



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

ESTUDIO DE LA DEPURACIÓN DE UN EFLUENTE REAL DE INDUSTRIA DE COCIDO DE CORCHO MEDIANTE OZONIZACIÓN

MEMORIA PRESENTADA POR:

Óscar Pérez Carreras

GRADO DE INGENIERÍA QUÍMICA

Convocatoria de defensa: Julio del 2016

CONTENIDO

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	PROCESOS DE OXIDACIÓN ORGÁNICA (OZONIZACIÓN).....	2
1.1.1	DEFINICIÓN Y TIPOS DE OXIDACIÓN ORGÁNICA.....	2
1.1.2	OZONO COMO OXIDANTE.....	3
2	ORIGEN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS	6
3	OBJETIVOS	11
4	METODOLOGÍA Y MATERIALES	11
4.1	PRETRATAMIENTO: COAG./FLOC. DE LAS AGUAS RESIDUALES.....	11
4.2	MÉTODOS DE ENSAYO DE TOXICIDAD Y BIODEGRADABILIDAD	12
4.2.1	ANÁLISIS DE DQO/DBO	12
4.2.2	ANÁLISIS DEL COT.....	13
4.2.3	ANÁLISIS MEDIANTE FANGOS ACTIVOS (RESPIROMETRÍA).....	13
4.2.4	ANÁLISIS MEDIANTE <i>VIBRIO FISCHERI</i>	14
4.2.5	ANÁLISIS CON EL FLUORÍMETRO.....	14
4.3	MATERIALES Y REACTIVOS.....	16
4.3.1	EXPERIMENTOS CON OZONO.....	16
5	RESULTADOS EXPERIMENTALES	21
5.1	TRATAMIENTOS PREVIOS Y CONDICIONES INICIALES.....	21
5.2	EXPERIMENTO 1.....	22
5.3	EXPERIMENTO 2.....	23
5.4	EXPERIMENTO 3.....	24
5.5	EXPERIMENTO 4.....	25
5.6	EXPERIMENTO 5.....	27
5.7	EXPERIMENTO 6.....	30
5.8	EXPERIMENTO 7.....	32

6	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	35
6.1	COT (CARBONO ORGÁNICO TOTAL)	35
6.2	DQO - DBO ₅ Y FACTOR	36
6.3	<i>VIBRIO FISCHERI</i>	38
6.4	FLUORIMETRÍA	39
7	ESCALADO A NIVEL INDUSTRIAL	40
8	ESTUDIO ECONÓMICO	44
8.1	PRESUPUESTO MAQUINARIA	44
8.2	GASTOS FIJOS	49
8.3	GASTOS VARIABLES	51
8.3.1	PRESUPUESTO DESTINADO A PRODUCTOS	51
8.3.2	CONSUMO DE ENERGÍA ELÉCTRICA	53
9	AHORRO POR EL TRATAMIENTO DE AGUAS	54
9.1	CANON DE SANEAMIENTO, CÁLCULO DEL AHORRO	54
9.1.1	TARIFAS DEL CANON ASOCIADAS A LA ENTIDAD DE SANEAMIENTO	54
9.1.2	CÁLCULO DE LA CUOTA VARIABLE	54
10	RENTABILIDAD	56
11	CONCLUSIONES	58
12	BIBLIOGRAFÍA	59
13	APÉNDICES	63
13.1	ÍNDICE TABLAS	63
13.2	ÍNDICE FIGURAS	64

1 INTRODUCCIÓN

Una de las tecnologías más importantes desarrollada en tratamiento de aguas residuales son los **procesos de oxidación avanzada** (POA). Estos procesos tienen por objetivo la eliminación de compuestos solubles no biodegradables, presentes en las aguas residuales.

El proceso consiste en una oxidación química en condiciones suaves de presión (P_{atm}) y temperatura hasta la mineralización completa de contaminantes. El agente oxidante es una especie muy reactiva: el radical hidroxilo ($OH\cdot$), que posee una elevada capacidad oxidante, y favorece tiempos de reacción muy cortos.

Debido a la altísima reactividad de estas especies es posible eliminar tanto compuestos orgánicos como inorgánicos logrando así una reducción y oxidación de la materia orgánica, disminuyendo DQO, COT y de forma asociada, la toxicidad en las aguas residuales tratadas. Además la generación de radicales se realiza a partir de oxígeno, hierro y agua oxigenada, en el caso del proceso foto-Fenton con catalizadores sólidos o soportados, cuando se aplica una catálisis heterogénea. Esto supone la ventaja de que los subproductos de reacción son únicamente agua y dióxido de carbono.

Los procesos de oxidación avanzada están considerados como la “mejor técnica disponible” para la depuración compuestos recalcitrantes, tóxicos, y contaminantes solubles no biodegradables.

Como fruto de proyectos de I+D+I, desarrollo de prototipos, pilotos industriales y estudios de viabilidad desarrollados en los últimos años sobre una amplia gama de aguas reales, esta tecnología se ha implantado con éxito, permitiendo la creación de instalaciones sencillas, procesos muy seguros, eficaces y con costes de operación muy reducidos en comparación con otras alternativas como la evaporación, oxidación húmeda, y gestión.



Figura 1. Parámetros que mejoran los procesos de oxidación avanzada.

PROCESOS NO FOTOQUÍMICOS	PROCESOS FOTOQUÍMICOS
--------------------------	-----------------------

Ozonización en medio alcalino (O₃/OH⁻)	Luz Visible/ O ₃ Fotocatálisis heterogénea.
Ozonización en medio ácido (O₃)	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV).
Procesos Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) y relacionados.	UV/peróxido de hidrógeno.
Oxidación electroquímica.	UV / O ₃ Foto — Fenton y relacionadas.
Radiólisis y y tratamiento con haces de electrones.	

Tabla 1. Tipos de tratamientos POA para la eliminación de contaminantes en aguas residuales.

En el proyecto, se han realizado los métodos marcados en rojo, permitiendo un estudio comparativo de varias técnicas, sobre unas aguas residuales de una industria corchera real.

1.1 PROCESOS DE OXIDACIÓN ORGÁNICA (OZONIZACIÓN)

1.1.1 DEFINICIÓN Y TIPOS DE OXIDACIÓN ORGÁNICA.

Una oxidación orgánica es un proceso que incluye una reacción en la cual disminuye el contenido de hidrógeno o se incrementa el de oxígeno, nitrógeno o halógeno de una molécula. En una oxidación orgánica, siempre se van a perder electrones. Es decir, cuando un compuesto orgánico se oxida, un segundo reactivo debe reducirse y viceversa.

Dentro de la oxidación orgánica podemos distinguir dos tipos de reacciones, las de **oxidación bioquímica**, que son aquellas que se utilizan en plantas de tratamiento biológico de residuos y surgen efecto sobre materia orgánica biodegradable, y procesos de **oxidación química**, en los que se oxida materia orgánica e inorgánica tóxica y no biodegradable.

También existen los procesos de **oxidación electroquímica**, producidos mediante reacciones anódicas en las que el oxígeno es transferido desde el disolvente a los productos que deben oxidarse. En estos últimos se utiliza energía eléctrica como vector de descontaminación ambiental.

En general, los procesos utilizados para el tratamiento de aguas con mejores resultados son los procesos de oxidación avanzada. Estos son métodos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes de manera que estos puedan ser eliminados o dejen de ser perjudiciales.

Existen muchos elementos con propiedades oxidantes que se pueden utilizar en todos los casos descritos, como pueden ser:

- Cloro e hipoclorito sódico
- Permanganato potásico
- Oxígeno
- Ozono
- Peróxido de hidrógeno

Estos reactivos producen especies transitorias poderosas como, por ejemplo, el radical hidroxilo, capaz de oxidar la muestra para degradarla o disminuir su toxicidad.

Las ventajas de este tipo de oxidación (POA) son las siguientes:

1. Los oxidantes son capaces de transformar químicamente al contaminante, de manera que este se transforme en algo no tóxico, se pueda eliminar o se elimine directamente mediante el tratamiento. Además, son capaces de eliminar compuestos generados en pretratamientos alternativos.
2. No suelen generar barros ni subproductos, o lo hacen en muy baja concentración.
3. Se pueden utilizar para eliminar contaminantes refractarios a otros métodos.
4. A diferencia de la mayoría de métodos, son útiles en procesos en los que la concentración de contaminantes es muy baja.
5. Normalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
6. Consume menos energía que la mayoría de métodos de oxidación.
7. Pueden servir como pretratamiento a métodos biológicos.

Sin embargo, es importante saber seleccionar correctamente el reactivo a utilizar, ya que dependerá de su efectividad y su coste, que el proceso tenga éxito o no. En este caso, como se ha comentado, se ha utilizado ozono como oxidante para la técnica de oxidación avanzada.

1.1.2 OZONO COMO OXIDANTE.

La oxidación avanzada mediante ozono forma parte de los procesos no fotoquímicos de oxidación. El ozono es un gas tóxico constituido por 3 átomos de oxígeno que se forma tras la disociación de dos átomos del gas oxígeno. A temperatura y presión ambiente es un gas de olor acre e incoloro. Al respirarse en grandes cantidades puede provocar irritación en los ojos y garganta. Este gas es capaz de absorber luz UV y, como este estudio indica, es un potente agente oxidante.

Las ventajas de utilizar este compuesto son las siguientes:

1. Tiene un poder oxidante muy elevado y actúa como bactericida.
2. Es fácil de producir sin producir olores ni gustos.
3. Los subproductos obtenidos en su uso son agua y oxígeno.
4. En su actuación en aguas mejora el gusto, color, filtración y biodegradabilidad.
5. Sirve como pretratamiento de procesos biológicos.

A su vez, el ozono presenta algunos inconvenientes:

1. Su utilización involucra procesos de transferencia de moléculas gaseosas en fases acuosas, viéndose esta operación limitada por características de transferencia de masa.
2. Se precisa de agitación, siendo trivial el uso de difusores, mezcladores y otros materiales de laboratorio.
3. El proceso de oxidación con ozono presenta unos gastos elevados.

Por otro lado, su formación puede dar mediante descargas eléctricas de alto voltaje en corrientes de aire seco o por medio de radiación UV.

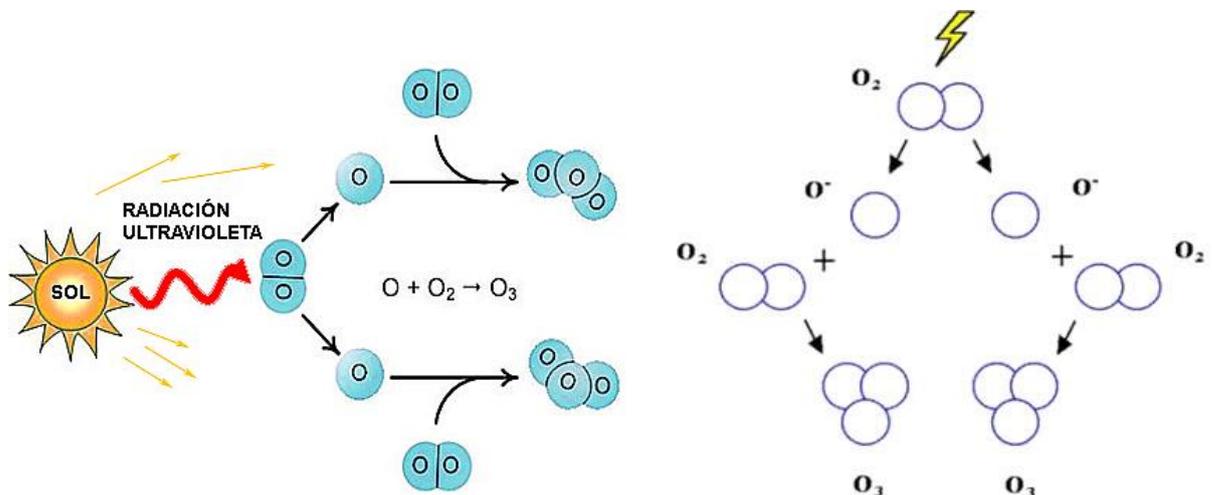


Figura 2. Vías de generación de ozono.

Formula empírica	O₃
Aspecto	Gas incoloro de olor acre
Masa molecular	48 g/mol
Punto de fusión	-193°C
Densidad relativa	1.6 g/cm ³

Tabla 2. Propiedades del ozono.

Este gas, una vez formado, tiene varios mecanismos de actuación:

- Puede reaccionar de **forma directa** con un sustrato mediante una reacción lenta y selectiva.
- O de **forma indirecta**, que se lleva a cabo mediante una reacción radicalaria, favorecida en medio alcalino y que es rápida y no selectiva.

Dependiendo del agua a tratar, su pH y la dosis de ozono que se le aplique, la materia orgánica que contenga el agua reaccionará de una manera u otra. Esto es, a pH alcalino el ozono reacciona preferentemente de manera indirecta, es decir, permite la formación de radicales hidroxilo que atacan a los compuestos orgánicos indistintamente.

En cambio, a pH ácidos, el ozono actúa únicamente de forma directa como oxidante, atacando a los dobles enlaces de los compuestos, de modo que es más selectivo y, por lo tanto, menos efectivo.

Además, se conocen diferentes mecanismos de reacción del ozono:

- Como dipolo, en el que actúa directamente al doble enlace.
- Ataque electrofílico sobre el doble enlace.
- Ataque nucleofílico.
- Ataque radical.
- Actuación como catalizador.

En este estudio se trató de comparar el mecanismo de reacción del ozono a pH neutros y básicos en aguas residuales de una industria corchera, a modo de comparar la efectividad del proceso e intentar optimizarlo trabajando en diferentes condiciones.

2 ORIGEN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS AGUAS

Las aguas residuales estudiadas proceden de una instalación de la industria de cocido del corcho de una empresa ubicada en la provincia de Badajoz, conocida como Inexcor. Estas aguas han sido elegidas porque son representativas de aguas residuales parcialmente biodegradables de industrias que utilizan productos naturales pero que contienen compuestos muy refractarios a la oxidación y que suponen por tanto un grave problema de vertido.

Esta empresa utiliza los alcornoques situados en la zona para una primera fase de saca o descorchado de los mismos. Después, los dejan en reposo unos 6 meses para eliminar la salvia del corcho y oxidar cierta cantidad de polifenoles que se encuentran en la propia corteza del árbol.



Figura 3. Descorchado o saca de la corteza del alcornoque.

Seguidamente, en el procesado del corcho, existe una etapa muy importante en donde se sumergen las losas de la saca durante una hora en agua hirviendo en una caldera de 15 m³. La misma agua puede ser utilizada de 20 a 30 veces constituyendo una cadena cíclica en la que se acumulan sustancias como sales minerales, taninos, compuestos con largas cadenas de carbono y azúcares entre otros muchos compuestos, que pueden llegar a concentrarse y llegar a ser focos de contaminación.



Figura 4. Cocido de la corteza del alcornoque.

A continuación, se seca el corcho y se deja unas 3 semanas en unas cámaras en las que se controla la humedad y la temperatura para que el corcho producido no esté en contacto con factores externos que puedan perjudicar al producto.



Figura 5. Estabilizado del corcho.

Finalmente el corcho se prepara en forma de tiras para la producción de tapones y estos se pulen para ser rectificadas. El material sobrante se utiliza para la formación de más tapones aglomerados o para su aplicación en materiales de construcción o aislantes.



Figura 6. Preparado del corcho y obtención del producto deseado.

De esta manera, en el proceso de hervor del corcho, el agua resulta contaminada por diferentes sustancias que no se deben verter al medioambiente sin un tratamiento previo. La mayoría de estos contaminantes tienen estructuras derivadas de ácidos fenólicos de diferente complejidad, entre las que se pueden resaltar como ejemplo las siguientes:

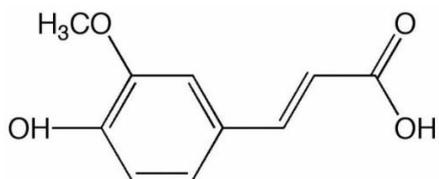


Figura 7. Derivados de ácidos fenólicos.

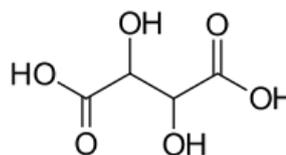


Figura 8. Ácido tartárico

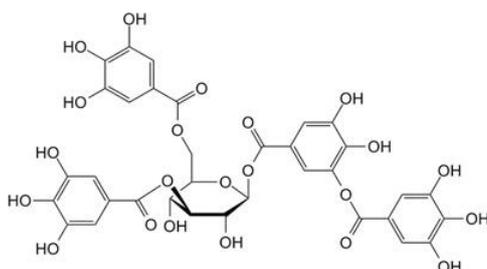


Figura 9. Fracciones de ácido tánico

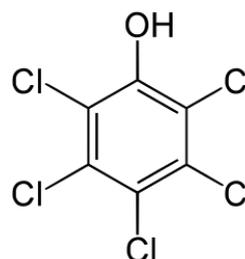


Figura 10. Pentaclorofenol.

Estos compuestos son difíciles de degradar por métodos convencionales y contaminan las aguas de manera que se imposibilita su vertido en el medioambiente. Además, en el proceso de ebullición del corcho, se acumulan grandes cantidades de estos contaminantes, lo que conlleva más gastos económicos y más dificultad de eliminarse completamente de las aguas a tratar. El resultado del procesado son aguas fuertemente contaminadas con materia orgánica biorecalcitrante, con altos valores de carbono orgánico disuelto (COD) y de DQO (Demanda Química de Oxígeno), además de bajos valores de pH y baja toxicidad.

Con estas características resulta difícil utilizar métodos biológicos debido a que la alta concentración de compuestos orgánicos con cierta toxicidad y parcial biodegradabilidad, inhiben los fangos activos que permiten la descontaminación. Por esta razón se hace imprescindible el estudio de diferentes vías de tratamiento, siendo una de las más satisfactorias la utilización de procesos de oxidación avanzada.

Estos métodos se basan en la utilización de reactivos altamente oxidantes (ozono, peróxido de hidrógeno...) para generar radicales hidroxilo capaces de oxidar indirectamente los contaminantes presentes en las aguas.

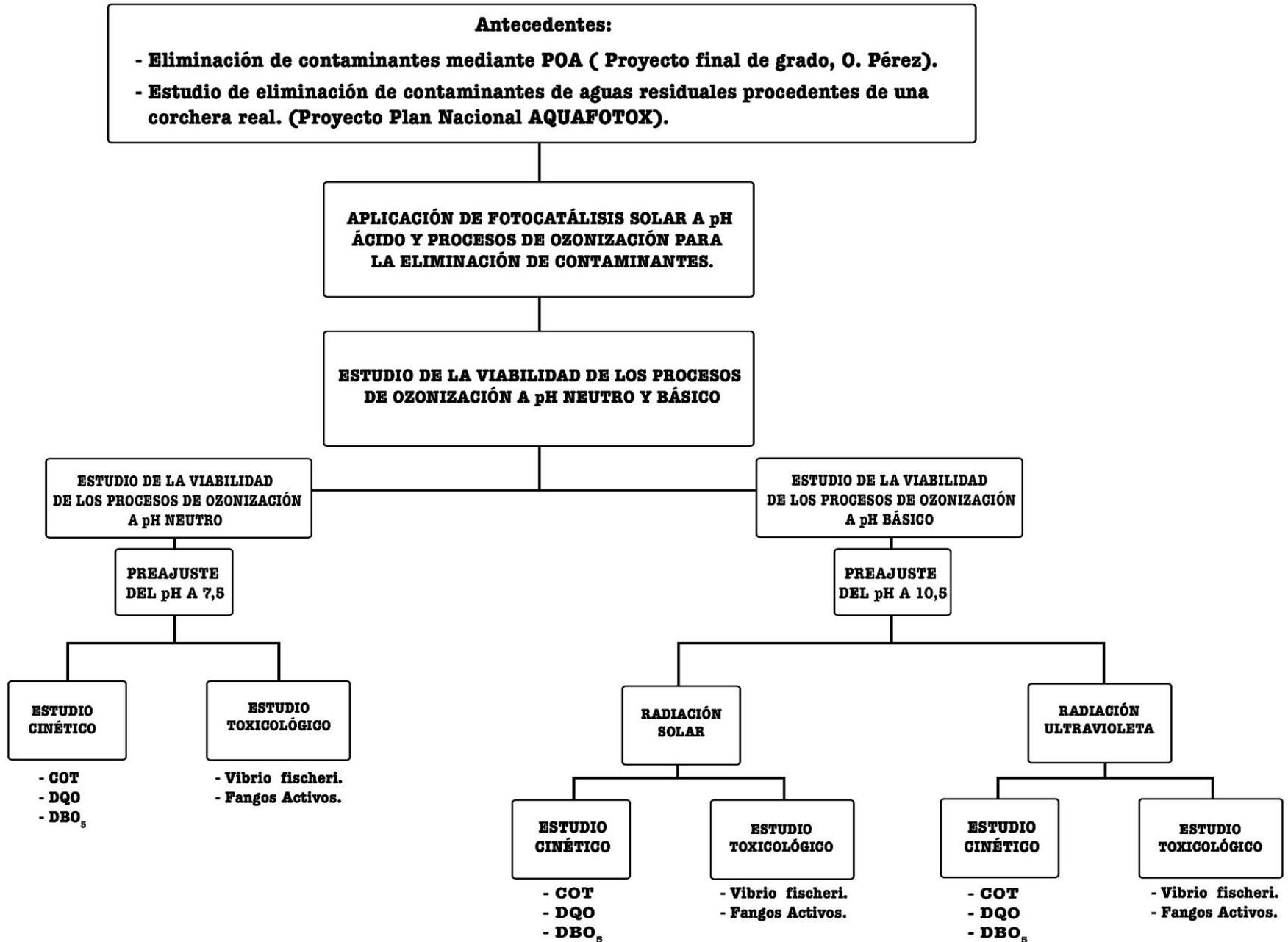
Además, en casos de aguas muy concentradas, como es el caso de las aguas provenientes de la industria corchera, resulta más efectiva la utilización de estos reactivos con acoplamiento de radiación, ya sea solar o luz ultravioleta. Está demostrado que la radiación favorece la formación de radicales hidroxilo que oxidan la muestra.

Por otro lado, para mejorar el rendimiento oxidativo, se suele realizar como pretratamiento una floculación/coagulación para la eliminación de los posibles contaminantes sólidos que puedan contener estas aguas. Estos sólidos dificultarían la penetración de la radiación en la muestra, con lo que se requiere su eliminación para mejorar el proceso.

Sin embargo, resulta difícil encontrar una solución general para eliminar los contaminantes de aguas complejas como las de la industria corchera; por lo que se están realizando diferentes estudios para optimizar los POA y así poder utilizarse, en un futuro, en su tratamiento.

Así pues, en este proyecto, se tratará de eliminar estos compuestos por POA seleccionados, tratando de disminuir los altos valores de DQO y COD contenidos en la muestra, así como aumentar su biodegradabilidad para su posible reutilización y vertido.

Diagrama de flujo del trabajo planteado:



3 OBJETIVOS

- Conocer los tratamientos de oxidación avanzada como método de descontaminación de aguas residuales.
- Introducirse en el ámbito del I+D+I mediante la experimentación con este tipo de procesos.
- Familiarizarse con los materiales e instrumentos del laboratorio
- Observar la efectividad del tratamiento de ozono en diferentes condiciones y ensayos.
- Analizar y comprender el efecto del ozono sobre los contaminantes

4 METODOLOGÍA Y MATERIALES.

4.1 PRETRATAMIENTO: COAGULACIÓN/FLOCULACIÓN DE LAS AGUAS RESIDUALES

Antes de empezar con los ensayos, las aguas a analizar se sometieron a un tratamiento de Coagulación y Floculación, para poder así, trabajar con ellas de una manera más eficiente. Este tratamiento, puede formar sólidos de algunos componentes, y así, eliminar compuestos que pueden ser tóxicos para el proceso. Para ello, procedimos de la siguiente manera:

Se trabajó con cuatro litros de agua residual de la industria corchera. En primer lugar, a este volumen, se le añadió un compuesto coagulante y otro floculante:

- Coagulante: Cloruro férrico 1.5mg/L
- Floculante: Magnafloc 0.5mg/L

A continuación, se introdujo la muestra en vasos de precipitados de un litro y se sometió a agitación. De manera que, se siguieron estas pautas:

- 100 rpm durante 3 minutos
- 30 rpm durante 30 minutos
- 30 minutos en reposo para sedimentación

Por último, cuando se comprobó que la muestra había sedimentado, se procedió al filtrado mediante la bomba de vacío, con lo que se pretende eliminar la mayor cantidad de sólidos posible. La operación del filtrado se repite dos veces con el fin de obtener un mayor rendimiento del pretratamiento.

4.2 MÉTODOS DE ENSAYO DE TOXICIDAD Y BIODEGRADABILIDAD

En la práctica, se analizaron las muestras por distintos métodos para determinar el grado de toxicidad de las aguas y para estudiar la viabilidad de los resultados de los experimentos realizados mediante el ozono. Hay diversos métodos que son utilizados universalmente y tienen una gran aplicación en los sistemas de análisis de cualquier laboratorio. De todos ellos, se usaron los siguientes:

4.2.1 ANÁLISIS DE DQO/DBO

La demanda química de oxígeno (DQO) determina la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica en una muestra de agua residual, bajo condiciones específicas de agente oxidante, temperatura y tiempo.

Las sustancias orgánicas e inorgánicas oxidables presentes en la muestra, se oxidan mediante reflujo en solución fuertemente ácida (H_2SO_4) con un exceso conocido de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) en presencia de sulfato de plata ($AgSO_4$) que actúa como agente catalizador, y de sulfato mercuríco ($HgSO_4$) adicionado para eliminar la interferencia de los cloruros. Después de la digestión, el exceso de $K_2Cr_2O_7$ sin reducir se valora con sulfato ferroso de amonio; se usa como indicador de punto final el complejo ferroso de ortofenantrolina (ferroina). La materia orgánica oxidable se calcula en términos de oxígeno equivalente.

Para llevar a cabo estos análisis, se debe meter una cantidad determinada de las aguas tratadas en unos tubos preparados para diferentes concentraciones de contaminantes. Dependiendo de la concentración aproximada de contaminantes que esperamos de las aguas tratadas, deberemos utilizar tubos (Kits) de una concentración o de otra y añadir la cantidad de agua que soliciten. Una vez añadida la muestra, los tubos se deben someter a un aumento de temperatura, para ello se utilizó un termoreactor que los mantenía a $148^{\circ}C$ durante 2 horas.

Por otro lado, la DBO es la cantidad de oxígeno que los microorganismos, especialmente bacterias, hongos y plancton, consumen durante la degradación de las sustancias orgánicas contenidas en la muestra.

La DBO se utiliza para medir el grado de contaminación biodegradable y se expresa en miligramos de oxígeno diatómico por litro (mgO_2/l). Como el proceso de descomposición varía según la temperatura, este análisis se realiza en forma estándar durante cinco días a $20^{\circ}C$; esto se indica como DBO_5 .

Así pues, se puede decir que la diferencia principal entre la DBO y la DQO es que la DQO engloba la DBO, es decir, la DBO es parte de la DQO pero se limita la demanda de oxígeno de los microorganismos presentes en las aguas residuales (de la fracción biodegradable).

Los resultados que se obtienen del sensor de DBO_5 (Oxitop) se deben corregir, es decir, dependiendo de la cantidad de muestra que se le añade al experimento, estos resultados se deberán multiplicar por un número específico, que será el que utilicemos para calcular la relación DBO/DQO.

El mismo factor que nos dará la relación entre los datos de DBO y los de DQO_5 , nos proporcionará información sobre la capacidad de las aguas para ser depuradas biológicamente. El valor limitante para determinar biodegradabilidad es de 0.4, es decir, cuando un análisis obtenga un valor o igual o superior, las aguas se considerarán biodegradables, esto es, se le podrá aplicar un tratamiento biológico para la oxidación de sus contaminantes.

4.2.2 ANÁLISIS DEL COT.

El COT (Carbono Orgánico Total) es uno de los parámetros en el estudio de la contaminación del agua por compuestos orgánicos. Dado que incluye todos los compuestos de carbono, está definido exactamente y es una cantidad absoluta. Este parámetro puede determinarse directamente mediante un analizador de carbono.

Este equipo realiza una combustión catalítica de la muestra, esto es, se calienta la muestra a altas temperaturas, de manera que todo el carbono orgánico se transforma a CO_2 , y se separa del agua para terminar en un sensor que determina la cantidad de este carbono. Por otro lado, se repite el procedimiento con una cierta acidificación de la muestra para poder obtener el carbono inorgánico que pueda contener la misma.

4.2.3 ANÁLISIS MEDIANTE FANGOS ACTIVOS (RESPIROMETRÍA).

La depuración biológica por fangos activos o, lodos activados es un proceso biológico empleado en el tratamiento de aguas residuales, que consiste en el desarrollo de un cultivo bacteriano disperso en forma de flóculo en un depósito agitado, aireado y alimentado con el agua residual. Este cultivo es capaz de metabolizar como nutrientes los contaminantes biológicos presentes en esa agua, de manera se puede analizar la toxicidad de unas aguas, simplemente con la medición de la tasa de respiración del flóculo mediante un oxímetro en un respirómetro.

Este equipo consiste en un electrodo que mide la cantidad de oxígeno que pasa por este a lo largo del tiempo. De esta manera, cuando los fangos son alimentados, la tasa de respiración aumenta, y el monitor del equipo indica cómo va aumentando a lo largo del tiempo.

Por otro lado, al introducirse el agua residual, el flóculo responde con una tasa de respiración más baja, ya porque esté más diluido, o porque los contaminantes de esta agua provoca la inhibición de estos microorganismos.

El análisis de las gráficas resultantes permiten discernir si una agua es tóxica o no, dependiendo de la disminución de la tasa de respiración al introducir el agua residual.

4.2.4 ANÁLISIS MEDIANTE *VIBRIO FISCHERI*

Uno de los tipos de bioensayos más utilizados mundialmente es el de toxicidad aguda con la bacteria *Vibrio fischeri* (*Photobacterium phosphoreum*).

Se trata de una bacteria marina luminiscente (emite luz cuando es expuesta a una reacción química con otra sustancia). En condiciones ambientales “normales” estas bacterias emiten luz de forma natural, requiriendo para ello oxígeno en una concentración por encima de 0.5 mg por litro de agua.

La prueba consiste en medir la luminiscencia que emite la bacteria, tras exponerla a una muestra contaminada durante un periodo de 5 a 30 minutos. La intensidad de la luz emitida se comparará en los dos casos: el de condiciones normales, y el de condiciones expuestas. La disminución de este valor será proporcional a la carga tóxica de la muestra sujeta a estudio.

4.2.5 ANÁLISIS CON EL FLUORÍMETRO.

Debido a que la mayoría de los compuestos químicos disueltos en agua interactúan con la luz, la espectroscopia de fluorescencia puede ofrecer información de un modo rápido y eficaz sobre la calidad de una muestra de aguas residuales depuradas. Los compuestos con moléculas de mayor tamaño como el ácido ftálico presentan una fluorescencia que se determina en el fluorímetro que otros componentes más pequeños no muestran. Por esto, si se observa una disminución de la fluorescencia se debe a la oxidación de estas moléculas.

De esta manera, gracias al fluorímetro que se dispone en el laboratorio, obtenemos unas gráficas que indican la fluorescencia de la muestra y, con lo cual, la variación de la estructura de la misma de una manera cualitativa.

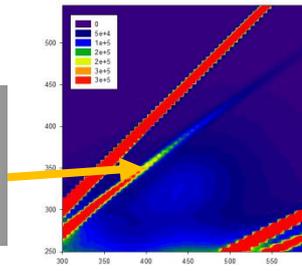
Por otro lado, cabe destacar la relevancia de algunas dispersiones en las gráficas representadas que se dan a lo largo de todos los ensayos, como observaremos posteriormente:

En la práctica, un ejemplo de gráfica es:

- Eje $x \rightarrow$ longitudes de onda de emisión.
- Eje $y \rightarrow$ longitudes de onda de excitación.
- Eje $z \rightarrow$ intensidades de fluorescencia.

Dispersión Rayleigh de primer orden.

Dispersión Raman de primer orden.



Dispersión Raman de segundo orden.

Dispersión Rayleigh de segundo orden.

Figura 11. Representación de las dispersiones de Rayleigh y Raman en el ensayo de fluorimetría.

Así pues, las diferentes dispersiones que se muestran se deben, en un primer instante, a cuando la luz se encuentra con las moléculas del aire.

En este caso, el modo predominante de dispersión es la dispersión elástica llamada dispersión de Rayleigh. Esta dispersión es responsable del color azul del cielo, y es la debida a defectos de la red cristalina o presencia de impurezas.

Por otro lado, también es posible que los fotones incidentes interactúen con las moléculas de tal manera que ganen o pierdan energía, de modo que los fotones dispersos son desplazados en frecuencia. Tal dispersión inelástica se denomina dispersión Raman.

Las dispersiones de primer orden es donde se consideran intercambios de energía y momento de la radiación con la materia. Este se debe a la estimulación de un proceso característico (excitaciones elementales). La radiación emitida obedecerá la ley de conservación de energía y la ley de conservación del momento.

Análogamente, las dispersiones de segundo orden son procesos donde se intercambian energía y momento por medio de dos excitaciones elementales. Como se ha indicado, estas dispersiones aparecerán en todos los análisis realizados, por lo que no se tendrán en cuenta a la hora de evaluar la caída de fluorescencia que indicará la caída de toxicidad de la muestra.

Finalmente, en este proyecto, se evaluó la fluorimetría correspondiente a los experimentos 4, 5 y 6, en los cuales se empieza a observar una disminución de la toxicidad.

4.3 MATERIALES Y REACTIVOS

4.3.1 EXPERIMENTOS CON OZONO.

En primer lugar, se describirán los materiales y reactivos utilizados para la realización de los experimentos.

De los cuales se deben destacar:

Material de laboratorio:

Material diverso de laboratorio entre los que se encuentran los vasos de precipitados, los matraces aforados, pipetas, balanzas, espátulas...



Figura 12. Material de laboratorio.

Generador de ozono:

Permite la generación de ozono mediante descarga eléctrica y se introduce mediante tubos al reactor.



Figura 13. Generador de ozono y reactor utilizado.

Lámpara ultravioleta:

Emite en la región ultravioleta del espectro con una longitud de onda de 254 nm.



Figura 14. Lámpara de UV.

Lámpara del espectro visible:
Permite la radiación en el espectro visible (400-700 nm).

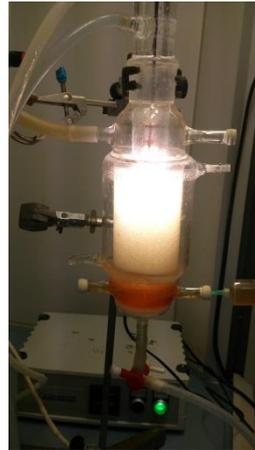


Figura 15. Lámpara del espectro visible utilizada.

Filtros milipore:
Con un diámetro de 0.45 μm , permiten la eliminación de las impurezas en disolución.



Figura 16. Filtros milipore utilizados en la extracción de muestras.

Agitador:
Se utiliza en el pretratamiento de floculación/coagulación.



Figura 17. Agitador múltiple utilizado en el pretratamiento de floculación/coagulación

Bomba de vacío:
Se utiliza para filtrar los contaminantes de la muestra en el pretratamiento de floculación /coagulación.



Figura 18. Bomba de vacío utilizada en el filtrado.

Y los reactivos utilizados fueron el ozono y la muestra a tratar, además del magnafloc y el cloruro férrico utilizados como floculante y coagulante, respectivamente, en la muestra a tratar.

Cabe destacar que el generador de ozono cuenta con cuatro generadores, y cada uno de ellos produce una cantidad de ozono diferente. En concreto, cada uno de estos genera:

Primer generador	0.54 mg de O ₃ /min
Segundo generador	0.40 mg de O ₃ /min
Tercer generador	0.93 mg de O ₃ /min
Cuarto generador	1.45 mg de O ₃ /min

Esto es importante dado que dependiendo de los generadores que se activen, se proporcionará una cantidad u otra de ozono a la muestra a tratar.

En segundo lugar, se describen los materiales utilizados en los diferentes métodos de ensayo de toxicidad y biodegradabilidad:

Test DQO con los reactivos:

Permiten el análisis de la DQO de las diferentes muestras tomadas de los ensayos.



Figura 19. Tubos de test de DQO utilizados en el análisis.

Termostato:

Utilizado para la digestión de los tubos de test de DQO.



Figura 20. Termostato utilizado en la digestión de los tubos de test de DQO.

Medidor de DQO:

Proporciona el valor concreto de DQO de los tubos de ensayo.

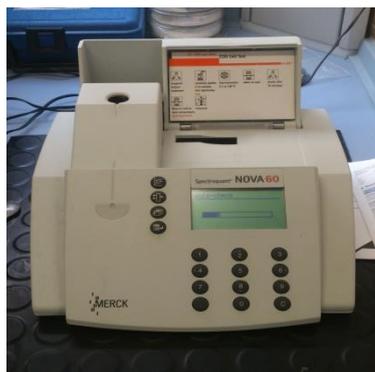


Figura 21. Medidor de DQO utilizado en el análisis de la DQO.

Oxitop y botellas de borosilicato:

Utilizados para el análisis de las DBO_5 .



Figura 22. Botellas y oxitop utilizados en el análisis de la DBO_5 .

Además de los reactivos; agua destilada, hidróxido de sodio (NaOH) en perlas, disolución de anilintiourea – inhibidor de la nitrificación ($5g/L C_4H_8N_2S$), cloruro sódico (NaCl), cloruro potásico (KCl), cloruro de calcio dihidratado ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$) para el ensayo de la DBO_5 .

Equipo de medición del COT:

Proporciona los valores de COT (Carbono orgánico total) y CI (Carbono inorgánico) de las muestras a analizar. Marca “Shimadzu TOC-Analizador de carbono orgánico total”



Figura 23. Equipo utilizado para la medición del carbono orgánico total.

Respirómetro de fangos activos:
Proporciona gráficas de la tasa de respiración de los fangos a medida que avanza el tiempo.



Figura 24. Equipo utilizado en el ensayo de respirometría por fangos activos.

Medidor de luminiscencia de la bacteria *Vibrio Fischeri*.



Figura 25. Equipo de medición de luminiscencia de la bacteria *Vibrio Fischeri*.

Además de una disolución regeneradora al 2% en sal para la activación de la bacteria y la necesidad de reactivos para regular a un pH neutro, que es donde trabaja la *Vibrio Fischeri*.

Fluorímetro:
Proporciona los espectros de absorción de las muestras analizadas.



Figura 26. Equipo medidor de la fluorescencia de la muestra a analizar o fluorímetro.

5 RESULTADOS EXPERIMENTALES

5.1 TRATAMIENTOS PREVIOS Y CONDICIONES INICIALES.

Con todo lo anterior, se dispone a mostrar los resultados obtenidos mediante los métodos descritos y todos los ensayos realizados.

En primer lugar, se empezó con el ensayo del efecto del ozono ante el agua residual de la corchera ya floculada y filtrada. Sin embargo, anteriormente se midieron los parámetros iniciales del agua en cada experimento, para poder después comparar los efectos que ofrecía la ozonización de la muestra.

El agua contenía una cantidad de contaminantes muy elevada. Tal que:

TOC	495.1 mg/l
DQO sin filtrar	4820 mg/l
DQO filtrada	3733 mg/l
pH	3.6

Tabla 3. Resultados de las aguas iniciales después de la primera filtración.

Se apreció que la DQO filtrada disminuyó en un orden de 1000 mg/l, por lo que decidimos filtrar otra vez el agua para eliminar los posibles sólidos que contaminaban la muestra y entorpecían los ensayos. Después de esto, se obtuvieron los siguientes resultados:

TOC	266.6 mg/l
DQO sin filtrar	1080 mg/l
DQO filtrada	875 mg/l
pH	3.8

Tabla 4. Resultados de las aguas iniciales después de la segunda filtración.

De esta manera la diferencia de DQO ya no era tan notable como la anterior, y además, como nos indica el TOC, cierta cantidad de carbono orgánico contaminante se eliminó en forma de sólido, facilitando la depuración del agua contaminada.

Además, para comprobar la relación entre DQO y la DBO, se midieron los resultados de DBO₅ para estas aguas, obteniendo los siguientes resultados a los cinco días:

Días	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5
Valor DBO	0	120	180	200	220

Tabla 5. Resultados de la DBO₅ de las aguas iniciales.

Al final de documento, se discutirán estos parámetros con la comparación de los otros experimentos realizados.

5.2 EXPERIMENTO 1.

Ensayo con ozono disuelto, (tiene dos maneras de actuar, de forma directa e indirecta). En los ensayos realizados se trabajó de manera que el ozono actuase de forma indirecta, formando radicales hidroxilo.

Para que ocurra esto, el ozono debe trabajar a pH básico. El agua a analizar tenía un pH ácido, pero se optó por aumentarlo añadiendo NaOH 1M, ya que la actuación de forma indirecta es más efectiva y menos selectiva. En otras palabras, el ozono actúa fuertemente sin interrupción alguna.

Posteriormente, se encendió el generador de ozono comprobando que todos los flujos de aire funcionasen correctamente, y la presión de salida de ozono fuera la deseada.

Con esto se decidió, inicialmente, empezar con el último generador al máximo, puesto que se pensó que con esa cantidad de ozono habría bastante para descontaminar la muestra de 250 ml dentro del reactor a lo largo del tiempo.

Además, se decidió que la muestra estaría durante 30 min, con un total de 43.5 mg de O₃, un caudal de oxígeno de 2L/min para la formación de este ozono y un pH de 7.5 en el que el ozono no es tan selectivo como en medios ácidos.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

t(min)	0	2	5	10	15	30
TOC(mg/L)	236.2	234.3	234.6	237	239	242.2
DQOF(mg/L)	700	602	582	578	574	554
DQOSF	898	828	704	686	672	636
pH	7.5	6.1	5.9	5.6	5.3	5.7
Cond (mS/cm)	2.51	2.52	2.66	2.58	2.56	2.57
T^a (C°)	26.1	24.6	24.3	23.3	23.6	22.9

Tabla 6. Resultados obtenidos del experimento 1.

En este ensayo determinamos que el agua era muy resistente a la oxidación. El carbono orgánico total aumentó, pero deducimos que podría ser el pequeño margen de error que tiene el equipo de análisis. Sin embargo, aun así, la DQO disminuyó muy, por lo que el agua continuaba contaminada, y debíamos realizar otro ensayo.

Por otro lado, el pH fue un indicador de que el ozono estaba actuando, aunque no muy intensamente. En otras palabras, al disminuir el pH se estaban formando ácidos debido a la oxidación de los enlaces dobles que presentaban los compuestos presentes en las aguas. Además, al romper las moléculas de estos enlaces, la conductividad aumentó debido al aumento de radicales y a las moléculas más pequeñas.

Como se suponía que la muestra no había sido afectada por el ozono que se introdujo, no se realizó un ensayo de DBO, puesto que las condiciones del agua era muy parecidas a las de las aguas de entrada al reactor.

5.3 EXPERIMENTO 2.

Con esto, se decidió aumentar el tiempo del ensayo a una hora, con el mismo generador en marcha, y con las mismas condiciones de entrada (Se añadió NaOH para aumentar el pH de 3.5 a 7.5). Así pues, se obtuvieron los siguientes resultados:

t(min)	0	2	5	10	15	30	60
TOC(mg/L)	250.2	247.4	243.8	243.3	242.4	241.7	238.6
DQOF(mg/L)	710	702	684	642	624	634	604
DQOSF	860	840	722	692	674	660	594
pH	7.5	5.9	5.4	5.4	5.3	5.1	5
Cond(mS/cm)	2.44	2.44	2.45	2.51	2.51	2.53	2.54
Tª(Cº)	20	21.4	22.2	21.2	22.4	20.9	19.9

Tabla 7. Resultados obtenidos del experimento 2.

Se sometió a una prueba de DBO₅ y los resultados fueron los siguientes:

Días	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5
Valor DBO	0	100	150	200	250

Tabla 8. Resultados de la DBO₅ del experimento 2.

Se observa de nuevo que la disminución del TOC era mínima en el tiempo de tratamiento. La DQO también disminuyó muy poco, y el pH continuaba bajando, pero no se notaban diferencias en cuanto a la toxicidad del agua. Esto nos indicaba que los compuestos se habían llegado a oxidar debido al ozono sin embargo no habían sido degradados hasta CO₂, que era nuestro objetivo.

Por otro lado, la DBO continuaba con unos valores extremadamente altos. Esto fue indicativo de una alta contaminación y está relacionada con procesos de anaerobiosis, haciendo que conforme esta sea más alta, se consuma el oxígeno del agua y puedan darse procesos anaerobios y en consecuencia producción de malos olores, desprendimiento de gases peligrosos, etc.

5.4 EXPERIMENTO 3.

Así pues, se decidió aumentar la cantidad de ozono que entraba al reactor para así aumentar la difusión de este en la muestra y conseguir, además de romper los enlaces de carbono, oxidarlos hasta la formación de CO₂.

Se conectaron los cuatro generadores de ozono, para conseguir degradar los componentes tóxicos de la muestra durante una hora. Con las mismas aguas (que se conservaban en la nevera) y con la subida de pH 3.5 hasta pH 7.5.

Así pues, se obtuvieron los siguientes resultados:

t(min)	0	2	5	10	15	30	60
TOC(mg/L)	252.3	249.6	249.4	248.4	244.8	244.3	237.7
DQOF(mg/L)	700	640	636	622	614	578	578
DQOSF	800	728	706	682	682	678	626
pH	7.5	5.7	5.4	5.2	5.1	4.9	4.8
Cond(mS/cm)	2.44	2.45	2.49	2.50	2.49	2.50	2.50
Tª(Cº)	17.8	17.9	18.4	19.7	18.9	19.2	18.7

Tabla 9. Resultados obtenidos del experimento 3.

Se analizó la DBO₅ y los resultados fueron los siguientes:

Días	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5
Valor DBO	0	0	40	100	180

Tabla 10. Resultados de la DBO₅ del experimento 3.

Sin embargo, comparado con la cantidad de ozono aplicada en este ensayo los resultados no cambiaron en gran medida. Puesto que la DQO continuaba muy elevada, el TOC disminuía lentamente y el pH desfavorecía la actuación indirecta del ozono.

La DBO empezó a notar cambios positivos en la introducción de ozono en la muestra. Esto fue un indicio para continuar ensayando los posibles efectos de este tratamiento en las aguas residuales.

5.5 EXPERIMENTO 4.

Con estas condiciones, se intentó favorecer esta actuación indirecta por la vía más sencilla posible, aumentando el pH de la muestra para que el tratamiento sea más efectivo. Por esta razón, se aumentó a pH 10'5, dos horas de funcionamiento, y se activaron los cuatro generadores con el fin de obtener mejores resultados, con un agua descontaminada, y más o menos factible.

t(min)	0	2	5	10	15	30	60	120
TOC(mg/L)	254.3	252.4	250.5	248.7	249.1	243.8	240.4	242.0
DQOF(mg/L)	656					560	514	473
DQOSF	746					564	578	524
pH	10.5	8.3	8.0	7.4	7.2	6.7	6.1	5.4
Cond(mS/cm)	2.45	2.56	2.58	2.58	2.57	2.57	2.60	2.65
Tª(Cº)	22.0	21.6	21.3	21.3	20.7	20.7	20.3	20.0

Tabla 11. Resultados obtenidos del experimento 4.

Se sometió a una prueba de DBO₅ y los resultados fueron los siguientes:

Días	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5
Valor DBO	0	0	100	150	100

Tabla 12. Resultados de la DBO₅ del experimento 4.

En esta tabla, la ausencia de algunos datos de DQO fue debido a que no se quería derrochar test de DQO y así recoger solamente los valores iniciales y finales de la muestra, para poder observar la degradación de la materia toxica debidamente.

Se observó que los datos que mostraban toxicidad iban disminuyendo, pero no era lo suficiente para poder verter estas aguas al medio ambiente. La DBO hizo una fuerte bajada junto a la DQO respecto a las aguas iniciales. Sin embargo el pH ya se había modificado bastante, y era imposible optimizar el proceso aumentando este aún más.

Se decidió empezar con los ensayos de fluorimetría, y se obtuvo, para los distintos tiempos, unos resultados que se representan en las siguientes gráficas que nos mostraban la diferencia de fluorescencia emitida:

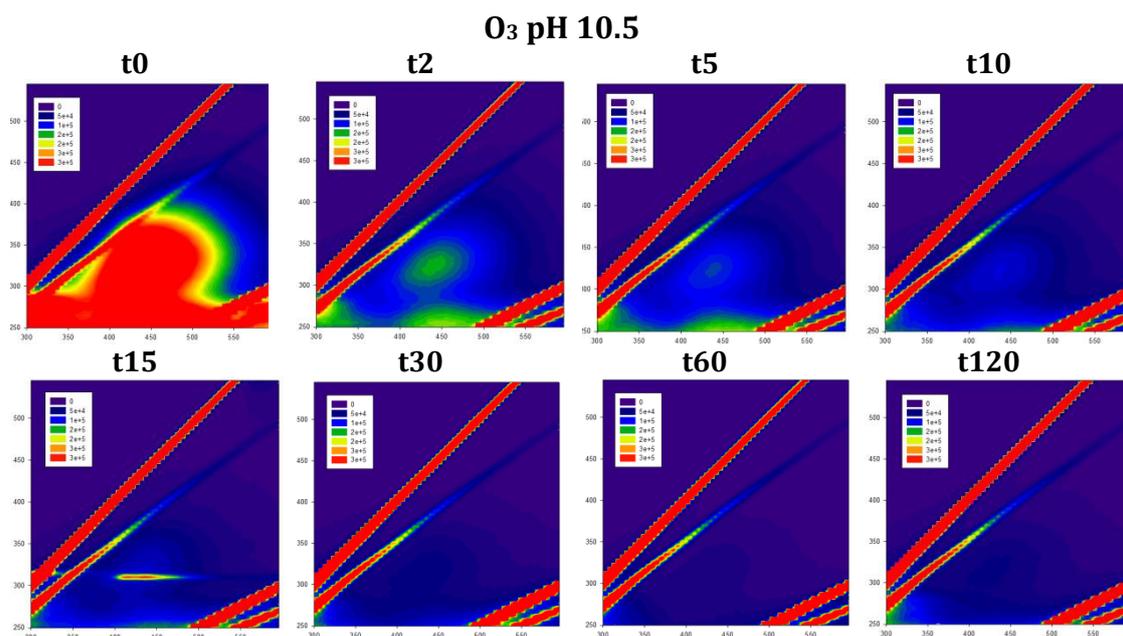


Figura 27. Representación de los resultados del análisis de fluorimetría del experimento 4.

La evolución de la fluorescencia emitida por las moléculas excitadas es claramente apreciable. Desde los dos minutos de tratamiento, la fluorescencia disminuyó considerablemente, quitando las dispersiones de Rayleigh y Raman anteriormente comentadas, indicando una oxidación de compuestos fluorescentes de la muestra.

Por otro lado, aunque no se aprecia una gran diferencia en los distintos tiempos de ejecución del ensayo, la muestra a tiempo final muestra una clara eliminación de la fluorescencia que emiten las moléculas, por lo que se deduce que se degradaron de la muestra, el ozono estaba actuando.

5.6 EXPERIMENTO 5.

La última opción por la que se decidió optar fue por utilizar luz visible y luz ultravioleta conjuntamente con los cuatro generadores de ozono activados (3.32 mg de O₃/min) y el pH aumentado a 10,5.

Como se ha comentado al inicio del proyecto, la luz incidente favorece la acción del ozono en cuanto al ataque que este aplica sobre las moléculas de carbono, por la formación de radicales hidroxilo. Por esta razón, el experimento se repitió, en primer lugar, con la luz visible, para ver si era suficiente y así no realizar el ensayo de la luz ultravioleta.

Las condiciones eran las mismas que en el ensayo anterior, sin embargo, la luz visible se insertaba en el reactor con una funda de cristal, que impedía los posibles deterioros de la lámpara y permitía a la muestra estar en contacto con la luz.

Con este ensayo, se pretendía observar mejores resultados en la disminución del COT y la DQO de manera que se pudieran verter estas aguas al medioambiente.

Con esto, se obtuvieron los siguientes resultados:

t(min)	0	2	5	10	15	30	60	120
TOC(mg/L)	253.5	259.7	258.0	251.3	246.7	237.2	226.0	223.5
DQOF(mg/L)	614	612	558	522	516	472	440	430
pH	10.5	8.4	7.7	7.6	7.5	6.5	6.2	5.6
Cond(mS/cm)	2.52	2.55	2.57	2.56	2.56	2.59	2.63	2.66
Tª(Cº)	6.0	18.9	20.9	23.1	25.5	33.1	22.1	20.3

Tabla 13. Resultados obtenidos del experimento 5.

Se sometió a una prueba de DBO₅ y los resultados fueron los siguientes:

Días	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5
Valor DBO	50	150	150	150	200

Tabla 14. Resultados de la DBO₅ del experimento 5.

Estos resultados fueron peores que en el ensayo anterior en cuanto a la demanda química de oxígeno, sin embargo, el COT disminuyó un poco más respecto al ensayo sin luz.

Además, la conductividad se vio mínimamente favorecida, con lo que las moléculas más grandes se rompieron y formaron moléculas más pequeñas y conductoras que en las condiciones iniciales.

Estos resultados indicaban que el efecto de la luz sobre los ensayos mejoraba el tratamiento. Los contaminantes analizados pueden ser fotosensibles y degradarse con la ayuda de radiación aplicada al sistema. La combinación de radiación con ozono podría ser una de las combinaciones posibles para la eliminación de los contaminantes de estas aguas provenientes de la industria corchera.

Con esto, se decidió realizar el ensayo de fluorimetría a la muestra, porque así se discerniría mejor la disminución de fluorescencia de la muestra. Así, se obtuvieron los siguientes resultados:

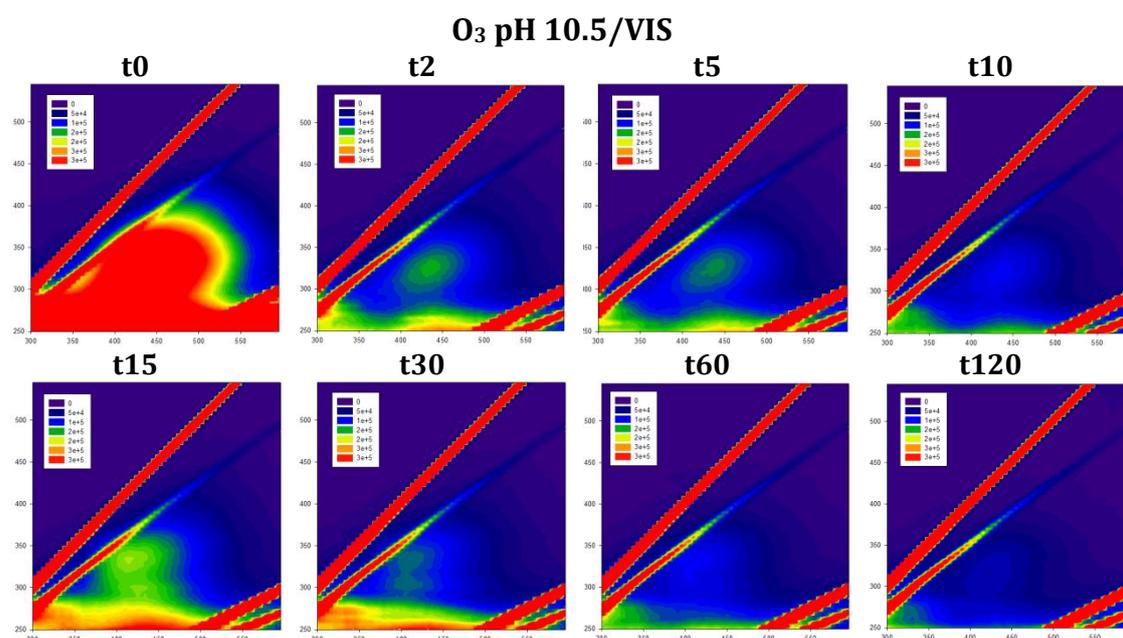


Figura 28. Representación de los resultados del análisis de fluorimetría del experimento 5.

Al igual que en el experimento anterior, la disminución de fluorescencia se observa desde el minuto dos del ensayo. La evolución del proceso muestra la eliminación de componentes fluorescentes de la muestra, y junto a los demás parámetros analizados, se observó una mayor descontaminación con luz que sin ella.

Además, en este experimento se realizó además un estudio de *Vibrio Fischery*, procediendo tal y como se ha explicado anteriormente, los resultados obtenidos fueron los siguientes:

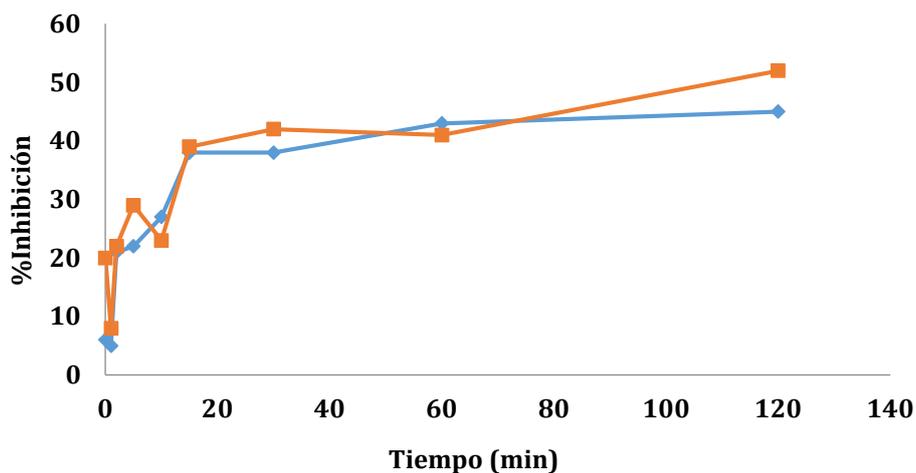


Figura 29. Representación de los resultados del análisis de *Vibrio Fischeri* del experimento 5.

En el gráfico se demuestra cómo hay un primer ataque a moléculas pequeñas y tóxicas (las cuales están en minoría) al inicio del experimento, y como resultado se obtiene un descenso de la toxicidad. El resto de componentes a este tiempo son macromoléculas que no interactúan bien con las bacterias, lo que significa que no presentan toxicidad y no son peligrosas.

Sin embargo, a lo largo del experimento, estas macromoléculas se fragmentan formando compuestos más pequeños que contienen un cierto grado de toxicidad, lo que justifica que a medida que avanza el tratamiento aumente la inhibición de la bacteria *Vibrio Fischeri*.

En resumen, el aumento de la inhibición de la bacteria indica que los contaminantes residen en las aguas tratadas y no se han degradado en forma de CO_2 , con lo que se estaba fraccionando las moléculas grandes, como el ácido tánico o tartárico, pero no se conseguía la eliminación de las mismas completamente.

5.7 EXPERIMENTO 6.

Así pues, se decidió optar por el estudio mediante la luz ultravioleta, que con menos longitud de onda y más energética, proporcionaría al sistema una mejor eficacia en cuanto a la acción del ozono. Provocando así, la oxidación de la muestra.

Con esto, se obtuvieron los siguientes resultados:

t(min)	0	2	5	10	15	30	60	120
TOC(mg/L)	267.1	257.2	250.5	250.7	247.7	235.3	212.5	168.7
DQOF(mg/L)	838	652	644	602	590	496	482	330
pH	10.5	9.2	8.5	7.6	7.3	6.7	5.9	5.2
Cond(mS/cm)	2.45	2.48	2.52	2.58	2.57	2.58	2.53	2.58
Tª(Cº)	9.8	21.4	21.3	21.2	20.9	20.9	20.9	19.7

Tabla 15. Resultados obtenidos del experimento 6.

Se sometió a una prueba de DBO₅ y los resultados fueron los siguientes:

Días	Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5
Valor DBO	100	150	150	200	200

Tabla 16. Resultados de la DBO₅ del experimento 6.

La adición de la luz ultravioleta proporcionó una disminución del COT y de la DQO mucho más pronunciada que en los otros experimentos analizados, con lo que este sería el mejor ensayo realizado hasta el momento.

Además, se presenció una disminución del pH que indicaba la efectividad del ozono formando ácidos carboxílicos de los contaminantes de la muestra. También se debe recalcar que estos compuestos eran más pequeños, ya que aumentaban la conductividad tal y como se muestra en la tabla.

También se preparó el estudio de fluorimetría para este experimento, puesto que se pensó que se observaría una mejor disminución de la fluorescencia a lo largo del mismo, ya que todos los demás parámetros habían disminuido más en este que en los anteriores ensayos.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

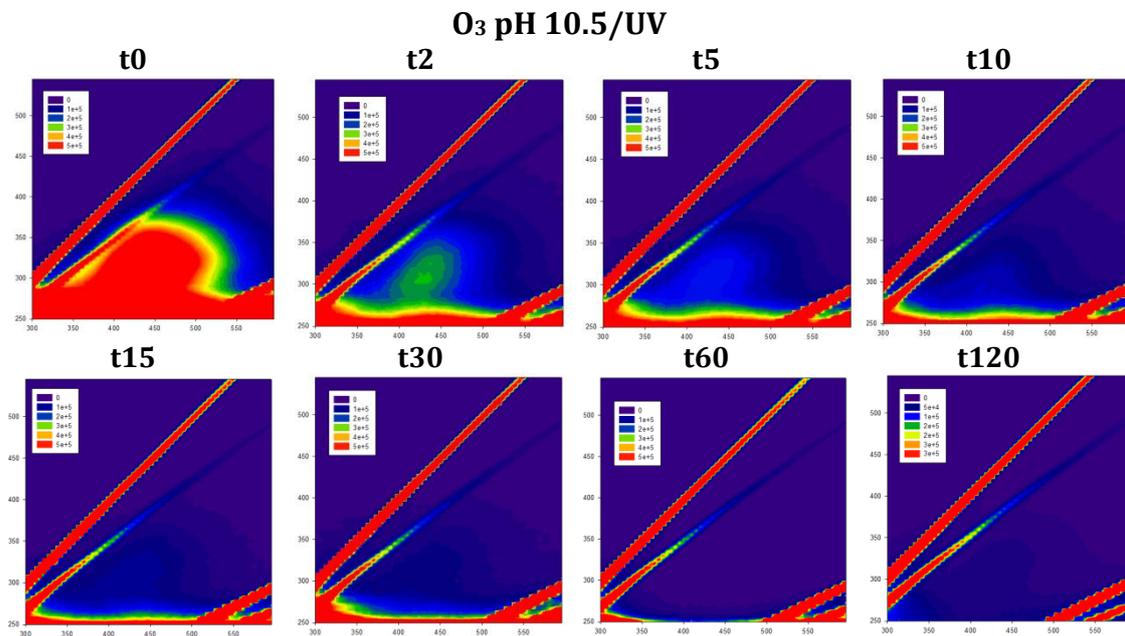


Figura 30. Representación de los resultados del análisis de fluorimetría del experimento 6.

Como disminuyó notablemente el COT y la DQO, se esperaba la eliminación de las moléculas que emitían fluorescencia. Por lo que el resultado final fue el esperado, sin ninguna apreciación de fluorescencia quitando las dispersiones de Rayleigh y Raman.

Con todo esto, se pudo determinar que el método de tratamiento de ozono de las aguas residuales que teníamos, no era uno de los mejores métodos para la descontaminación de estas aguas, puesto que con la luz ultravioleta se mejoraba el ensayo, pero se requería de mucho tiempo para realizar el tratamiento, además de mucha cantidad de oxígeno y un aumento previo de pH muy alto por el que se utilizaba mucho NaOH.

5.8 EXPERIMENTO 7.

Este ensayo de ozono con luz ultravioleta se repitió en las mismas condiciones, pero reduciendo su tiempo a la mitad para comprobar la toxicidad de estas aguas tratadas con el ensayo de fangos activos o respirometría, además de la eficacia de la radiación ultravioleta frente a los demás parámetros analizados.

Cabe destacar que este ensayo se realizó una semana después del experimento de las dos horas, con lo que los resultados obtenidos fueron:

	INICIAL	FINAL
COT(mg/L)	182.7	147.1
DQOF(mg/L)	652	440
pH	10.5	6.1
Cond(mS/cm)	2.46	2.47
Tª(Cº)	10.0	22.1

Tabla 17. Resultados obtenidos del experimento 7.

Estos valores superan al experimento completo de las dos horas, el COT disminuyó antes de someterlo al tratamiento. Esto nos indicó que las aguas se biodegradaban con el tiempo, sin aplicar ningún tratamiento.

Sin embargo, el tiempo necesario para degradarlas completamente era demasiado alto, por lo que era necesario continuar con el proyecto para acelerar esta descontaminación.

Además, como las aguas resultantes de este segundo experimento fueron las más favorables respecto a la toxicidad de la muestra, se realizó un análisis mediante fangos activos para observar el grado de toxicidad real de la muestra ya tratada.

OZONO 1H

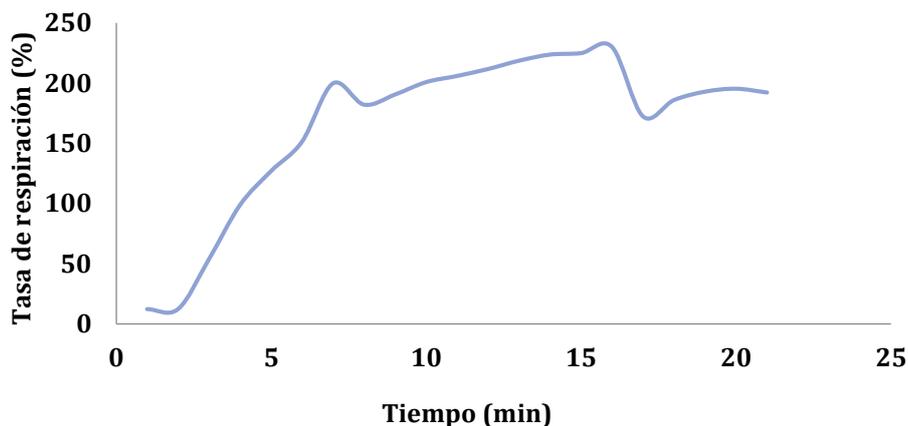


Figura 31. Representación del porcentaje de la tasa de respiración de los fangos activos cuando se introduce la muestra tratada en el ensayo de respirometría del experimento 7.

El aumento de la tasa de respiración durante el tiempo 0 y 15 es debido a que el flóculo de los fangos se alimenta con una disolución acuosa de acetato sódico que los activa, produciendo una elevada respiración y preparándolos para la adición de la muestra contaminada objeto de estudio, que se realiza a los 15 minutos.

A partir de ahí, se puede observar una bajada en la tasa de respiración, como consecuencia de la adición de la muestra problema.

Sin embargo, la dilución que supone la adición de más líquido al flóculo también se debe tener en cuenta. Por lo que previamente se realiza una prueba con agua destilada, que no afecte a los fangos, y por lo tanto que solo afecte la dilución.

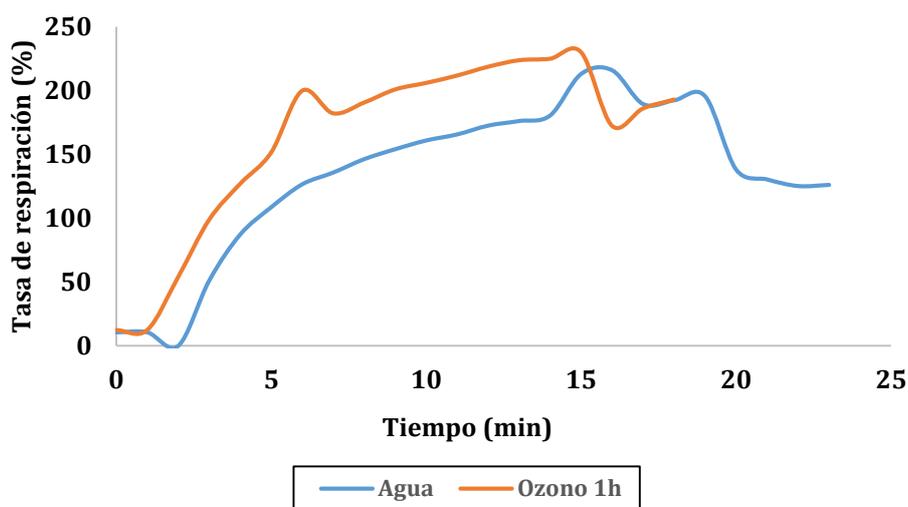


Figura 32. Comparación del porcentaje de la tasa de respiración de los fangos activos cuando se añade la muestra tratada y cuando se añade agua destilada en el ensayo de respirometría del experimento 7.

Con esto, se puede observar que la dilución del agua en los fangos ($t=19$ min) disminuye considerablemente su tasa de respiración. Esta disminución coincide con la de las aguas residuales tratadas con el ozono a $t=15$ min, con lo que el grado de toxicidad de estas se considerará nulo, ya que la disminución de la respiración se debe a la dilución de la muestra con los fangos activos.

Así pues se obtuvo unas aguas sin toxicidad, con bajos valores de COT y DQO que se degradaba a lo largo del tiempo. Sin embargo, a pesar de estos resultados, este tratamiento no es del todo efectivo y se hace imposible el vertido de estas aguas puesto que siguen siendo altos valores de índices de contaminación.

Por otro lado, se aplicó un estudio con la bacteria *Vibrio Fischeri* para observar mejor el grado de toxicidad de la muestra:

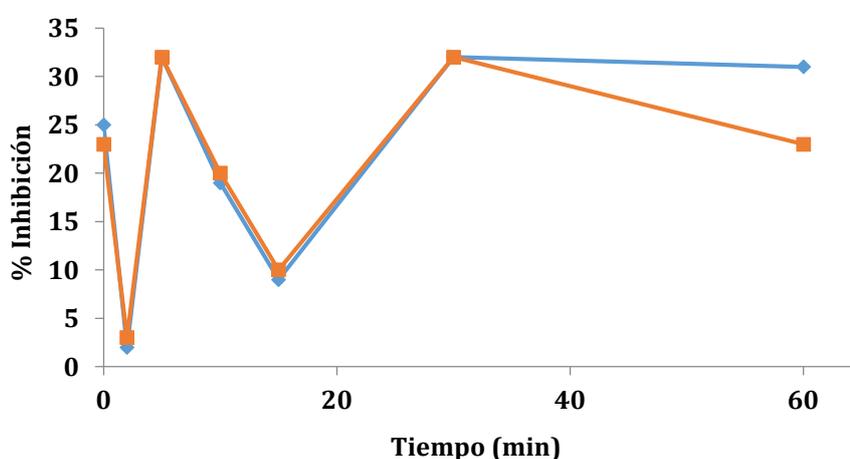


Figura 33. Representación de los resultados del análisis de *Vibrio Fischeri* del experimento 7.

En la representación se muestra como la carga tóxica disminuye al comenzar el experimento, pero conforme este avanza y las partículas de los contaminantes se van fracturando, se obtiene de nuevo una elevada toxicidad similar a la del quinto ensayo.

A la vista de los resultados, el tratamiento no puede conseguir suficiente detoxificación para vertido directo a ríos. Por esta razón se hacen pruebas de toxicidad menos estrictas que nos determinen toxicidad sobre el conjunto de microorganismos que constituyen un fango activo, y por tanto se de una medida de viabilidad de acoplamiento con sistema de depuración biológico.

6 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Para completar el estudio realizado procederemos a comentar los resultados obtenidos de los diferentes experimentos realizados conjuntamente, con sus correspondientes comparaciones, ventajas y desventajas de cada uno.

6.1 COT (CARBONO ORGÁNICO TOTAL)

Representando todos los resultados obtenidos en los análisis del COT obtenemos la siguiente gráfica:

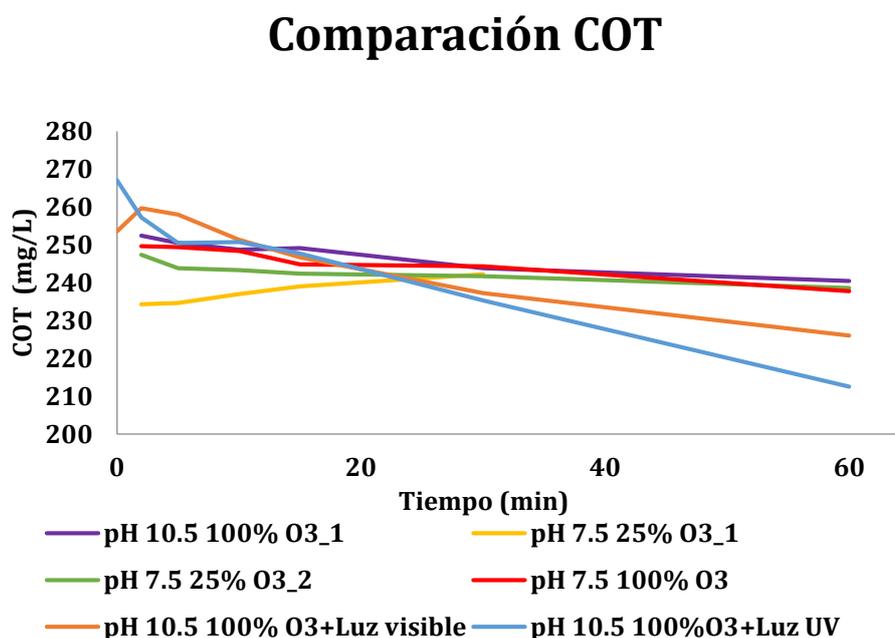


Figura 34. Comparación del COT de los experimentos realizados.

Se observa como los niveles de carbono orgánico total presentes en las aguas disminuyen de una forma mucho más notable al aplicar radiación al proceso, especialmente cuando se aplica radiación ultravioleta, descendiendo este a unos niveles bastante menores que con los demás experimentos tratados con ozono.

Sin embargo, los valores del COT siguen siendo elevados, y el proceso requiere de mucha cantidad de ozono, de energía y de tiempo para obtener estos resultados, con lo que este tipo de métodos no serían factibles para el tratamiento de aguas de la industria corchera.

6.2 DQO - DBO₅ Y FACTOR.

Con los resultados obtenidos mediante un análisis de demanda química de oxígeno (DQO), podemos observar los siguientes cambios en las aguas:

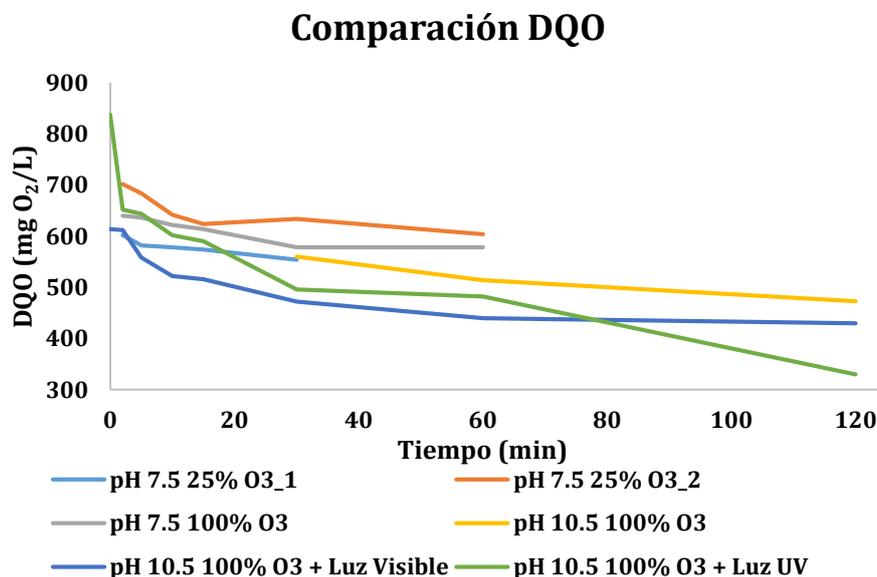


Figura 35. Comparación de la DQO de los experimentos realizados.

En este caso podemos observar que el experimento que más se reduce la demanda química de oxígeno es en el que se le aplica la luz ultravioleta, aunque con más tiempo de actuación que las demás. Esto indica que la actuación de la luz ultravioleta favorece la desaparición de los carbonos contaminantes en las aguas, por lo que este proceso se clasifica como el más efectivo de los tratamientos con ozono para estas aguas.

Por otro lado, el estudio de la DBO está muy relacionado con el de la DQO, lo que se comprueba en la siguiente representación:

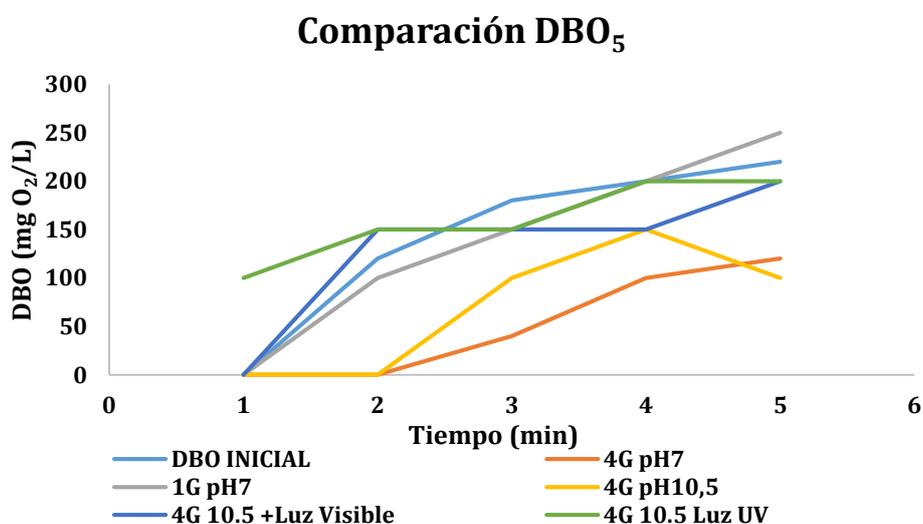


Figura 36. Comparación de la DBO₅ de los experimentos realizados.

Al observar la evolución a lo largo de 5 días de la demanda biológica de oxígeno, se puede afirmar que, como se ha comentado anteriormente, las aguas iniciales contienen una biodegradabilidad propia ya bastante alta. Lo cual demuestra que, con el tiempo, las aguas se pueden ir degradando solamente sin aplicar ningún tratamiento inicial.

Sin embargo, cabe destacar el valor de la DBO para el tratamiento de un generador de ozono a pH 7.5 correspondiente con el experimento 2, bastante alto, debido a que el ozono es contaminante y la cantidad de ozono introducida en la muestra es mucho menor en este ensayo que en los demás. Este valor puede ser debido a la formación de especies más tóxicas y a la incompleta difusión de ozono en la muestra, con lo que se han podido quedar trazas del mismo.

Por otro lado, el factor DBO/DQO que se muestra a continuación también es importante, ya que representa la relación entre estos dos parámetros indicando el grado de biodegradabilidad que tiene cada experimento analizado y pudiendo comprobar así cual es el más efectivo.

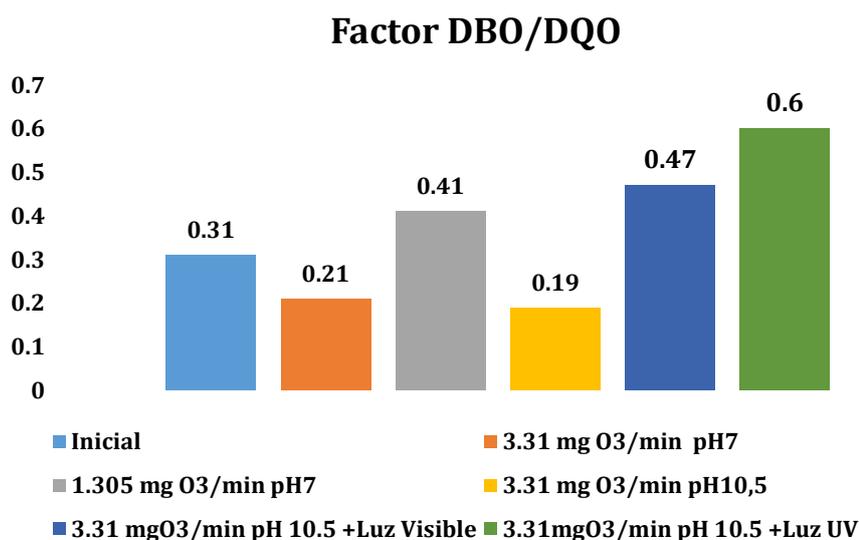


Figura 37. Comparación del factor DBO/DQO de los experimentos realizados.

Cabe destacar que una relación DBO/DQO > 0.4 indica un alta biodegradabilidad de la muestra. Por tanto, podemos considerar que los tratamientos a pH 7 y con las radiaciones visible y ultravioleta consiguen transformar las aguas en biodegradables.

Sin embargo, como se observa, el valor más alto se alcanza con el tratamiento que adiciona la radiación ultravioleta de forma simultánea al ozono, ya que reduce más la DQO y es el que alcanza mayores valores de DBO, por lo que proporciona mayor biodegradabilidad y por tanto, el más efectivo de los tratamientos de ozono estudiados.

Estos resultados favorecen la aplicación del ozono en tratamientos anteriores a degradación biológica, esto es, el tratamiento con ozono se podría complementar con un método biológico para descontaminar las aguas, pues gracias a este la biodegradabilidad se ve aumentada.

6.3 VIBRIO FISCHERI

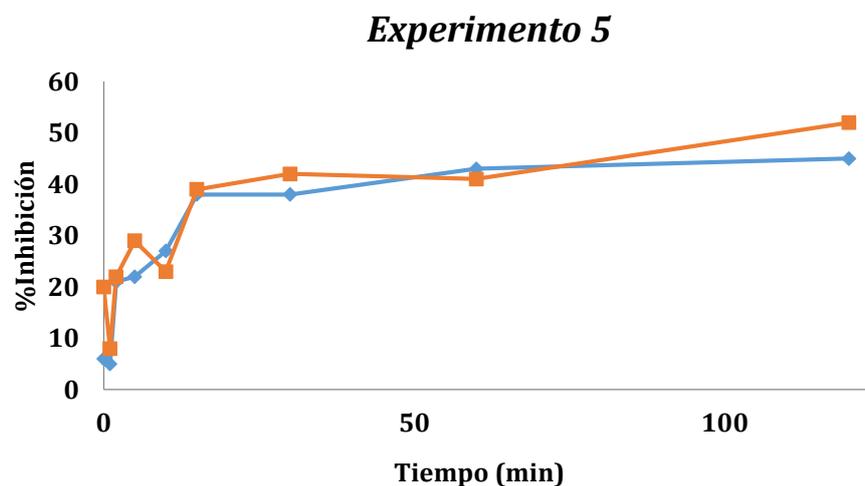


Figura 38. Representación de los resultados del análisis de *Vibrio Fischeri* del experimento 5.

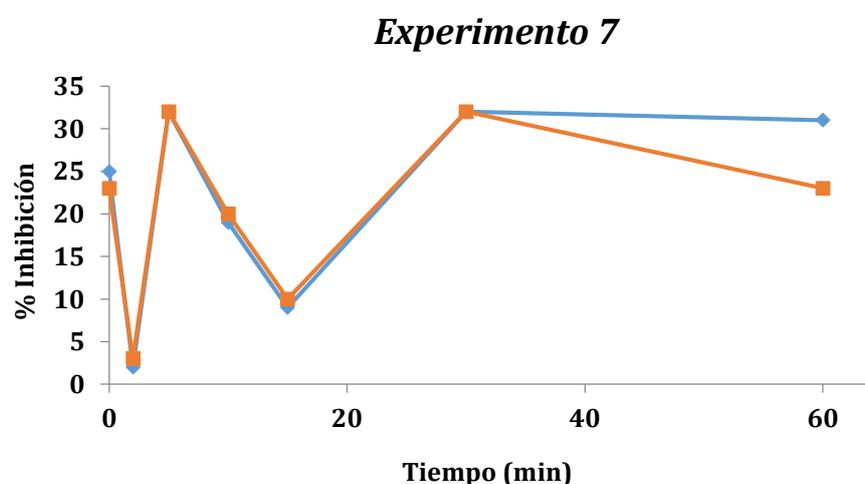


Figura 39. Representación de los resultados del análisis de *Vibrio Fischeri* del experimento 7.

A la vista de las gráficas se observa que, el grado de inhibición alcanzado en el experimento 7 con radiación UV es menor que en el experimento 5 con radiación visible.

Además, en el experimento con luz ultravioleta, solo tras una hora ya se empezaba a apreciar el descenso de la toxicidad de la muestra desde los 40 minutos. Sin embargo, en el experimento con radiación visible, la inhibición de la bacteria aumenta incluso hasta el final del experimento.

En resumen, la radiación ultravioleta favorece la degradación de los contaminantes en forma de CO_2 , en menor tiempo que la radiación del visible y disminuye la toxicidad de la muestra.

6.4 FLUORIMETRÍA.

Como se ha demostrado en algunos experimentos, la fluorescencia de los compuestos que se encuentran en el agua de la corchera disminuye a lo largo de la aplicación de cada tratamiento descontaminante.

Este método es una medida cualitativa que muestra esta disminución de la fluorescencia mediante las gráficas mostradas en el apartado de resultados.

El último espectro obtenido por todos los tratamientos analizados por fluorimetría, que indican el resultado final de cada tratamiento, se muestra en las siguientes figuras:

Valores finales de los tres experimentos analizados con fluorimetría

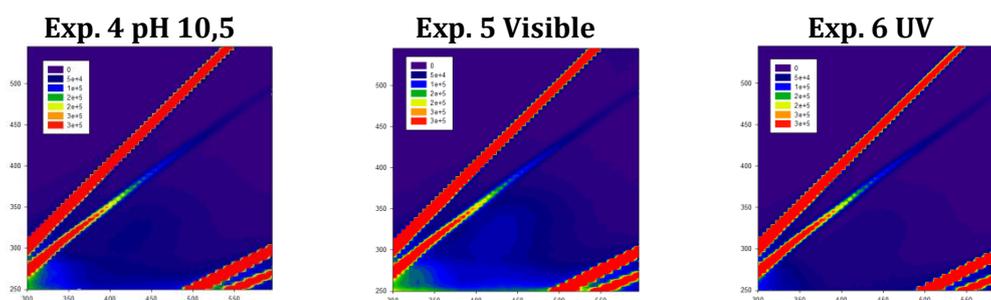


Figura 40. Comparación de los resultados del análisis de fluorimetría de los experimentos realizados.

Se observa una mayor disminución de la fluorescencia en el ensayo con adición simultánea de luz ultravioleta. Como era de esperar, este método ha superado a los demás tratamientos con ozono estudiados, maximizando la disminución de cada parámetro estudiado.

Esta disminución de la fluorescencia indica un cambio en la estructura de los contaminantes, formando compuestos más pequeños que han sido degradados por el efecto conjunto de la radiación con el ozono.

7 ESCALADO A NIVEL INDUSTRIAL

En primer lugar, cabe destacar que la ubicación de la planta para el tratamiento de estas aguas estaría situada en la misma región en donde se generan, esto es, en Badajoz. En la población de San Vicente de Alcántara, zona de Extremadura conocida mundialmente por la calidad de los corchos que produce.

En este territorio, los caudales vertidos a la red de alcantarillado -“no pueden exceder el cuádruple en un intervalo de 15 minutos o el doble en una hora del valor medio diario expresado”, según la ORDENANZA MUNICIPAL DE VERTIDOS RESIDUALES de la propia población (ver tabla 18).

Además, de acuerdo con la Directiva 91/271/CEE, que marca las obligaciones de la sociedad en general en la lucha por la recuperación medioambiental y de acuerdo con la Ley 11/1995 de 28 de diciembre, en donde se establecen las normas que se aplican a tratamiento de Aguas Residuales Urbanas, el ayuntamiento de San Vicente de Alcántara ha aprobado el cumplimiento de lo establecido regulando la competencia legislativa del municipio en el artículo 25.2.I de la Ley 7/1985 de 2 de abril.

Los valores límites establecidos para los contaminantes provenientes de estas aguas de la industria corchera serán los siguientes:

Parámetro	Concentración media diaria máxima	Concentración instantánea máxima horaria
pH	5,5-9,00	5,5-9,00
Sólidos en suspensión (mg/l)	500,00	1000,00
Materiales sedimentables	15,00	20,00
Sólidos gruesos	Ausentes	Ausentes
DBO₅ (mg/l)	500,00	1000,00
DQO (mg/l)	1000,00	1500,00
Temperatura °C	40,00	50,00
Conductividad eléctrica a 25°C (µS/cm)	2500,00	5000,00
Color	Inapreciable a una dilución de 1/40	Inapreciable a una dilución de 1/40

Tabla 18. Valores límite regulados por la normativa de San Vicente de Alcántara.

El caudal que puede tratar la estación depuradora de aguas residuales (EDAR) de San Vicente de Alcántara es de 27 l/s, por lo que se tratará de no exceder este parámetro ni sobrepasar los valores permitidos mencionados en la tabla.

Con estos valores, se pueden relacionar los resultados obtenidos en el experimento 7 (Ozono + UV a pH 10.5 con los cuatro generadores en funcionamiento), con los que se deben obtener en un establecimiento industrial, dado que son los únicos valores que cumplen con la normativa establecida.

Volumen de muestra	0.00025 m ³
Volumen de oxígeno utilizado¹	0.0000302 m ³ de O ₂ 0.0000302 m ³ de O ₂ /0.00025 m ³ de muestra = 0.1208 m ³ de O ₂ /m ³ de muestra
Caudal de oxígeno	2 L/min
Concentración de ozono	3.32 mg O ₃ /min (con los 4 generadores) = 19.92 g O ₃ /h
Presión	0.5 – 1 bar

Tabla 19. Resultados experimentales obtenidos en el experimento 7.

1. Valor obtenido de otro proyecto en donde se utilizaban las mismas aguas a tratar.

Así pues, para el tratamiento de las aguas a escala industrial en la empresa descrita serían las siguientes:

Volumen de muestra²	15 m ³
Volumen de oxígeno utilizado	0.1208 m ³ de O ₂ /m ³ de muestra · 15 m ³ = 1.812 m ³ de O ₂
Caudal de oxígeno	2 L/min
Concentración de ozono	3.32 mg O ₃ /min (con los 4 generadores) = 19.92 g O ₃ /h
Presión	0.5 – 1 bar

Tabla 20. Resultados del escalado a partir de los resultados del experimento 7.

2. Volumen de la caldera de procesado del corcho, considerando que el agua contaminada producida en planta es el máximo volumen que puede contener esta caldera.

Se han mantenido las condiciones de caudal de oxígeno y concentración de ozono ya que son las condiciones optimizadas en los ensayos a escala de laboratorio.

El factor de escalado, en base al concepto de similitud, en esta relación, se puede considerar unitario y se puede expresar de manera lineal, esto es, $m' = k \cdot m$. Por esta razón, se ha diseñado un reactor, para tratar estos 15 m³ de agua contaminada, de manera que se guardan las relaciones del reactor utilizado en los ensayos.

En el Anexo 1, se muestra la distribución en planta de la fábrica “Inexcor” de Badajoz, además de la ubicación del reactor y los equipos que se utilizarían en la planta de tratamiento.

Puesto que se utiliza el mismo líquido durante toda una semana en el tratamiento del corcho, el funcionamiento del reactor de ozono tendría lugar durante la semana, de manera que mientras se utilizan otras aguas en el procesado del corcho, la planta de depuración estaría trabajando con el caldo de la semana pasada y así sucesivamente.

El diseño de la nueva planta de tratamiento consistiría principalmente en:

- Tanque de homogenización, que recibe las aguas de la caldera para modificar el pH de las mismas.
- Reactor de ozono y radiación ultravioleta junto con el generador de ozono correspondiente.

Las dimensiones del reactor están diseñadas para tratar 1 m³ de agua por hora, con lo que se utilizaría durante tres días laborables de la semana, trabajando 5 horas al día para descontaminar el total de 15 m³ de aguas generadas en la caldera.

Para llegar a estos valores, se utilizaron los siguientes datos:

Parámetros	Reactor del laboratorio		Reactor diseñado	
Altura que ocupa el agua a tratar ¹	0.18 m	Relación:	2.27 m	Relación:
Diámetro del reactor	0.05 m	$\frac{0.18}{0.05} = 3.6$	0.63 m	$\frac{2.27}{0.63} = 3.6$
Volumen teórico ²	0.001414 m ³	Relación:	2.83 m ³	Relación:
Volumen real ³	0.0005 m ³	$\frac{0.001414}{0.0005} = 2.83$	1 m ³	$\frac{2.83}{1} = 2.83$

Tabla 21. Relación entre el reactor del laboratorio y el reactor diseñado para la nueva planta de depuración.

1. Aunque en los experimentos realizados en el laboratorio se utilizara 250 ml de agua, en la medida de la altura, se ha tenido en cuenta la espuma que se forma durante el tratamiento y el volumen que ocupa la lámpara ultravioleta introducida en el reactor.
2. Volumen teórico que ocupan las aguas introducidas junto con las espumas y la lámpara de UV en el reactor según la ecuación:

$$\text{Volumen del reactor} = \pi \cdot r^2 \cdot h$$

3. Volumen real del agua introducida al reactor.

Cabe destacar, que los datos se calcularon con la función Solver de Excel, que sirvió para dimensionar el nuevo reactor. En esta función, se estableció como celda objetivo el volumen teórico del reactor experimental, y se exigió que este valor tenía que coincidir con el valor del volumen teórico del nuevo reactor que se quería diseñar, calculado previamente por la relación establecida:

$$\begin{aligned} \text{Volumen teórico N.R} &= \text{Volumen real del N.R} \cdot \frac{\text{Volumen teórico R.L}}{\text{Volumen real R.L}} = \\ &= 1 \text{ m}^3 \cdot \frac{0.001414 \text{ m}^3}{0.0005 \text{ m}^3} = 2.83 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

Siendo: N.R → Nuevo reactor y R.L → Reactor del laboratorio

A continuación se fijaron las celdas de la altura y el diámetro para iteración, y por último se estableció la restricción de guardar la relación de 3.6 que tenían las dimensiones del reactor del laboratorio.

Por otro lado, también se calculó la altura de la nueva lámpara de ultravioleta que se debía utilizar en el reactor, por lo que se estableció una relación entre la lámpara utilizada en el laboratorio y la altura que ocupaba en el reactor, de manera que se alcanzaron los siguientes resultados:

Parámetros	Lámpara del laboratorio	Lámpara del nuevo reactor
Altura de la lámpara (m)	0.18	1.82 ¹
Altura total del reactor (m)	0.225	2.27

Tabla 22. Relación entre la lámpara del reactor del laboratorio y la lámpara del nuevo reactor diseñado.

1. Valor calculado por la relación:

$$\begin{aligned} \text{Altura de la lámpara N.R} &= \text{Altura total N.R} \cdot \frac{\text{Altura de la lámpara R.L}}{\text{Altura total R.L}} = \\ &= 2.27 \text{ m} \cdot \frac{0.18 \text{ m}}{0.225 \text{ m}} = 1.816 \text{ m} \approx 1.82 \text{ m} \end{aligned}$$

8 ESTUDIO ECONÓMICO

En este apartado, se podrá estudiar la rentabilidad de la planta de tratamiento de las aguas residuales. Se dividirá el presupuesto en diferentes secciones empezando por la maquinaria, consumo energético eléctrico, consumo de materias primas...

8.1 PRESUPUESTO MAQUINARIA

En la tabla que se incluye a continuación se describen los elementos que integran esta partida.

EQUIPOS PRINCIPALES		EQUIPOS SECUNDARIOS	
ELEMENTO	UNIDADES	ELEMENTO	UNIDADES
Tanque floculación/coagulación	1	Intercambiador de calor	1
		Refrigerador	1
Reactor de ozono + UV	1	Gasificador	1
Generador de ozono	1	Depósitos de oxígeno líquido	1
		Depurador del gas de salida del reactor	1
		Destructor de ozono	1
		Depósitos de reactivos (NaOH, H ₂ SO ₄ , Floculante y coagulante)	4

Tabla 23. Unidades necesarias de maquinaria en la nueva planta de depuración diseñada.

Las conexiones entre los diferentes equipos se llevarán a cabo mediante tuberías, que serán las encargadas de transportar el líquido de un elemento a otro de la planta durante la depuración. Para impulsar las aguas, además, la planta estará provista de una serie de bombas.

Por último, la planta estará equipada de los instrumentos de control y regulación que sean necesarios.

ELEMENTOS PARA EL SISTEMA DE OZONIZACION PARA EL TRATAMIENTO

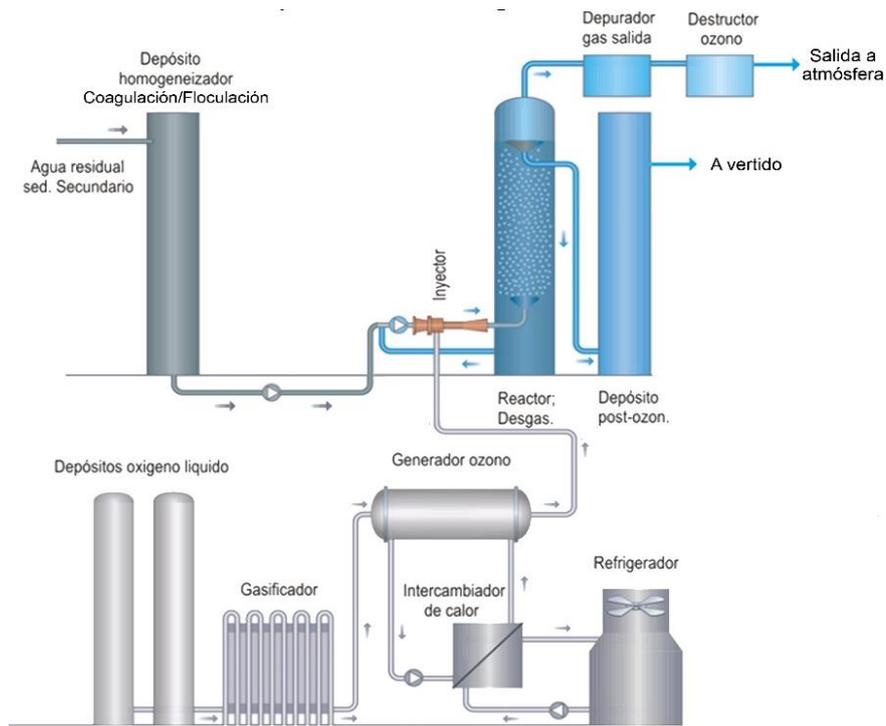


Figura 41. Diseño de la planta de ozonización.

Se utiliza principalmente un reactor de 1 m³ de capacidad, además de un depósito homogeneizador previo junto con un decantador y el generador de ozono correspondiente:

ELEMENTO	DESCRIPCIÓN	PRECIO TOTAL €
Reactor de ozonización	Contactador del líquido a tratar. Fabricado en acero AISI 316 con recubrimiento interno de aluminio ¹ y con camisa de refrigeración. Dimensiones (0.63 x 2.27)m	8.950,00
Tanque de coagulación floculación	Depósito con capacidad para 17 m ³ en donde se realizará el pretratamiento y se mezclará el líquido con un homogeneizador bipala especial para este tipo de tratamientos.	20.150,00
Generador de ozono	Dispositivo de generación de ozono a partir de oxígeno que se utilizará en la planta.	8.500,00
TOTAL		37.600,00

Tabla 24. Gastos en maquinaria principal.

1. El reactor se recubre internamente con un material reflectante para el máximo aprovechamiento de la radiación ultravioleta.

Los precios han sido obtenidos por una empresa denominada Ozono Valencia que tiene diferentes distribuidores en cada comunidad española.

Características del generador de ozono	
Empresa proveedora	ASP Asepsia franquicia.
Tensión de entrada	230 V 50 Hz
Consumo eléctrico	170 W
Refrigeración	Por aire. Dos ventiladores interiores helicoidales con filtro antipolvo.
Máxima generación de ozono	30 g/h
Alimentación neumática	Aire comprimido u oxígeno.
Presión de oxígeno	0,7-1 atm
Caudal de oxígeno	2 L/min

Tabla 25. Características del generador de ozono a utilizar.

Por otro lado, en el precio del reactor se ha de incluir:

ELEMENTO	DESCRIPCIÓN	PRECIO TOTAL €
Lámpara UV	Lámpara de vapor de mercurio (254 nm) con funda protectora de cuarzo que se introducirá al reactor. Proveedor BCB sistemas IR y UV. Altura (1,82)m	1.520,35
Difusor de ozono	Difusor de burbuja fina de cerámica con cabezal y varilla en inox, conexión 1". Dimensiones (0,315m de radio)	195,66
	TOTAL	1.716,01

Tabla 26. Gastos en elementos internos del reactor diseñado.

Siguiendo con el estudio económico, la segunda agrupación funcional que se analizará serán los equipos secundarios:

ELEMENTO	DESCRIPCIÓN	PRECIO TOTAL €
Intercambiador de calor	Intercambiador de calor de placas de la marca "ALFALAVAL Modelo M3". Con bastidor de acero esmaltado compuesto por 37 placas.	1.766,50
Refrigerador	Refrigerador de 40 placas de acero inoxidable de la marca "Winus".	6.982,00
Depurador del gas de salida y destructor de ozono	Destructor de ozono termocatalítico y depurador de gas para la salida del reactor.	1.985,00
Depósitos para reactivos	4 depósitos para los reactivos de variación del pH y para el coagulante y floculante.	12.000,00
	TOTAL	22.733,5

Tabla 27. Gastos en elementos secundarios.

Pese a que existen equipos de refrigeración portátiles y compactos capaces de atender la instalación, la implantación de un equipo de frío centralizado permitirá la adaptación de la industria en el futuro.

Por otro lado, cabe destacar que los depósitos de oxígeno líquido y el gasificador se alquilan a la empresa PRAXAIR con gastos de mantenimiento incluido, por lo que se añadirán a los gastos variables calculados posteriormente:

ELEMENTO	DESCRIPCIÓN	PRECIO TOTAL €/AÑO
Depósito de oxígeno líquido y gasificador	Depósito criogénico de oxígeno líquido con capacidad para 10 m ³ junto con el gasificador incluyendo reparaciones y mantenimiento	3.600,00

Tabla 28. Gastos en alquiler de depósitos de oxígeno líquido.

Continuando el estudio de los gastos en maquinaria se seguirá con los elementos auxiliares, bombas y tuberías.

BOMBAS, TUBERÍAS Y ACCESORIOS

ELEMENTO	DESCRIPCIÓN	PRECIO UNIDAD €	UNIDADES	PRECIO TOTAL €
Inyector de ozono	Inyector Venturi para la mezcla de ozono-líquido de la empresa Ozono Valencia modelo "287-k"	187,00	1	187,00
Bombas de trasiego	Bombas "ALFALAVAL, modelo LKH-10" con tamaño de rodete de 140 mm y 1420 rpm	911,27	5	4.556,35
Línea de tubería de 3/4	Metro lineal de tubería DN ¾" y Schedule 40 de acero INOX.	47,30	27	1.277,1
Codo de 90º	Codo de 90º de acero inoxidable de DN ¾"	10,40	15	156,00
Válvula de corte	Válvula de corte de DN ¾"	15,89	14	222,46
Válvula mariposa	Válvula mariposa de DN ¾"	116,77	5	583,85
Accesorio "T"	Accesorio "T" de acero inoxidable de DN ¾"	11,80	5	59
Válvula solenoide	Válvula para la regulación de caudal de líquido de DN ¾"	330,00	4	1.320,00
Termómetro	Termómetros para el reactor de ozono y la entrada y salida del mismo.	72,60	3	217,80
		TOTAL		8.579,56

Tabla 29. Gastos en elementos auxiliares.

Como no se conoce con exactitud la longitud de tuberías, ni la cantidad de accesorios requeridos, el estudio económico de los mismos se ha basado en una planta de ozonización de características parecidas a la tratada en este proyecto. Por otro lado, se ha considerado un sistema de bombeo con capacidad suficiente para el tratamiento propuesto.

8.2 GASTOS FIJOS

Los gastos fijos de la empresa corresponden a los gastos por contratación mínima de un ingeniero técnico y un operario para asegurar el control de calidad de la empresa y a los gastos de mantenimiento de los equipos.

Según la resolución del 12 de Febrero de 2013, del boletín oficial del estado, de la Dirección General de Empleo, en el cual se publican las tablas de los salarios para 2013 del I convenio colectivo, el salario base de un ingeniero técnico es:

CATEGORÍA PROFESIONAL	SALARIO BASE		SEGURIDAD SOCIAL		TOTAL €/AÑO
Ingeniero técnico	2.161,72 €/mes	30.264,05 €/año	25,22 €/día	9.205,3 €/año	39.469,35
Trabajador	655,20 €/mes	9.172,8 €/año	25,22 €/día	9.205,3 €/año	18.378,1
TOTAL					57.847,45

Tabla 30. Gastos en personal.

El ingeniero y el operario no trabajarán toda la jornada en la planta de depuración, sino que desempeñarán otras funciones en la empresa, completando sus atribuciones. Por esta razón, no se les puede imputar todo su salario a la planta de depuración.

Suponemos que el salario de ingeniero técnico es para un empleado que trabaja 26 días al mes a jornada completa. El cobro por hora trabajada sería:

$$\frac{2.161,72 \frac{\text{€}}{\text{mes}}}{26 \frac{\text{día}}{\text{mes}} \cdot 8 \frac{\text{hora}}{\text{día}}} = 10,39 \frac{\text{€}}{\text{hora}}$$

Si solo trabaja en la planta de depuración 5 horas al día durante tres días a la semana:

$$10,39 \frac{\text{€}}{\text{hora}} \cdot 5 \frac{\text{horas}}{\text{día}} \cdot 3 \frac{\text{día}}{\text{semana}} \cdot 4 \frac{\text{semana}}{\text{mes}} = 623,4 \frac{\text{€}}{\text{mes}}$$

Análogamente, con el operario:

$$\frac{655,20 \frac{\text{€}}{\text{mes}}}{26 \frac{\text{día}}{\text{mes}} \cdot 8 \frac{\text{hora}}{\text{día}}} = 3,15 \frac{\text{€}}{\text{hora}}$$

$$3,15 \frac{\text{€}}{\text{hora}} \cdot 5 \frac{\text{horas}}{\text{día}} \cdot 3 \frac{\text{día}}{\text{semana}} \cdot 4 \frac{\text{semana}}{\text{mes}} = 189,0 \frac{\text{€}}{\text{mes}}$$

Por otro lado, la seguridad social solo se contará para los 3 días a la semana que la planta está en funcionamiento:

$$25,22 \frac{\text{€}}{\text{día}} \cdot 3 \frac{\text{día}}{\text{semana}} \cdot 52 \frac{\text{semana}}{\text{año}} = 3.934,32 \frac{\text{€}}{\text{año}}$$

CATEGORÍA PROFESIONAL	SALARIO REAL TRABAJADO EN PLANTA		SEGURIDAD SOCIAL		TOTAL €/AÑO
Ingeniero técnico	623,4 €/mes	8.727,59 €/año	25,22 €/día	3.934,32 €/año	12.661,91
Trabajador	189,0 €/mes	2.646,0 €/año	25,22 €/día	3.934,32 €/año	6.580,32
TOTAL					19.242,23

Tabla 31. Gastos en personal aplicados a la planta de depuración.

Este gasto ya determina la cantidad destinada a empleados que trabajarán en la planta proporcionalmente a las horas que desempeñarán en ella. Los datos del salario anuales se han calculado con la misma relación de la tabla 30.

Por otro lado, los gastos de mantenimiento de material se detallan en la siguiente tabla:

TIPO DE GASTO	m ³ /DÍA	MÍNIMO €/AÑO	MÁXIMO €/AÑO
Reparaciones y conservación de equipos y material.	5	650,00	1.200,00

Tabla 32. Gastos en reparaciones y conservación.

Estos valores son medios en una empresa normal de tratamiento de aguas con ozono.

8.3 GASTOS VARIABLES

8.3.1 PRESUPUESTO DESTINADO A PRODUCTOS

Se ha de tener en cuenta todo aquello que pueda generar un gasto significativo para la empresa como pueda ser el abastecimiento de las materias primas, aditivo y material auxiliar. A continuación, se señalarán los reactivos y materiales necesarios para el pretratamiento de coagulación/floculación y para el proceso de ozonización en sí mismo:

PRODUCTO	CANTIDAD	UNIDADES	PRECIO/UNIDAD	€/AÑO
Agua para refrigeración del reactor	350,43*1	m ³ /año	1,52 €/m ³	532,65
NaOH y H ₂ SO ₄ para modificación pH.	500	g/envase	38.50 €/envase	1420*2
Marca "Sigma-Aldrich"	1	L/envase	79.90 €/envase	
Magnafloc. Floculante	0,39*3	Kg/año	1,80 €/Kg	0,702
Cloruro férrico. Coagulante	1,17*4	Kg/año	11,20 €/Kg	13,104
Oxígeno líquido. Ditribuidor "PRAXAIR"	2*5	m ³ /semana	124.16 €/m ³	12.912,64
TOTAL				14.879,096

Tabla 33. Gastos en reactivos y productos a utilizar.

*1. El agua para refrigeración se ha calculado teniendo en cuenta que:

El área de la camisa del reactor será (perímetro x 2.27) m. Teniendo en cuenta que:

$$\text{Perímetro} = \pi \cdot 0,63 \text{ m} = 1,979 \text{ m}$$

$$\text{Área} = 1,979 \cdot 2,27 = 4,49 \text{ m}^2$$

Suponiendo que tenemos un espesor de camisa de 10 cm:

$$4,49 \text{ m}^2 \cdot 0,1 \text{ m} = 0,449 \text{ m}^3 \text{ de agua para llenar la camisa}$$

Como tiene que estar 5 horas al día durante 3 días a la semana:

$$0,449 \text{ m}^3 \cdot 5 \frac{\text{horas}}{\text{día}} \cdot 3 \frac{\text{día}}{\text{semana}} = 6,739 \frac{\text{m}^3}{\text{semana}}$$

Así pues:

$$6,739 \frac{m^3}{semana} \cdot 52 \frac{semana}{año} = 350,43 \frac{m^3}{año}$$

*2. El gasto de productos para modificación de pH ha sido obtenido de proyectos anteriores similares al tratamiento de las mismas aguas que se han de tratar en este estudio.

*3. Considerando que en el laboratorio se utilizaron 0,5 mg/L de Magnafloc y tenemos 15 m³ a la semana:

$$0,5 \frac{mg}{L} \cdot 15.000 \frac{L}{semana} \cdot 52 \frac{semana}{año} = 0,390 \frac{Kg}{año}$$

*4. Considerando que en el laboratorio se utilizaron 1,5 mg/L de Cloruro férrico y tenemos 15 m³ a la semana:

$$1,5 \frac{mg}{L} \cdot 15.000 \frac{L}{semana} \cdot 52 \frac{semana}{año} = 1,17 \frac{Kg}{año}$$

*5. Suponiendo que se utilizan 2 m³ a la semana. En realidad se utilizan 1,812 m³ para tratar los 15 m³ de agua a la semana como se ha indicado en el escalado. Además, se ha considerado que se utiliza esa cantidad de oxígeno durante las 52 semanas de un año natural.

8.3.2 CONSUMO DE ENERGÍA ELÉCTRICA

En este apartado se resume la potencia instalada al año.

ELEMENTO	POTENCIA CONSUMIDA kW	TIEMPO (h)	TARIFA CONSUMO	PRECIO €
Lámpara UV	0,130	780 En todos los casos, se ha supuesto 5 horas de trabajo durante 3 días a la semana y durante 52 semanas de un año natural.	0.095 €/kWh	9,633
Equipo ozonizador	0,170		0.095 €/kWh	12,597
Decantador	0,450		0.095 €/kWh	33,345
Tanque homogeneizador	2,2		0.095 €/kWh	163,02
Fuerza (Intercambiador de calor, refrigerador, bombas...)	64,545		0.095 €/kWh	4.782,785
Alumbrado interior	2,125		0,095 €/kWh	157,46
Alumbrado de emergencia	0,017		0,095 €/kWh	1,2597
TOTAL				5.160,103

Tabla 34. Consumo energético.

Los precios de la luz han sido obtenidos según una tarifa especial para industrias de la empresa Iberdrola S.A.

*1. Como la lámpara del laboratorio consume aproximadamente unos 10 W, se ha relacionado esta potencia con el diámetro del reactor del laboratorio para calcular la potencia necesaria del nuevo reactor según su diámetro. Entonces:

$$\begin{aligned}
 \text{Potencia de la nueva lámpara} &= \text{Pot. lámp. lab.} \cdot \frac{\text{Diámetro N. R.}}{\text{Diámetro R. L.}} = \\
 &= 10 \text{ W} \cdot \frac{0,63 \text{ m}}{0,05 \text{ m}} = 126 \text{ W} = 0,126 \text{ kW}
 \end{aligned}$$

Para dejar un margen de error, establecemos una potencia de 0,130 kW

9 AHORRO POR EL TRATAMIENTO DE AGUAS

9.1 CANON DE SANEAMIENTO, CÁLCULO DEL AHORRO

Según establece el artículo 19 de la Ley 6/2013, de 13 de diciembre, de medidas tributarias a la actividad económica de Extremadura – DOE de 17/12/2013, -“El canon de saneamiento se trata de un tributo propio de la Comunidad Autónoma de Extremadura, de carácter indirecto y de naturaleza real, que grava la disponibilidad y la utilización del agua, la cual tiene por finalidad la financiación de infraestructuras hidráulicas soportadas por la Comunidad Autónoma.”-

El objetivo de este canon es conservar el medio ambiente de la Comunidad Autónoma de Extremadura.

9.1.1 TARIFAS DEL CANON ASOCIADAS A LA ENTIDAD DE SANEAMIENTO

Según el artículo 26 de dicha ley, la cuota íntegra será el resultado de sumar la cuota fija por disponibilidad y la cuota variable por consumo. Además, la base imponible estará constituida por el volumen de agua consumida, expresado en m³.

Por otro lado, este tipo de cuotas, según el DECRETO 157/2012, de 3 de agosto, por el que se aprueba el Reglamento del canon de saneamiento de la Comunidad Autónoma de Extremadura, consistirá en una cantidad que se expresará en euros por metro cúbico.

Así pues, como se muestra en el artículo 27 de dicha ley, la cuota variable de consumo unitaria es de 0.25 €/m³, pero a esta, se le deben aplicar diferentes factores correctores que se calculan experimentalmente, en los que se demuestra si se ha aplicado un tratamiento a las aguas o no, y se muestran en la resolución de 12 de febrero de 2013, del Boletín oficial del estado, por el que se modifica el Real Decreto 849/1986, de 11 de abril, por el que se aprueba el Reglamento del Dominio Público Hidráulico.

Cabe destacar que el cálculo del ahorro que se va a realizar se define como la diferencia entre el canon de saneamiento con el tratamiento adecuado y sin él, por lo que no es necesaria la cuantía fija, pues se mantiene constante y se eliminará de la fórmula como se observará a continuación.

9.1.2 CÁLCULO DE LA CUOTA VARIABLE

Para un tratamiento adecuado, las constantes que determinan el cálculo de la cuantía variable del canon de saneamiento son:

CONSTANTE	DESCRIPCIÓN	VALOR NUMÉRICO
C ₁	Esta constante depende de la características del vertido, en este caso de industria química, según el BOE mencionado corresponde a la clase II:	1,09
C ₂	Esta constante depende del grado de contaminación del vertido, en este caso, el cálculo es para tratamiento adecuado	0,5
C ₃	Esta constante depende de la calidad ambiental del medio receptor, que, como no es para producción de agua potable (categoría 1) ni para zonas aptas para vida marina (categoría 2), se trata de la categoría 3.	1

Tabla 35. Valores de las constantes necesarias para el cálculo de la cuota variable.

Así pues se puede calcular la cuota variable cuando el tratamiento es adecuado:

$$\begin{aligned} \text{Cuota variable (tto. adecuado)} &= C_1 \cdot C_2 \cdot C_3 \cdot \text{Cuota unitaria} = 1,09 \cdot 0,5 \cdot 1 \cdot 0,25 \frac{\text{€}}{\text{m}^3} \\ &= 0,13625 \frac{\text{€}}{\text{m}^3} \end{aligned}$$

Por otro lado, cuando el tratamiento es inadecuado, esto es, sin la planta de tratamiento diseñada, la constante C₂ tiene un valor de 2,5, lo que asciende el coste de la cuantía variable:

$$\begin{aligned} \text{Cuota variable (sin. tto. adecuado)} &= C_1 \cdot C_2 \cdot C_3 \cdot \text{Cuota unitaria} = 1,09 \cdot 2,5 \cdot 1 \cdot 0,25 \frac{\text{€}}{\text{m}^3} \\ &= 0,68125 \frac{\text{€}}{\text{m}^3} \end{aligned}$$

Con lo que el ahorro resultante con el tratamiento propuesto sería:

$$\begin{aligned} \text{Ahorro} &= \text{Canon con tto. adecuado} - \text{Canon sin tto. adecuado} \\ &= (\text{Cuota fija con tto. adec.} + \text{Cuota variable con tto. adec.}) \\ &\quad - (\text{Cuota fija sin tto. adec} + \text{Cuota variable sin tto. adec}) \end{aligned}$$

Como las cuotas fijas no varían, se eliminan de la ecuación, con lo que:

$$\text{Ahorro} = \text{Cuota variable con tto. adec.} - \text{Cuota variable sin tto. adec.}$$

$$\text{Ahorro} = 0,68125 \frac{\text{€}}{\text{m}^3} - 0,13625 \frac{\text{€}}{\text{m}^3} = 0,545 \frac{\text{€}}{\text{m}^3}$$

Lo que resulta al año:

$$\text{Ahorro} = 0,545 \frac{\text{€}}{\text{m}^3} \cdot 15 \frac{\text{m}^3}{\text{semana}} \cdot 52 \frac{\text{semana}}{\text{año}} = 425,1 \frac{\text{€}}{\text{año}}$$

10 RENTABILIDAD

Para el cálculo de la rentabilidad del proyecto, se necesitará el ahorro obtenido, y los gastos totales dispuestos en la inversión de la planta, que se detallan a continuación a modo de resumen:

INVERSIÓN TOTAL EN MAQUINARIA

Equipos principales	37.600,00
Equipos secundarios	22.733,50
Material del reactor de ozono/UV	1.716,01
Bombas, tuberías y accesorios	8.579,56
TOTAL	70.629,07

Tabla 36. Resumen de los gastos en maquinaria.

GASTOS FIJOS Y VARIABLES (€/AÑO)

GASTOS FIJOS	
Honorarios	19.242,23
Mantenimiento y reparaciones	1.200,00
GASTOS VARIABLES	
Materias primas	14.879,096
Consumo eléctrico	5.160,103
Alquiler tanques oxígeno	3.600,00
TOTAL (G.F + G.V)	44.081,43

Tabla 37. Resumen de los gastos fijos y variables.

Cabe destacar que este presupuesto supone que la empresa Inexcor dispone del capital, pues si se debiera recurrir a un préstamo empréstito debería añadirse como coste el pago de intereses y la contratación del préstamo. Además, el presupuesto anterior implica una amortización general de máquinas en un año, sin que deban amortizarse en un largo periodo de tiempo.

AHORRO €/AÑO

Ahorro anual	425,1€
---------------------	--------

Tabla 38. Ahorro anual.

Por lo cual, la rentabilidad del proyecto sería:

$$\text{Rentabilidad} = \frac{\text{Ahorro anual}}{\text{Gasto de inversión}} \cdot 100 = \frac{425,1 \text{ €/año}}{44.081,43 \text{ €/año}} \cdot 100 = 0,96 \%$$

El gasto de inversión en la planta supondría una mínima rentabilidad a la empresa, sin embargo, no se ha tenido en cuenta el ahorro que supondría la no amortización de las multas que se dan por las administraciones correspondientes en cuanto a los vertidos peligrosos de aguas residuales que no han sido tratadas previamente.

Según la Ley 16/2015, de 23 de abril, de protección ambiental de la Comunidad Autónoma de Extremadura, el incumplir este tipo de tratamientos y el vertido de las aguas al medio ambiente sin la preceptiva autorización y produciendo daño o deterioro grave para el mismo o para la seguridad y la salud de las personas es una infracción muy grave la cual se puede sancionar por una cuantía que puede variar de 20.001 € hasta 2.000.000 € dependiendo la gravedad de la situación.

En este caso de aguas altamente contaminadas, el vertido de las mismas provocaría un gran impacto ambiental, afectando a gran escala el medio acuático y subterráneo de la provincia de Extremadura, resultando un mayor gasto económico que el indicado en el presupuesto realizado para la planta de tratamiento con ozono y ultravioleta.

Si no se efectuara el establecimiento de la planta depuradora, las infracciones cometidas darían lugar a elevadas sanciones pudiendo provocar el cierre de la actividad corchera.

11 CONCLUSIONES

A lo largo del proyecto se han observado las ventajas y desventajas de cada tratamiento realizado. Como resumen, se concluyó que el tratamiento con ozono no era el más favorable para estas aguas.

Por una parte, el tiempo que requerían estos tratamientos era muy alto, y la adición de NaOH para modificar el pH también eran grandes cantidades.

Por otro lado, también se ha demostrado la diferencia de resultados mediante tratamiento con ozono con radiación y sin ella. Las reacciones ocurridas en el tratamiento con radiación se veían favorecidas y eran mucho más rápidas y efectivas que las del tratamiento con ozono solamente. Esto es, la formación de radicales hidroxilo se veía favorecida por la actuación de la radiación y estos eran los encargados de transformar el carbono orgánico en inorgánico, pues a pH básicos, se favorecía este tipo de mecanismo de reacción del ozono por vía indirecta.

Así pues se decidió que el tratamiento mediante el proceso de ozono con radiación UV era la más indicada para la descontaminación de este tipo de aguas provenientes de una corchera, ya que aumentaban la biodegradabilidad de la muestra y se podrían verter en el medio ambiente sin ninguna reacción dañina para este entorno. Sin embargo, en mi opinión se debería realizar el estudio de eliminación de contaminantes de estas aguas mediante otro método más efectivo y barato, como sea el foto-Fenton o algún tratamiento biológico, pues el ozono no ha resultado ser el más indicado en este caso.

Por otro lado, la planta diseñada ha resultado rentable, teniendo una rentabilidad del 0,96%. Si se tienen en cuenta las multas o sanciones que se podían establecer sin la implementación de la misma, de 20.001 € mínimo por infracción grave, la inversión resulta necesaria. Pues el no cumplimiento de la normativa establecida en las leyes en la comunidad de Extremadura consultadas podría suponer el cierre de la industria. Además, se ha de tener en cuenta los beneficios y la buena imagen social de la empresa que aporta el hecho de no verter residuos líquidos al medioambiente.

12 BIBLIOGRAFÍA

Libros y apuntes consultados:

- Amat, A. M. (2016). *Apuntes de oxidación avanzada*
- Rebagliato S. (2015). *Optimización de un proceso de degradación de agua procedente de la industria del cocido del corcho mediante un tratamiento combinado de ozono y luz uv-visible*. Universitat politècnica de València Campus d'Alcoi.
- Osorio, F., Torres J. C., Sánchez M. (2010). *Tratamiento de aguas para la eliminación de microorganismos y agentes contaminantes*. Madrid: Editorial Díaz de Santos
- Ramalho, R. S. (2003). *Tratamiento de aguas residuales*. Barcelona: Editorial Reverté, S. A.
- Parsons, S. (2004). *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. Londres: Editorial IWA Publishing
- Baird, C. (2001). *Química ambiental*. University of Western Ontario: Editorial Reverté, S. A.
- von Sonntag, C., von Gunten, U. (2013). *Chemistry of ozone in water and wastewater treatment: from basic principles to applications*. Nueva York: Editorial IWA Publishing.

Revistas y artículos utilizados:

- Universidad EAFIT. (2011). Procesos avanzados de oxidación para el tratamiento de residuos líquidos peligrosos procedentes de los laboratorios de ingeniería de procesos. *Cuadernos de investigación*, 88, 1-49.
- De Torres-Socías, E., Fernández-Calderero, I., Oller, I., Trinidad-Lozano, M.J., Yuste, F.J., Malato, S. (2013). Cork boiling waste water treatment at pilot plant scale: Comparison of solar photo-Fenton and ozone (O_3 , O_3/H_2O_2). Toxicity and biodegradability assessment. *Chemical Engineering Journal*, 234, 232-239.
- De Torres-Socías, E., Cabrera-Reina, A., Oller, I., Trinidad-Lozano, M.J., Yuste, F.J., Malato, S. (2014). Dynamic modelling for cork boiling wastewater treatment at pilot plant scale. *Environmental Science and Pollution Research*, 21 (21), 12181-12189.
- Quinones, D. H., Alvarez, P. M., Rey, A., Contreras, S., Beltran, F. J. Application of solar photocatalytic ozonation for the degradation of emerging contaminants in water in a pilot plant. *Chemical Engineering Journal*, 260, 399-410.

- Oller, I., Torres-Socías, E., Malato, S., Marín, M. L., Amat, A. M. (2013) Técnicas avanzadas para el tratamiento aguas residuales complejas (Aquafotox). *IndustiAmbiente*, 4-8.
- Shao-Ping, T., Wang, Z.; Ma, C., Kexue, H. Study on the mechanism of ozonation of organic combination with UV radiation. *Chemical Engineering Journal*, 28 (2), 3-5.
- Benítez, F. J., Acero, J. L., García, J., Leal, AI. Purification of cork processing wastewaters by ozone, by activated sludge, and by their two sequential applications. *Water Research*, 37 (17), 4081-4090.
- Gómez-Ramos, M. D. M., Mezcua, M., Agüera, A., Fernández-Alba, A. R., Gonzalo, S., Rodríguez, A., Rosal, R. (2011). Chemical and toxicological evolution of the antibiotic sulfamethoxazole under ozone treatment in water solution. *Journal of hazardous materials*, 192 (1), 18-25.
- Srinivasan, S. V., Mary, G., Prea Samita ; Kalyanaraman, Chitra ; Sureshkumar, P. S. ; Sri Balakameswari, K. ; Suthanthararajan, Rangasamy ; Ravindranath, Ethirajulu. (2012). Combined advanced oxidation and biological treatment of tannery effluent. (REPORT). *Clean Technologies and Environmental Policy*, 14 (2), 251 (6).
- Forero, J. E., Ortiz, O. P., Rios, F. (2005). Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales de refinería. *Ciencia, Tecnología y Futuro*, 3 (1), 97-109.
- Lorenzo, E., Llanes, J. G., Fernández, L. A., Bataller, M. (2010). Evaluación de la eficiencia de los procesos de coagulación-floculación y ozonización a escala de laboratorio en el tratamiento de aguas residuales municipales. *CENIC Ciencias Químicas*, 41 (1), 49-56.
- Ramírez, R. M., Durán, A., Bernal, A., Orta M. T. (2006). Proceso de coagulación-floculación para el tratamiento de aguas residuales: desarrollo y utilización de nuevos compuestos para la reducción de lodos.
- García-Gámez, C., P. Gortáres-Moroyoqui y P. drogui. (2011). Tratamientos biológicos y de oxidación avanzada combinados para una solución a la biotecnología ambiental. *Ide@s CONCYTEG*, 6 (71), 585-605.

Legislación:

- Boletín oficial del estado (BOE), Real Decreto 606/2003, de 23 de mayo, por el que se modifica el Real Decreto 849/1986, de 11 de abril, por el que se aprueba el Reglamento del Dominio Público Hidráulico, que desarrolla los Títulos preliminar, I, IV, V, VI y VIII de la Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas. Pág. 22071 Núm.135
- Boletín oficial del estado (BOE), Real Decreto 849/1986, de 11 de abril, por el que se aprueba el Reglamento del Dominio Público Hidráulico que desarrolla los títulos preliminar, I, IV, V, VI, VII y VIII del texto refundido de la Ley de Aguas, aprobado por el Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio.
- LEY 2/2012, de 28 de junio, de medidas urgentes en materia tributaria, financiera y de juego de la Comunidad Autónoma de Extremadura (DOE núm. 125, de 29 de Junio de 2012)
- Boletín oficial del estado (BOE), real decreto 157/2012, de 3 de agosto, por el que se aprueba el Reglamento del canon de saneamiento de la Comunidad Autónoma de Extremadura.
- Ley 16/2015, de 23 de abril, de protección ambiental de la Comunidad Autónoma de Extremadura (DOE núm. 81, de 29 de Abril de 2015, BOE núm. 119, de 19 de Mayo de 2015)
- Ley 6/2013, de 13 de diciembre, de medidas tributarias a la actividad económica de Extremadura (DOE núm. 241, de 17 de Diciembre de 2013, BOE núm. 12, de 14 de Enero de 2014)

Páginas web consultadas:

- Industria corchera de donde proceden las aguas.
[<http://www.inexcor.com/>]
- Información sobre tratamientos de oxidación avanzada.
[<http://maquinasdeozono.es/tratamiento-traves-del-ozono-de-aguas-residuales-y-su-reutilizacion/>]
[<http://tecnoalimentalia.ainia.es/web/tecnoalimentalia/ultimas-tecnologias/-/articulos/rT64/content/la-oxidacion-avanzada-y-sus-aplicaciones-para-contaminantes-en-aguas>]
[<http://www.catedradelagua.uji.es/?portfolio=jornada-de-oxidacion-avanzada/contenidos-desde-portfolio>]

- Información de los métodos de análisis utilizado:
 - [<https://es.scribd.com/doc/232957755/Fundamentos-teoricos-de-la-fluorimetria-docx>] (Fluorimetría)
 - [<http://www.lar.com/es/productos/analisis-de-cot/toc.html>] (COT)
 - [<http://www.aguasresiduales.info/revista/blog/analisis-comparativas-y-relaciones-entre-la-dbo-dqo-cot>] (DQO, DBO y COT)
 - [<https://www.nottingham.ac.uk/quorum/fischeri.htm>] (Vibrio Fischeri)
 - [http://inescop.es/0servidor0/inescop/medioa/tecnicas_respirometria.pdf] (Respirometría con fangos activos)
- Fichas técnicas de algunos equipos utilizados en la planta de tratamiento:
 - [<http://hidrometalica.com/wp-content/uploads/DECANTADORpdf.pdf>] (Decantador)
 - [<http://www.aspozono.es/pdf/catalogo-generadores-ozono.pdf>] (Generador de ozono)
 - [<http://www.cealsa.es/tarifas/uploads/tarifas/15/REMOSA%20Tarifa%201%20abril%202014.pdf>] (Depósitos y homogeneizador)

NOTA: Las demás fichas técnicas y precios de los diferentes equipos utilizados han sido consultados vía e-mail a diferentes empresas proveedoras de dichos equipos)

- Información sobre los reactivos utilizados:
 - [<https://www.sigmaaldrich.com/spain.html>]

13 APÉNDICES

13.1 ÍNDICE TABLAS

Tabla 1. Tipos de tratamientos POA para la eliminación de contaminantes en aguas residuales.....	2
Tabla 2. Propiedades del ozono.....	4
Tabla 3. Resultados de las aguas iniciales después de la primera filtración.....	21
Tabla 4. Resultados de las aguas iniciales después de la segunda filtración.....	21
Tabla 5. Resultados de la DBO ₅ de las aguas iniciales.....	21
Tabla 6. Resultados obtenidos del experimento 1.....	22
Tabla 7. Resultados obtenidos del experimento 2.....	23
Tabla 8. Resultados de la DBO ₅ del experimento 2.....	23
Tabla 9. Resultados obtenidos del experimento 3.....	24
Tabla 10. Resultados de la DBO ₅ del experimento 3.....	24
Tabla 11. Resultados obtenidos del experimento 4.....	25
Tabla 12. Resultados de la DBO ₅ del experimento 4.....	25
Tabla 13. Resultados obtenidos del experimento 5.....	27
Tabla 14. Resultados de la DBO ₅ del experimento 5.....	27
Tabla 15. Resultados obtenidos del experimento 6.....	30
Tabla 16. Resultados de la DBO ₅ del experimento 6.....	30
Tabla 17. Resultados obtenidos del experimento 7.....	32
Tabla 18. Valores límite regulados por la normativa de San Vicente de Alcántara.....	40
Tabla 19. Resultados experimentales obtenidos en el experimento 7.....	41
Tabla 20. Resultados del escalado a partir de los resultados del experimento 7.....	41
Tabla 21. Relación entre el reactor del laboratorio y el reactor diseñado para la nueva planta de depuración.....	42
Tabla 22. Relación entre la lámpara del reactor del laboratorio y la lámpara del nuevo reactor diseñado.....	43
Tabla 23. Unidades necesarias de maquinaria en la nueva planta de depuración diseñada.....	44
Tabla 24. Gastos en maquinaria principal.....	45
Tabla 25. Características del generador de ozono a utilizar.....	46
Tabla 26. Gastos en elementos internos del reactor diseñado.....	46
Tabla 27. Gastos en elementos secundarios.....	47
Tabla 28. Gastos en alquiler de depósitos de oxígeno líquido.....	47
Tabla 29. Gastos en elementos auxiliares.....	48

Tabla 30. Gastos en personal.	49
Tabla 31. Gastos en personal aplicados a la planta de depuración.	50
Tabla 32. Gastos en reparaciones y conservación.	50
Tabla 33. Gastos en reactivos y productos a utilizar.	51
Tabla 34. Consumo energético.	53
Tabla 35. Valores de las constantes necesarias para el cálculo de la cuota variable.	55
Tabla 36. Resumen de los gastos en maquinaria.	56
Tabla 37. Resumen de los gastos fijos y variables.	56
Tabla 38. Ahorro anual.	56

13.2 ÍNDICE FIGURAS

Figura 1. Parámetros que mejoran los procesos de oxidación avanzada.	1
Figura 2. Vías de generación de ozono.	4
Figura 3. Descorchado o saca de la corteza del alcornoque.	6
<i>Figura 4. Cocido de la corteza del alcornoque.</i>	<i>7</i>
Figura 5. Estabilizado del corcho.	7
Figura 6. Preparado del corcho y obtención del producto deseado.	7
Figura 7. Derivados de ácidos fenólicos.	8
Figura 8. Ácido tartárico.	8
Figura 9. Fracciones de ácido tánico.	8
Figura 10. Pentaclorofenol.	8
Figura 11. Representación de las dispersiones de Rayleigh y Raman en el ensayo de fluorimetría.	15
Figura 12. Material de laboratorio.	16
Figura 13. Generador de ozono y reactor utilizado.	16
Figura 14. Lámpara de UV.	16
Figura 15. Lámpara del espectro visible utilizada.	17
Figura 16. Filtros milipore utilizados en la extracción de muestras.	17
Figura 17. Agitador múltiple utilizado en el pretratamiento de floculación/coagulación.	17
Figura 18. Bomba de vacío utilizada en el filtrado.	17
Figura 19. Tubos de test de DQO utilizados en el análisis.	18
Figura 20. Termostato utilizado en la digestión de los tubos de test de DQO.	18
Figura 21. Medidor de DQO utilizado en el análisis de la DQO.	19
Figura 22. Botellas y oxitop utilizados en el análisis de la DBO ₅	19
Figura 23. Equipo utilizado para la medición del carbono orgánico total.	19
Figura 24. Equipo utilizado en el ensayo de respirometría por fangos activos.	20

Figura 25. Equipo de medición de luminiscencia de la bacteria <i>Vibrio Fischeri</i>	20
Figura 26. Equipo medidor de la fluorescencia de la muestra a analizar o fluorímetro.	20
Figura 27. Representación de los resultados del análisis de fluorimetría del experimento 4.	26
Figura 28. Representación de los resultados del análisis de fluorimetría del experimento 5.	28
Figura 29. Representación de los resultados del análisis de <i>Vibrio Fischeri</i> del experimento 5.....	29
Figura 30. Representación de los resultados del análisis de fluorimetría del experimento 6.	31
Figura 31. Representación del porcentaje de la tasa de respiración de los fangos activos cuando se introduce la muestra tratada en el ensayo de respirometría del experimento 7.	33
Figura 32. Comparación del porcentaje de la tasa de respiración de los fangos activos cuando se añade la muestra tratada y cuando se añade agua destilada en el ensayo de respirometría del experimento 7.....	33
Figura 33. Representación de los resultados del análisis de <i>Vibrio Fischeri</i> del experimento 7.....	34
Figura 34. Comparación del COT de los experimentos realizados.....	35
Figura 35. Comparación de la DQO de los experimentos realizados.....	36
Figura 36. Comparación de la DBO ₅ de los experimentos realizados.	36
Figura 37. Comparación del factor DBO/DQO de los experimentos realizados.	37
Figura 38. Representación de los resultados del análisis de <i>Vibrio Fischeri</i> del experimento 5.....	38
Figura 39. Representación de los resultados del análisis de <i>Vibrio Fischeri</i> del experimento 7.....	38
Figura 40. Comparación de los resultados del análisis de fluorimetría de los experimentos realizados.....	39
Figura 41. Diseño de la planta de ozonización.....	45