
- Mert, Berna Kiril y col. (2010). "Pre-treatment studies on olive oil mill effluent using physicochemical, Fenton and Fenton-like oxidations processes". En: *Journal of hazardous materials* 174.1-3, págs. 122-128 (vid. pág. 12).
- Miljković, Milena N, Vesna B Ignjatović y Aleksandra R Zarubica (2007). "Influence of different parameters on dyeing of knitting material with reactive dyes". En: *Facta universitatis-series: Physics, Chemistry and Technology* 5.1, págs. 69-84 (vid. pág. 60).
- Mishra, Vedprakash S, Vijaykumar V Mahajani y Jyeshtharaj B Joshi (1995). "Wet air oxidation". En: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 34.1, págs. 2-48 (vid. pág. 7).
- Moarefian, Ahmad, Hossein Alizadeh Golestani y Hooman Bahmanpour (2014). "Removal of amoxicillin from wastewater by self-made Polyethersulfone membrane using nanofiltration". En: *Journal of Environmental Health Science and Engineering* 12.1, págs. 1-10 (vid. pág. 3).

- Moctezuma, Edgar y col. (2012). “Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism”. En: *Journal of hazardous materials* 243, págs. 130-138 (vid. pág. 19).
- Nesaratnam, Suresh T (2014). *Water pollution control*. John Wiley & Sons (vid. pág. 2).
- Oller, Isabel, S Malato y JAb Sánchez-Pérez (2011). “Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review”. En: *Science of the total environment* 409.20, págs. 4141-4166 (vid. pág. 7).
- Prete, Prisco y col. (2021). “Review of aminopolycarboxylic acids–based metal complexes application to water and wastewater treatment by (photo-) Fenton process at neutral pH”. En: *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 28, pág. 100451 (vid. pág. 13).
- Ramírez, Dafouz, Valcárcel Rivera y col. (2017). “Cafeína como contaminante ambiental”. En: *Revista de Toxicología* 34.2, págs. 136-142 (vid. pág. 20).
- Ramos, MDN y col. (2021). “A review on the treatment of textile industry effluents through Fenton processes”. En: *Process Safety and Environmental Protection* 155, págs. 366-386 (vid. pág. 12).
- Rayaroth, Manoj P, Usha K Aravind y Charuvila T Aravindakumar (2017). “Ultrasound based AOP for emerging pollutants: from degradation to mechanism”. En: *Environmental Science and Pollution Research* 24.7, págs. 6261-6269 (vid. pág. 9).
- Rubio-Clemente, Ainhoa, Edwin L Chica y Gustavo A Peñuela (2014). “Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico”. En: *Ingeniería y competitividad* 16.2, págs. 211-223 (vid. pág. 12).
- Salem, Ibrahim A y Mohamed S El-Maazawi (2000). “Kinetics and mechanism of color removal of methylene blue with hydrogen peroxide catalyzed by some supported alumina surfaces”. En: *Chemosphere* 41.8, págs. 1173-1180 (vid. pág. 30).
- Al-Saydeh, Sajeda A, Muftah H El-Naas y Syed J Zaidi (2017). “Copper removal from industrial wastewater: A comprehensive review”. En: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 56, págs. 35-44 (vid. págs. 14, 15).
- Schweitzer, Linda y James Noblet (2018). “Water contamination and pollution”. En: *Green chemistry*. Elsevier, págs. 261-290 (vid. pág. 1).
- Shu, L y col. (2005). “Nanofiltration for the possible reuse of water and recovery of sodium chloride salt from textile effluent”. En: *Desalination* 172.3, págs. 235-243 (vid. pág. 60).

- Silva, Adrian y col. (2018). “Manual técnico sobre procesos de oxidación avanzada aplicados al tratamiento de aguas residuales industriales”. En: (vid. págs. [10](#), [12](#)).
- Soler, Manuel Abellán y col. (2013). “Eliminación de contaminantes emergentes en aguas residuales mediante oxidación avanzada con ozono y ultrasonidos”. En: *Tecnoagua* 4, págs. 22-28 (vid. pág. [6](#)).
- Troconis, Alejandra (2010). *Tratamiento de Aguas Residuales*. Belzona Inc. (vid. pág. [6](#)).
- Xu, Xiyan y col. (2018). “Cyclohexanoic acid breakdown by two-step persulfate and heterogeneous Fenton-like oxidation”. En: *Applied Catalysis B: Environmental* 232, págs. 429-435 (vid. pág. [13](#)).
- Zadbuke, Nityanand y col. (2016). “Development and validation of UV-visible spectroscopic method for estimation of carbamazepine in bulk and tablet dosage form”. En: *Int. J. Pharm. Pharm. Sci* 8, págs. 234-238 (vid. pág. [21](#)).
- Zhao, Jianwei y col. (2016). “Revealing the underlying mechanisms of how sodium chloride affects short-chain fatty acid production from the cofermentation of waste activated sludge and food waste”. En: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 4.9, págs. 4675-4684 (vid. pág. [60](#)).
- Zhu, Yanping y col. (2019). “Strategies for enhancing the heterogeneous Fenton catalytic reactivity: a review”. En: *Applied Catalysis B: Environmental* 255, pág. 117739 (vid. pág. [13](#)).

A Anexos

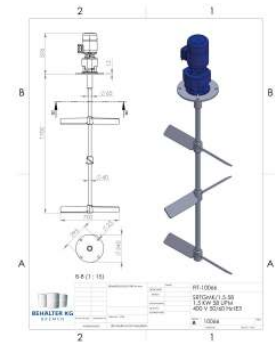
A.1 Sistema de agitación



brand new agitators Nr.: 10066

Brand-new 1,5 KW / 58 rpm blade agitator-FIT/B

price: € 4.250,00
2 Items in Stock



General Information

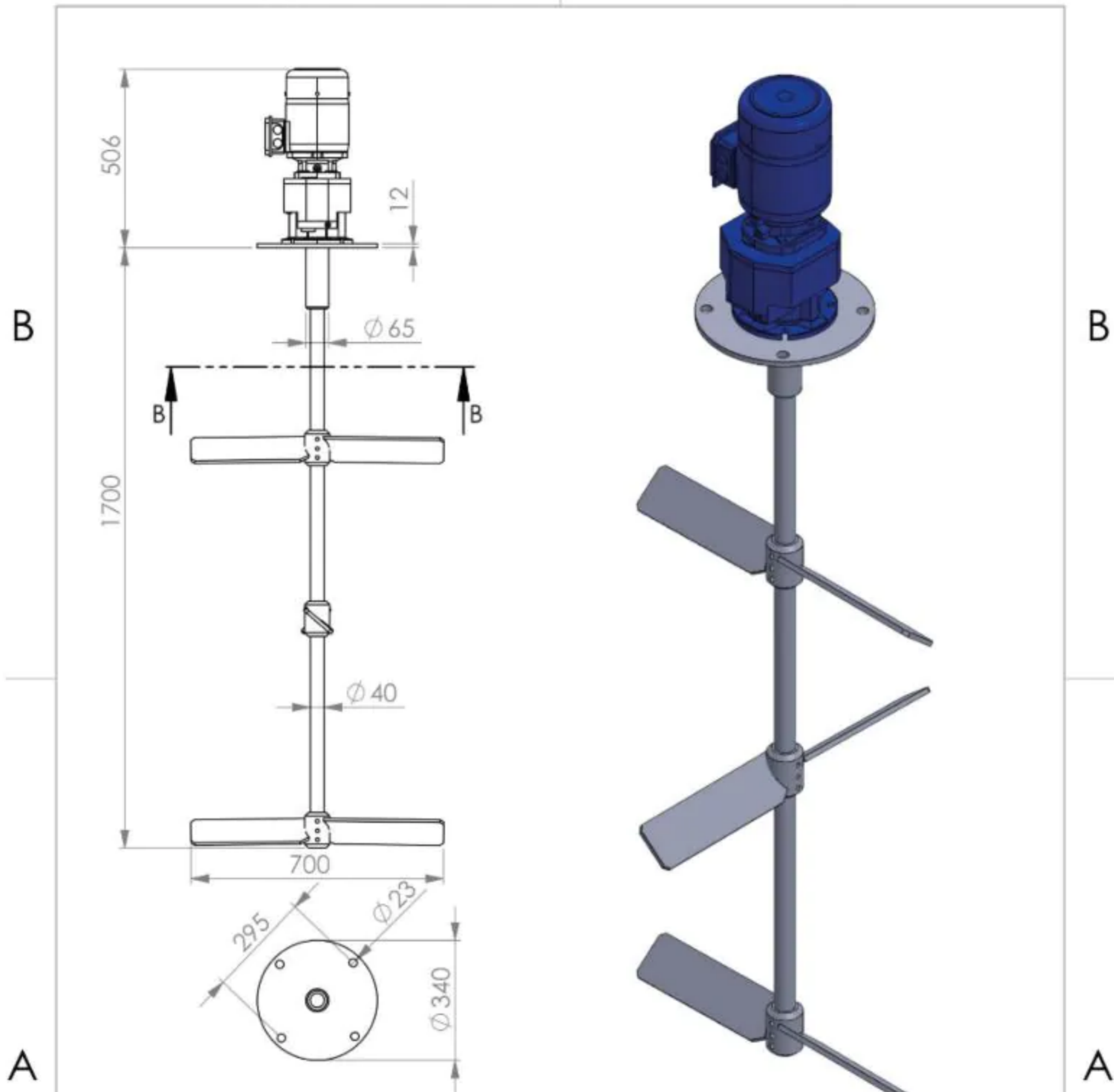
location	Bremen
condition	brand new

Agitators

Technical documentation	drawing
agitator	blade agitator
agitator positioning	eccentrically in the upper bottom
output speed	58 rpm
voltage	400 Volt
power	1,5 KW
material in contact w/ medium	AISI316 (V4A) 1.4571
nameplate	Yes
shaft length	1700 mm
shaft diameter	40 mm
blade diameter	700 mm

2

1



B-B (1 : 15)



		BEMASSUNGEN SIND IN mm		NAME		FIT-10066	
				GEZEICHNET			
				DATUM			
				GRUNDMOTYP/PROD.		SRTGMK/1,5-58	
				QUALITÄT		1,5 KW 58 UPM	
				KOMMENTARE:		400 V 50/60 Hz IE3	
NÄCHSTBAUGR.		VERWENDET AUF		DIN/ISO		10066	
		Werkstoff 1.4301		A		AND.	
ANWENDUNG		ZEICHNUNG NICHT SKALIEREN		GERICHT:		BLATT 1 VON 1	

2

1

A.2 Bomba impulsora

Serie MO Normalizada
Electrobombas centrifugas monobloc horizontal



CURVA / CURVE / COURBE

Modelo Model Modèle	Cod.	P2		I (A)			Ø		Caudal / Flow / Débit (m³/h)													
		kW	CV	3 - 230V	3 - 400V	3 - 690V	Asp	Imp	0	21	24	27	30	33	36	42	48	54	60	66	72	78
		Altura manométrica / Head / Hauteur (m)																				
MO50-125 B	1444	3	4	12	8	-	65	50	20,2	20	19,8	19,3	19,1	18,7	18,3	17,4	16,4	15,3	14	12,7	11,2	
MO50-125 A	1445	4	5,5	15,4	10	-	65	50	25	24,8	24,6	24,4	24,2	23,8	23,5	22,7	21,8	20,8	19,6	18,1	16,5	
MO50-160 B	1446	5,5	7,5	-	14	7	65	50	31	30,5	30,3	30,1	29,8	29,5	29	28	26,7	25,1	23,3	21,3	19,1	16,8
MO50-160 A	1447	7,5	10	-	16	9,5	65	50	37,5	37	36,9	36,8	36,6	36,4	36,1	35,1	34	32,6	31	29,1	26,9	24,5
MO50-200 C	1448	9,2	12,5	-	18	10	65	50	47		45,7	45,1	44,5	43,7	42,9	40,2	38,5	35,9	33	29	24,5	
MO50-200 B	1449	11	15	-	22	13	65	50	52		51	50,5	50	49,3	48,5	46,8	44,7	42,2	39,5	35,9	32	
MO50-200 A	1450	15	20	-	28	17	65	50	58,5		58,1	58	57,5	57	56,4	55	53,2	51,3	49	46,3	42,8	38,8
MO50-250 C	1451	15	20	-	32,5	17,9	65	50	71,5		70,8	70,3	69,7	69	68,3	67,6	66	64	61,5	58,6	55	50,5
MO50-250 B	1452	18,5	25	-	41,5	22,9	65	50	78,5		78	77,4	76,8	76,1	75,3	74,5	72,8	70,6	68,2	65,5	62,2	58,3
MO50-250 A	1453	22	30	-	51,5	28,4	65	50	90			89,5	88,8	88,3	87,7	86,1	84,5	82,7	80,5	78	75,2	71,7

Modelo Model Modèle	Cod.	P2		I (A)			Ø		Caudal / Flow / Débit (m³/h)													
		kW	CV	3 - 230V	3 - 400V	3 - 690V	Asp	Imp	0	30	36	42	48	54	60	66	72	84	108	120	132	144
		Altura manométrica / Head / Hauteur (m)																				
MO65-125 B	1454	5,5	7,5	-	11	7	80	65	21,5	21	20,7	20,5	20,4	20,1	19,7	19,3	18,8	17,7	14,3	12,3		
MO65-125 A	1455	7,5	10	-	16	9,5	80	65	25	24,8	24,6	24,4	24,3	24,1	23,9	23,7	23,4	22,3	19,4	17,5	15	
MO65-160 C	1456	9,2	12,5	-	19,5	10	80	65	31,5			31,2	31,1	30,8	30,5	30,1	29,6	28,3	24,6	22,1	19,3	16
MO65-160 B	1457	11	15	-	23	13	80	65	35			34,6	34,4	34,2	34	33,7	33,3	32,1	28,8	26,7	24,1	21,1
MO65-160 A	1458	15	20	-	27	17	80	65	41			40,8	40,6	40,4	40,2	40	39,7	38,9	36,2	34,3	32,2	29,8
MO65-200 C	1459	15	20	-	31,4	17,5	80	65	45					44,8	44,5	44,1	43,7	42,3	38	35,3	32	
MO65-200 B	1460	18,5	25	-	39	24	80	65	50					49,5	49,3	49	48,5	47,3	43,5	41	38	
MO65-200 A	1461	22	30	-	45	25	80	65	57					56,7	56,5	56,2	55,7	54,7	51,6	49,6	47,1	44
MO65-250 B	1462	30	40	-	63,5	35	80	65	80					79,5	78,5	77,3	76	73	65	60	54,5	48,5
MO65-250 A	1463	37	50	-	74,5	41	80	65	90					89,5	88,5	87,5	86,5	84	76,5	72	66,5	60,5

Modelo Model Modèle	Cod.	P2		I (A)			Ø		Caudal / Flow / Débit (m³/h)														
		kW	CV	3 - 230V	3 - 400V	3 - 690V	Asp	Imp	0	66	72	84	108	120	144	156	168	180	195	210	225	240	
		Altura / Head / Hauteur (m)																					
MO80-160 D	1464	11	15	-	21	13	100	80	26	25,6	25,3	24,7	22,9	21,8	19,3	17,9	16,3	14,6					
MO80-160 C	1465	15	20	-	26	17	100	80	30	29,6	29,3	28,7	27	25,9	23,4	22	20,4	18,7	16,4				
MO80-160 B	1466	18,5	25	-	35	21	100	80	34,5	34,1	33,9	33,4	32	31	29	27,7	26,4	25	22,9	20,3			
MO80-160 A	1467	22	30	-	41	23	100	80	38			37,9	37,3	36,2	35,5	33,5	32,4	31,2	29,9	28	25,8	22,9	
MO80-200 B	1468	30	40	-	63,5	35	100	80	51				50,8	50,3	49,8	48,6	47,7	46,7	45,5	44,8	41,6	38,6	
MO80-200 A	1469	37	50	-	74,5	41	100	80	60					59,2	58,6	57,3	56,4	55,5	54,3	52,7	50,8	48,5	46,1

Bajo demanda consultar prestaciones a 1.450 r.p.m. y mayores prestaciones. / Upon request consult performances at 1.450 r.p.m and higher performances. / Sur demande consultez les prestations à 1.450 r.p.m. et prestations supérieures.

Electrobombas centrífugas monobloc horizontal Serie MO Normalizada

18-19	Pág Catálogo	Código	Modelo	C.V.	P.V.P. Euros
		1430	MO32-160 B	3	1.283,00
		1431	MO32-160 A	4	1.329,00
		1432	MO32-200 C	5,5	1.674,00
		1433	MO32-200 B	7,5	1.758,00
		1434	MO32-200 A	10	1.827,00
		1435	MO32-250 C	12,5	3.145,00
		1436	MO32-250 B	15	3.303,00
		1437	MO32-250 A	20	4.567,00
		1438	MO40-160 B	4	1.189,00
		1439	MO40-160 A	5,5	1.230,00
		1440	MO40-200 B	7,5	1.754,00
		1441	MO40-200 A	10	1.843,00
		1442	MO40-250 B	15	2.423,00
		1443	MO40-250 A	20	3.335,00
		1444	MO50-125 B	4	1.172,00
		1445	MO50-125 A	5,5	1.207,00
		1446	MO50-160 B	7,5	1.748,00
		1447	MO50-160 A	10	1.864,00
		1448	MO50-200 C	12,5	2.201,00
		1449	MO50-200 B	15	2.369,00
		1450	MO50-200 A	20	3.529,00
		1451	MO50-250 C	20	4.587,00
		1452	MO50-250 B	25	4.617,00
		1453	MO50-250 A	30	4.839,00
		1454	MO65-125 B	7,5	1.763,00
		1455	MO65-125 A	10	1.903,00
		1456	MO65-160 C	12,5	2.135,00
		1457	MO65-160 B	15	2.334,00
		1458	MO65-160 A	20	3.469,00
		1459	MO65-200 C	20	4.587,00
		1460	MO65-200 B	25	4.003,00
		1461	MO65-200 A	30	4.228,00
		1462	MO65-250 B	40	9.679,00
		1463	MO65-250 A	50	10.498,00
		1464	MO80-160 D	15	2.556,00
		1465	MO80-160 C	20	3.591,00
		1466	MO80-160 B	25	4.044,00
		1467	MO80-160 A	30	4.372,00
		1468	MO80-200 B	40	9.686,00
		1469	MO80-200 A	50	10.511,00



A.3 Tabla salarial



BOLETÍN OFICIAL DEL ESTADO



Núm. 238

Jueves 3 de octubre de 2019

Sec. III. Pág. 109468

ANEXO V

VI CONVENIO COLECTIVO ESTATAL DEL CICLO INTEGRAL DEL AGUA PARA LOS AÑOS 2018-2022									
TABLA SALARIAL DEFINITIVA AÑO 2022 (3% SOBRE TABLA 2021)									
GRUPO PROFESIONAL	SALARIO BASE	PLUS CONVENIO	COMPLEMENTO PUESTO DE TRABAJO	TOTAL MES	GRATIFICACIÓN EXTRAORDINARIA DE VERANO	GRATIFICACIÓN EXTRAORDINARIA DE NAVIDAD	TOTAL ANUAL 2022		
G.P. 1	1.018,04 €	227,48 €	174,75 €	1.420,27 €	1.018,04 €	1.018,04 €	19.079,27 €		
G.P. 2 - Nivel B	1.029,55 €	227,48 €	201,64 €	1.458,67 €	1.029,55 €	1.029,55 €	19.563,09 €		
G.P. 2 - Nivel A	1.051,64 €	227,48 €	215,06 €	1.494,17 €	1.051,64 €	1.051,64 €	20.033,29 €		
G.P. 3 - Nivel B	1.078,51 €	227,48 €	228,52 €	1.534,51 €	1.078,51 €	1.078,51 €	20.571,10 €		
G.P. 3 - Nivel A	1.110,20 €	227,48 €	241,95 €	1.579,63 €	1.110,20 €	1.110,20 €	21.175,96 €		
G.P. 4	1.146,69 €	227,48 €	255,39 €	1.629,56 €	1.146,69 €	1.146,69 €	21.848,05 €		
G.P. 5	1.183,19 €	227,48 €	268,85 €	1.679,52 €	1.183,19 €	1.183,19 €	22.520,57 €		
G.P. 6	1.219,65 €	227,48 €	282,31 €	1.729,43 €	1.219,65 €	1.219,65 €	23.192,43 €		
Artículo 31	Antigüedad 67,71 € anuales								
Artículo 35	Plus de nocturnidad 1,75 € por hora trabajada entre las 22:00 horas de la noche y las 06:00 horas de la mañana.								
Artículo 36	Plus de turnicidad 4,38 € por cada día efectivo en sistema de turnos de 24 horas al día los 365 días del año.								
Artículo 37	Plus por guardia 6,72 € por cada hora efectiva trabajada de guardia más una hora de descanso.								
Artículo 38	Plus por Retén 14,00 € dianos por cada día efectivo prestando el servicio de retén.								
Artículo 38	Tiempo de Intervención 11,25 € por cada hora efectiva de intervención								
Artículo 39	Kilometraje 0,22 € por kilómetro recorrido utilizando vehículo propio.								
Artículo 40	Plus festivos especiales 11,25 € por cada hora o fracción trabajada en la franja horaria								

ANEXO VI
Cuadro de inserción de las antiguas categorías en los grupos profesionales

Grupos profesionales	Área funcional técnica	Área funcional administrativa	Área funcional operaria
G.P. 1	Auxiliar Técnico/a, Calcadores y Auxiliar de Laboratorio	Aspirantes administrativos/vas	Personal de limpieza, Porteros/as, Conserjes, Ordenanzas, Guardas, Vigilantes, Serenos/as, Peón/a y Peón/a Especialista y Aprendices
	B		
G.P. 2	Delineantes y Topógrafos/as de 2ª	Almacenero/a, Auxiliar de Administración, Auxiliar Caja, Lector/a, Cobrador/a, Telefonista, Oficial 2ª Administrativo/a, Listeros/as y Perforistas.	Especialistas, Oficial/a 3ª, Oficial 2ª, y Conductor/a Clases C y D.
	A	Oficial/a 1ª Administrativo, Inspector de suministros y Operador informática.	Oficial/a 1ª, Montadores Mecánicos/a o Eléctricos, Vigilante/a de Obras e Inspector/a instalaciones
G.P. 3	Delineante de 1ª, Topógrafos/as de 1ª, Analista de Laboratorio y Técnicos/as Ayudantes	Subjefe/a de Sección, Encargado/a de Cobradores/as, Encargado/a de Almacén, Encargado/a de Lectores y Programador.	Subcapataz
	A	Analista informático y Jefe/a de Delegación	Encargado/a de Taller o Sección y Capataz
G.P. 4	Jefe/a de Sección, Titulado de Grado Medio, Jefe de Servicio		
G.P. 5	Titulado/a de Grado Superior, Titulado/a de Grado Medio con Jefatura de Servicio, Jefe/a de Grupo		
G.P. 6	Titulado/a de Grado Superior con Jefatura		

ANEXO VII
Cuadro explicativo de criterios generales, formación y factores determinantes por cada grupo profesional

G*	N*	CRITERIOS GENERALES	FORMACION	FACTORES DETERMINANTES
1	-	Tareas que se ejecuten según instrucciones concretas, claramente establecidas, con un alto grado de dependencia o supervisión, que requieran preferentemente esfuerzo físico o atención y que no necesiten de formación específica, salvo la ocasional de un período de adaptación.	Experiencia adquirida en el desempeño de una profesión equivalente y titulación de graduado escolar, certificado de escolaridad o equivalente	Alto grado de dependencia y supervisión, Esfuerzo físico.
2	B	Tareas que consisten en operaciones realizadas siguiendo instrucciones específicas, con alto grado de supervisión, que normalmente exigen conocimientos profesionales y aptitudes prácticas y cuya responsabilidad está limitada por una supervisión directa o sistemática.	Titulación o conocimientos adquiridos en el desempeño de su profesión equivalentes a Graduado Escolar o ESO, completada con formación específica en el puesto de trabajo.	Instrucciones específicas, supervisión, conocimientos profesionales.
2	A	Tareas que consisten en la ejecución de operaciones que aun en el caso de que se realicen bajo instrucciones específicas, requieran cierta iniciativa y adecuados conocimientos profesionales y aptitudes prácticas y que pueden tener encomendada la supervisión directa del trabajo realizado por sus colaboradores o colaboradoras.	Titulación o conocimientos adquiridos en el desempeño de su profesión equivalente a Ciclos Formativos de Grado Medio, o Formación Profesional 1er.º Grado, completada con formación específica en el puesto de trabajo.	Iniciativa, supervisión directa de sus colaboradores o colaboradoras.
3	B	Funciones que suponen la integración, coordinación y supervisión de tareas homogéneas, que requieren amplios conocimientos así como de iniciativa. Pueden tener una supervisión directa sobre el trabajo realizado por sus colaboradores o colaboradoras.	Titulación o conocimientos adquiridos en el desempeño de su profesión equivalentes a Bachillerato, Bachillerato Unificado Polivalente, Ciclos Formativos de Grado Medio o Formación Profesional 1er.º Grado, completada con una experiencia dilatada en el puesto de trabajo.	Conocimientos amplios, supervisión directa de sus colaboradores o colaboradoras.
3	A	Funciones que integran gestión de procesos y procedimientos que pueden ser de naturaleza heterogénea, que requieren amplios conocimientos así como de iniciativa y suponen la integración coordinación y supervisión Directa o Indirecta del trabajo realizado por sus colaboradores o colaboradoras.	Titulación o conocimientos adquiridos en el desempeño de su profesión equivalentes a Bachillerato, Bachillerato Unificado Polivalente, Ciclos Formativos de Grado Superior o Formación Profesional 2º Grado, completada con una experiencia dilatada en el puesto de trabajo.	Conocimientos amplios, iniciativa, supervisión directa e indirecta de sus colaboradores o colaboradoras.
4	-	Funciones con o sin responsabilidad de mando con un alto grado de Autonomía e iniciativa que suponen tareas complejas con un importante contenido de actividad intelectual o de interrelación humana.	Titulación o conocimientos adquiridos en el desempeño de su profesión equivalentes a estudios universitarios de grado medio, completada con una formación específica en el puesto de trabajo	Alto grado de autonomía.
5	-	Funciones que suponen la realización de tareas técnicas, complejas y heterogéneas, con objetivos globales definidos y alto grado de exigencia en autonomía, iniciativa y responsabilidad y que pueden comportar una responsabilidad directa sobre una o varias áreas funcionales. Habitualmente conllevan responsabilidad de mando sobre la organización que puede afectar a uno o varios colaboradores o colaboradoras.	Titulación o conocimientos adquiridos en el desempeño de su profesión equivalentes a estudios universitarios de grado medio, completada con una experiencia dilatada en su sector profesional, o a estudios universitarios de grado superior, completada con una formación específica en el puesto de trabajo	Amplia experiencia, autonomía, responsabilidad.
6	-	Funciones que suponen la realización de tareas técnicas, complejas y heterogéneas que integran responsabilidades sobre planificación, organización, dirección y coordinación, con objetivos globales definidos y amplio grado de exigencia en autonomía, iniciativa y responsabilidad. También aquellas que pueden comportar una responsabilidad completa por la gestión de una o varias áreas funcionales a partir de directrices generales de carácter amplio. Todo ello con responsabilidad de mando y dirección de personas o equipos.	Titulación o conocimientos adquiridos en el desempeño de su profesión equivalentes a estudios universitarios de grado medio, completada con una experiencia dilatada en su sector profesional, o a estudios universitarios de grado superior, completada con una formación específica en el puesto de trabajo.	Amplia experiencia, planificación, autonomía, responsabilidad de una o varias áreas funcionales.

G* – Grupo Profesional - N* - Nivel