



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

Aplicación de los extractos solubles del alperujo (SBS) para detoxificación de aguas mediante aplicación del proceso foto-Fenton en condiciones cercanas a la neutralidad

MEMORIA PRESENTADA POR:

Manuel Rando Brotons

GRADO DE INGENIERIA QUIMICA

TUTORES Y COTUTORES:

Ana María Amat Payá

María Fernanda López Pérez

Sara García Ballesteros

Convocatoria de defensa: [Septiembre de 2017]

Índice

1.	Introducción	3
1.1	Contaminación de las aguas.....	3
1.1.1	Agua y recursos hídricos.....	3
1.1.2	Causantes de la contaminación.....	5
1.2	Tratamiento de las aguas residuales.....	8
1.2.1	Marco Legislativo	8
1.2.2	Tratamientos convencionales	12
1.2.3	Procesos de oxidación avanzada.....	16
1.3	Tratamientos solares de aguas residuales	18
1.3.1.	Fotocatálisis solar	20
1.4	Revalorización de residuos de la aceituna (alperujo)	21
1.4.1.	Sustancias Bio-Orgánicas	22
2.	Objetivos	23
3.	Experimental	24
3.1.	Materiales y métodos de laboratorio	24
3.2.	Instrumental y técnicas de análisis	28
3.3.	Contaminantes modelo	32
3.4.	Procedimiento experimental.....	32
4.	Resultados. Discusión y Análisis de resultados	36
	Experimento 1.....	36
	Experimento 2.....	36
	Experimento 3.....	37
	Experimento 4.....	37
	Experimento 5.....	38
	Experimento 6.....	38
	Experimento 7.....	40
	Experimento 8.....	40
	Experimento 9.....	40
	Experimento 10.....	41
	Experimento 11.....	41
	Experimento 12.....	42
	Experimento 13.....	43
	Experimento 14.....	44
	Experimento 15.....	44

Experimento 16.....	45
Experimento 17.....	45
Experimento 18.....	46
Experimento 19.....	46
Experimento 20.....	47
Experimento 21.....	48
Experimento 22.....	48
Experimento 23.....	49
Experimento Planta Piloto.....	50
5. Escalado a Planta Industrial.....	52
5.1 Normas utilizadas, Cálculos y selección del material para la planta.....	52
5.2 Normativa de vertidos.....	53
6. Estudio económico y presupuesto.....	54
6.1 Gastos de inversión.....	54
6.2 Gastos fijos.....	54
6.2.1 Gastos en personal.....	54
6.2.2 Gastos de mantenimiento.....	54
6.3 Gastos variables.....	55
6.3.1 Consumo energético.....	55
6.3.2 Gastos en productos químicos.....	55
6.4 Ahorro por la tasa de saneamiento.....	55
6.5 Balance económico.....	56
7. Conclusiones.....	57
8. Bibliografía.....	58
9. Apéndices.....	60
Anexo: Planos y esquema planta industrial.....	60
Índice de figuras.....	61
Índice de tablas y gráficas.....	62

1. Introducción

Con la intención de estudiar la aplicabilidad de los extractos solubles de alperujo, en el proceso foto-Fenton, para detoxificación de aguas, en condiciones cercanas a la neutralidad, se hará un repaso al marco teórico que incumbe este análisis. A parte de tratar conocimientos básicos sobre la contaminación del agua, los tipos de tratamientos y sus fundamentos, se realizará una parte experimental, que servirá para demostrar la influencia de algunos parámetros en los experimentos, y llegar a conclusiones para establecer unas condiciones de operación del proceso.

1.1 Contaminación de las aguas

1.1.1 Agua y recursos hídricos

La contaminación en las aguas viene determinada por un cambio físico, químico o biológico, que supone un impacto medioambiental. Sabiendo de la importancia de los recursos hídricos para realizar todo tipo de actividades desarrolladas por el ser humano, además de su necesidad para la vida, el problema de la contaminación de aguas se traslada a otras muchas ciencias como la política, salud mundial (seres humanos fauna, vegetación), la economía... Por ello, es necesario e imprescindible el compromiso ético de todas las personas con el medioambiente, en este caso en concreto con las reservas de recursos hídricos y sus usos.

Suponiendo aproximadas las últimas estimaciones acerca de los recursos hídricos, realizadas por GreenFacts, el 97,5% del agua se encuentra en los mares y océanos, es decir agua salada, y del otro 2,5% restante, un 68,7% se encuentra en forma de glaciares concentrados en los casquetes polares y en las cumbres de las montañas nevadas. Por otra parte hay un 30,1% de agua en acuíferos subterráneos, un 0,8% se encuentra en el permafrost y por último un 0,4% en las aguas superficiales y en la atmosfera (PNUMA, 2007).

Es necesaria una introducción, desde el punto de vista más puramente químico de la estructura del H₂O, indispensable para atribuirle la importancia que tiene la sustancia. Con la intención de explicar la molécula y sus propiedades químicas, físicas y biológicas, se hará una breve mención de la estructura y las características de ésta. Teniendo en cuenta que la molécula de agua está formada por dos átomos de hidrogeno unidos a uno de oxígeno (H₂O), podemos hacernos una idea a nivel micro y macroscópico de su comportamiento. Los enlaces H-O son covalentes, dado que comparten un par electrónico. Debido a que el oxígeno tiene un carácter de una mayor electronegatividad, el par electrónico de enlace está más cerca de este elemento que del hidrógeno, determinando la polaridad del enlace. La estructura de la molécula de agua es angular, y el ángulo de enlace es de 104.5°. La estructura del agua es un dipolo, donde el oxígeno tiene una densidad de carga negativa, y asociado a los hidrógenos encontramos una densidad de carga positiva. La condición de polaridad de las moléculas del agua hace que estas se atraigan entre sí, generando una interacción molecular entre el polo positivo de una molécula y el polo negativo de otra, mediante una asociación llamada puente de hidrógeno, una de las fuerzas intermoleculares más fuertes.

Aplicación de los extractos solubles del alperujo (SBS) para detoxificación de aguas mediante aplicación del proceso foto-Fenton en condiciones cercanas a la neutralidad

Conformación tetraédrica en la que el oxígeno se sitúa en el centro del tetraedro y los hidrógenos en los vértices, dando lugar a una distribución asimétrica de cargas.

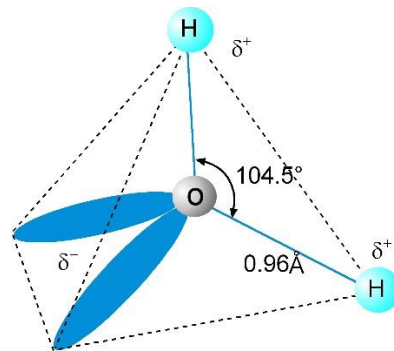


Ilustración 1: Estructura atómica del agua



Ilustración 2: Estructura molecular del agua

Una vez situado el marco teórico de la estructura del agua, procederemos a enumerar las características más importantes que nos permita definir sus propiedades e importancia en nuestro mundo. En primer lugar las propiedades físicas más relevantes son (Tabla 1): punto de ebullición y de fusión, densidad, tensión superficial, viscosidad, compresibilidad, calor específico y conductividad térmica y eléctrica, aunque esto no quiere decir que sean las únicas (Rigola, 1989).

Punto de ebullición (1 atm)	100°C
Punto de fusión	0°C
Temperatura crítica	374°C
Densidad	0.9999g/cc a 4°C y 0.917g/cc en estado solido
Tensión superficial	$7.3 \times 10^{-2} \text{ J/m}^2$
Viscosidad	$1.0 \times 10^{-3} \text{ Kg/m seg}$
Conductividad eléctrica	Muy escasa (depende mucho de la T°)
Conductividad térmica	Muy elevada (depende mucho de la T°)
pH	Neutro, 7
Propiedades organolépticas	Inodora, insípida e incolora
Presión crítica	217.5 atm

Tabla 1: Propiedades del agua

Las propiedades químicas del agua están íntimamente relacionadas con una serie de reacciones: óxidos ácidos, óxidos básicos, metales, no metales y formación de hidratos con las sales. También está considerada como el disolvente universal (función metabólica y vital en el transporte de materia) debido a su carácter dipolar, que le permite disolver compuestos polares (alcoholes, aldehídos, aminoácidos...) y compuestos iónicos gracias a sus atracciones electrostáticas. Las otras propiedades que la hacen indispensable para la vida son: elevada fuerza de cohesión y adhesión (gran incompresibilidad, efectos de capilaridad, función

estructural), su calor específico (termorreguladora), calor de vaporización (amortiguador/lubricante) y bajo grado de ionización.

Una vez caracterizada el agua como nuestro medio de trabajo y definido el término de contaminación en ella, se clasifica los diferentes tipos y formas de modificar sus propiedades, ya sean físicas, químicas o biológicas.

1.1.2 Causantes de la contaminación

Hay un intervalo muy extenso de estados y motivos por lo que un agua se considera contaminada, y eso complica de cierto modo su clasificación. Para simplificar la enumeración y la descripción de cada caso, la primera división que se efectuará son las fuentes de origen: natural o antrópica. Las fuentes naturales normalmente son muy dispersas aunque hay algunos lugares donde pueden suponer una gran concentración de polución. Los casos más frecuentes de esta contaminación natural son debidos a:

- El clima:

En zonas de un clima muy seco puede darse la situación de que el bajo drenaje produzca estancamiento y eso aumentaría la actividad microbiológica. Además de disminuir el efecto de dilución, provocados por las lluvias. Por lo contrario en zonas donde el régimen de precipitaciones sea elevado pueden tener problemas por velocidades excesivas de escorrentía o favorecer la probabilidad de producir inundaciones, lo que tendría como consecuencia la resuspensión de partículas o sedimentos.

- La topografía:

En un sentido más topográfico, influye en la velocidad de flujo, debido a la inclinación y tiempo de residencia que permanecerá el agua en el terreno, por eso puede variar la cantidad de sedimentos, residuos, nutrientes y actividad biológica.

- La geología:

Esta tiene una repercusión directa sobre la calidad del líquido, tanto superficiales como subterráneas, ya que según el tipo y material del cual este constituido el suelo, variará la dureza del agua y su composición.

- Incendios:

Aunque la mayoría de los incendios forestales son provocados por el hombre, este desastre también puede ocurrir de forma natural por situaciones climatológicas, y es importante considerarlo. La extracción solido liquido de la ceniza y madera carbonizada en agua puede transportar nitratos y fenoles que disminuyan la calidad del agua. Además de perderse un filtro natural de agua como es la vegetación.

- Intrusión salina:

En las zonas costeras, debido al constante movimiento del agua salada, se produce una interacción del agua salada con la dulce, ya sean superficiales o subterráneas. Y esto influye en la calidad del agua ya que no se pueden explotar de igual forma los pozos y los ríos.

- Estratificación térmica:

Los estanques y lagos de más de 5 metros de profundidad se estratifican durante un periodo del año. Esto es debido a que durante el equinoccio de primavera la superficie se calienta a causa del aumento de la radiación y de la temperatura ambiente y con la disminución de densidad se produce un movimiento vertical, el cual establece un nuevo cambio hidrodinámico. Esta estratificación térmica está muy relacionada con el ciclo de crecimiento microbiológico y de los nutrientes.

Por otra parte, las fuentes de contaminación antrópica, que son las de mayor importancia se subdividen en otras dos categorías: puntuales y no puntuales. La primera como su nombre indica son discretas ya que se conoce el volumen o el área que ocupan. Algunos ejemplos son los drenajes en minas, efluentes domésticos e industriales... Las no puntuales involucran fuentes difusas y se desarrollan en espacios muy grandes, causando una contaminación difícil de medir, un ejemplo de esto son las deposiciones atmosféricas, agricultura y ganadería. Los casos más frecuentes que originan contaminación en el agua, provenientes de la actividad humana son los siguientes:

- Uso doméstico:

Son las que provienen de núcleos urbanos. Contienen sustancias como alimentos, basuras, jabones... Sus características físicas: diversas materias flotantes y un color grisáceo; químicas: contienen gran cantidad de materia orgánica. Otra de las alternativas es depuración utilizando tratamientos biológicos.

- Agrícola y ganadero:

Son las consecuencias de las actividades de limpieza ganadera, que requieren grandes cantidades de agua que se carga de mucha materia orgánica microorganismos y nutrientes. A esto se le añade que la contaminación es muy dispersa (grandes áreas) lo cual complica su control y remedio. El principal contaminante son los nitratos.

- Pluvial:

Una vez el ciclo hídrico llega a la fase de precipitación, el agua arrastra toda suciedad que encuentra, ya sea en la atmosfera (partículas en suspensión), en los núcleos urbanos (materia orgánica), en el campo (pesticidas) o en la industria (sustancias posiblemente tóxicas).

- Navegación:

Los principales causantes de esta contaminación son los barcos petroleros, que vierten hidrocarburos en cantidades desmesuradas. Las principales rutas de transición de estos barcos han sufrido cambios en su estratificación debido al aumento de materia orgánica y grasas.

- Industrial:

En la industria los tipos de aguas residuales obtenidos son muy variados ya que su origen son muy diversos. Dependiendo del sector industrial la calidad del agua residual puede ser mejor o peor además de variar sus contaminantes: de forma disuelta o en suspensión, dispersa o discreta, orgánica o inorgánica. Algunos de los sectores más contaminantes son la industria: Papelera, textil, producción de energía, transporte de iones en galvanoplastia y lavado de gases en la metalúrgica.

- Fitosanitarios:

Con el aumento progresivo y el uso desproporcionado de pesticidas, en la mayoría de los países desarrollados se puede dar la situación de que estas sustancias alcancen aguas subterráneas, y aunque sean poco solubles en agua y su degradación sencilla pueden suponer un gran problema, por su difícil control y extensión en áreas que desarrollan actividades agrícolas intensamente. Se sabe que entre los pesticidas más problemáticos se encuentran los organoclorados organofosforados y los herbicidas del grupo de las triazinas. En algunas ocasiones el producto resultante de la degradación del pesticida puede ser igual o más tóxico que él mismo (Barros R., 2012).

Para finalizar esta parte de la introducción, mencionaremos los 8 tipos de contaminantes por excelencia, que deben de ser controlados y que nos servirá para determinar la calidad del agua (Rigola, 1989).

- Nutrientes vegetales inorgánicos:

Los principales nutrientes de las algas y otros organismos, son los nitratos y fosfatos que se solubilizan en agua, y si se encuentran en cantidades excesivas pueden producir la eutrofización.

- Compuestos inorgánicos:

Muchas moléculas inorgánicas fabricadas por procesos industriales tienen estructuras moleculares complejas, que suponen un problema a la hora de degradar por los microorganismos y métodos naturales. Algunas de estas sustancias son: plaguicidas, petróleo, polímeros, disolventes y detergentes que permanecen en el agua durante mucho tiempo.

- Microorganismos patógenos:

En los países subdesarrollados estos patógenos (bacterias, virus, protozoos y otros microorganismos) son uno de los motivos más importantes de enfermedades e incluso de muerte.

- Desechos orgánicos:

Este tipo de contaminante suelen provenir de heces de humanos y del sector ganadero, estas sustancias pueden ser descompuestas por bacterias aeróbicas en un proceso que consume oxígeno. Una vez los niveles de éste se reducen en exceso, impide la vida de otros seres.

- Sustancias químicas inorgánicas:

Esta contaminación puede causar daños a los seres vivos del medio, además de influir negativamente si no se controla en sectores como la agricultura. Aquí se encuentran los ácidos inorgánicos, sales y metales tóxicos.

- Sedimentos y materiales suspendidos:

Gran parte de la contaminación es de este tipo, ya que muchas partículas del suelo son transportadas y aumentan la turbidez del agua. Una vez estas partículas sedimentan por la acción de la gravedad obstruyen canales, ríos y lagos.

- Sustancias radiactivas:

Si se encuentran altas concentraciones de algún isótopo disuelto en el agua, puede perjudicar a la vida de seres vivos.

- Contaminación térmica:

Cuando se vierte el agua caliente de algunos procesos industriales, en algunas ocasiones puede suponer un aumento de la temperatura de ríos, lagos y embalses. Al variar su temperatura también lo hacen algunas propiedades, lo que tiene como consecuencia una modificación en el ecosistema.

1.2 Tratamiento de las aguas residuales

1.2.1 Marco Legislativo

Para empezar y situar al lector de este proyecto en el entorno legislativo relacionado con las aguas y sus vertidos, se comentará la situación actual, tanto en Europa, como en España y en la Comunitat Valenciana.

En la directiva 91/271 CEE, del Tratamiento de Aguas Residuales Urbanas, se definen los distintos tipos de aguas residuales (Estado, 2016):

- Aguas residuales domésticas
- Aguas residuales industriales

· Aguas urbanas: Las aguas residuales domésticas o la mezcla de las mismas con aguas residuales industriales y/o aguas de escorrentía pluvial. Todas ellas habitualmente se recogen en un sistema colector y son enviadas mediante un emisario terrestre a una planta EDAR (Estación Depuradora de Aguas Residuales). Las industrias que realicen el vertido de sus aguas residuales en esta red colectora, habrán de acondicionar previamente sus aguas. Hasta el momento, la ley que regula el vertido de aguas industriales a la red de saneamiento en la Comunitat Valenciana es la 2/1992, de 26 de marzo (Estado, 2016).

Los compuestos se encuentran en aguas residuales procedentes de diferentes instalaciones industriales. A diferencia de las aguas residuales domésticas, los efluentes industriales contienen con frecuencia sustancias que no se eliminan por un tratamiento convencional, bien por estar en concentraciones elevadas, o bien por su naturaleza química. Muchos de los compuestos que se han identificado en aguas residuales industriales son objeto de regulación especial debido a su toxicidad o a sus efectos biológicos. Entre las principales sustancias contaminantes se encuentran (Bueno & Sastre, 1997):

- Cianuros.
- Biocidas y productos fitosanitarios.

Aplicación de los extractos solubles del alperujo (SBS) para detoxificación de aguas mediante aplicación del proceso foto-Fenton en condiciones cercanas a la neutralidad

- Compuestos órgano-halogenados y sustancias que puedan generarlos en el medio acuático.
- Sustancias y preparados cuyas propiedades cancerígenas, o mutagénicas, que puedan afectar a la reproducción en el medio acuático.
- Hidrocarburos persistentes y sustancias orgánicas tóxicas persistentes y bioacumulables.
- Sustancias que ejercen una influencia desfavorable sobre el balance de oxígeno.

Las Tabla 2 y 3 muestra, por sectores de actividad industrial, los principales compuestos contaminantes en agua (Antonio Rodríguez Fernández-Alba, s.f.)

Arsénico y sus compuestos	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (22%) Industria química inorgánica de base o fertilizantes (20%) Producción de cemento y materiales cerámicos (18%) Plantas de procesado de residuos peligrosos (10%)
Cadmio y sus compuestos	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (66%)
Cloruros	Plantas de combustión (40%) Industria química inorgánica de base o fertilizantes (30%) Industria Química Orgánica de base (20%)
Cromo y sus compuestos	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (87%)
Cobre y sus compuestos	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (23%) Industria química inorgánica de base o fertilizantes (18%) Industria Química Orgánica de base (12%) Plantas de combustión (12%)
Cianuros	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (80%) Industria Química Orgánica de base (10%)
Fluoruros	Industria química inorgánica de base o fertilizantes (54%) Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (22%) Industria Química Orgánica de base (17%)
Plomo y sus compuestos	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (40%)

Aplicación de los extractos solubles del alperujo (SBS) para detoxificación de aguas mediante aplicación del proceso foto-Fenton en condiciones cercanas a la neutralidad

	<p>Industria química inorgánica de base o fertilizantes (15%) Industria Química Orgánica de base (12%) Refinerías de petróleo y gas (12%)</p>
Mercurio y sus compuestos	<p>Industria química inorgánica de base o fertilizantes (31%) Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (18%) Industria Química Orgánica de base (14%)</p>
Níquel y sus compuestos	<p>Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (44%) Industria química inorgánica de base o fertilizantes (13%) Industria Química Orgánica de base (13%)</p>
Compuestos orgánicos de estaño	<p>Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (86%)</p>
Fósforo	<p>Industria química inorgánica de base o fertilizantes (25%) Industria Química Orgánica de base (22%) Industria de la madera y papel (18%) Industrias lácteas, mataderos y otras (13%)</p>
Zinc y sus compuestos	<p>Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (33%) Industria Química Orgánica de base (23%) Industria química inorgánica de base o fertilizantes (16%) Industria de la madera y papel (11%)</p>

Tabla 2 Principales compuestos inorgánicos organizados por sectores industriales

Benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos (BTEX)	<p>Industria Química Orgánica de base (56%) Industrias del petróleo y del gas (17%) Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (11%)</p>
Cloroalcanos	<p>Industria química inorgánica de base o fertilizantes (100%)</p>
Orgánicos halogenados (AOX)	<p>Instalaciones para la producción de pasta de papel (86%)</p>

Aplicación de los extractos solubles del alperujo (SBS) para detoxificación de aguas mediante aplicación del proceso foto-Fenton en condiciones cercanas a la neutralidad

Compuestos organoestánicos	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (86%) Industria Química Orgánica de base (11%)
1,2,-Dicloroetano (DCE)	Productos químicos orgánicos de base (63%) Productos químicos inorgánicos de base o fertilizantes (36%)
Diclorometano (DCM)	Productos químicos orgánicos de base (48%) Industria farmacéutica (30%)
Bromuro de difeniléter	Instalaciones para pretratamiento de fibras o textiles (100%)
Dioxinas y furanos	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (41%) Instalaciones de combustión (19%) Productos químicos orgánicos de base (17%) Instalaciones para eliminación de residuos peligrosos (15%)
Fenoles	Productos químicos orgánicos de base (47%) Refinerías de petróleo y de gas (23%) Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (11%)
Hexaclorobenceno (HCB) Hexaclorobutadieno (HCBd) Hexaclorciclohexano (HCH)	Productos químicos orgánicos de base (~90%)
Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH)	Tratamiento de superficies con disolventes orgánicos (33%) Refinerías de petróleo y de gas (27%) Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (21%) Productos químicos orgánicos de base (13%)
Hidrofluorocarburos (HFC)	Productos químicos inorgánicos de base o fertilizantes (48%) Productos químicos orgánicos de base (41%)
Pentaclorofenol (PCP)	Industrias del metal e instalaciones de calcinación, industria fitosanitaria y sinterización de minerales metálicos (100%)
Perfluorocarburos (PFC)	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (82%)
Tetracloroetileno (PER)	Tratamiento de superficies con disolventes orgánicos (43%)

	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (26%) Productos químicos orgánicos de base (12%) Productos químicos inorgánicos de base o fertilizantes (12%)
Tetraclorometano (TCM)	Productos químicos orgánicos de base (93%)
Triclorobencenos (TCB)	Productos químicos orgánicos de base (56%) Productos químicos inorgánicos de base o fertilizantes (44%)
1,1,1-Tricloroetano (TCE)	Productos químicos inorgánicos de base o fertilizantes (100%)
Tricloroetileno (TRI)	Industrias del metal e instalaciones de calcinación y sinterización de minerales metálicos (32%) Productos químicos orgánicos de base (31%) Tratamiento de superficies con disolventes orgánicos (24%)
Triclorometano (Cloroformo)	Productos químicos orgánicos de base (43%) Productos químicos inorgánicos de base o fertilizantes (40%) Industria farmacéutica (15%)

Tabla 3 Principales compuestos orgánicos organizados por sectores industriales

Para eliminar estos contaminantes es necesario aplicar una serie de tratamientos cuya clasificación es muy variada, por lo que se deben hacer varias divisiones con tal de distribuir y organizar los tipos existentes. La primera división que efectuaremos son las tecnologías convencionales de las tecnologías emergentes.

1.2.2 Tratamientos convencionales

El tratamiento convencional de las aguas residuales es una actividad que se realiza desde hace mucho tiempo para sostener el desarrollo de la humanidad (Mc.Graw-Hill, 1998). Las operaciones unitarias más convencionales no resulta fácil establecer una clasificación universal. Una de las formas más utilizadas es en función de los contaminantes presentes en el agua residual, o también en función del fundamento del tratamiento (químico, físico o biológico). A continuación se muestra un esquema de las tecnologías convencionales.

1.2.2 Tratamientos convencionales

1.2.2.1 Tratamientos para eliminar materia en suspensión

- A) Desbaste
- B) Sedimentación
- C) Filtración
- D) Flotación
- E) Coagulación-Floculación

1.2.2.2 Tratamientos para eliminar materia disuelta

- A) Precipitación
- B) Procesos Electroquímicos
- C) Intercambio Iónico
- D) Adsorción
- E) Desinfección

1.2.2.3 Tratamientos biológicos

- A) Procesos biológicos aerobios
- B) Procesos biológicos anaerobios
- C) Procesos biológicos de eliminación de nutrientes.

1.2.2.1 Tratamientos para eliminar materia en suspensión

La materia en suspensión es muy diversa, se incluyen: sólidos, partículas inorgánicas, orgánicas, de tamaños y densidades muy variados, por lo que es fundamental establecer el tratamiento más conveniente. Las operaciones para eliminar este tipo de contaminación de aguas suelen ser las primeras en efectuarse, ya que la presencia de partículas en suspensión suele no ser deseable en muchos otros procesos de tratamiento (fase primaria). La eliminación de esta materia en suspensión se suele hacer mediante operaciones mecánicas. Aunque también se utilizan aditivos químicos, denominándose en este caso tratamientos químico-físicos. (Antonio Rodríguez Fernández-Alba, s.f.)

La utilización de una u otra es función de las características de las partículas (tamaño, densidad, forma) así como de la concentración de las mismas. A continuación se describen las operaciones unitarias más habituales (Ramallo, 1993):

A. Desbaste

El objetivo es eliminar sólidos de mayor tamaño con la intención de que no dañen los equipos de los demás procesos unitarios. Se suelen utilizar rejillas por las que circula el agua y estos sólidos son retenidos. Este tratamiento suele ser previo a todos los demás.

B. Sedimentación

Es una operación física, ya que se aprovecha de la fuerza de la gravedad que hace descender una partícula más densa que el agua. Para que el proceso sea efectivo debe tener una gran velocidad de sedimentación, como esto no es siempre así se utilizan reactivos químicos para aumentar el tamaño y la densidad de las partículas por lo que se puede considerar una actividad químico-física.

C. Filtración

La filtración es una operación en la que se hace pasar el agua por un medio poroso, con el objetivo de retener la mayor cantidad posible de materia en suspensión. El medio poroso utilizado normalmente es un lecho de arena dispuesta en distintas capas de distinto tamaño de partícula. Hay muchas maneras de clasificar los sistemas de filtración: Por gravedad o a presión, lenta o rápida, de torta o en profundidad.

D. Flotación

Operación física que consiste en generar pequeñas burbujas de aire, que se unirá a las partículas presentes en el agua y las elevará hasta la superficie. Para que este proceso funcione será conveniente que las partículas tengan una densidad inferior o muy parecida a la del agua, así como en el caso de emulsiones.

E. Coagulación-Floculación

Una forma de mejorar la eficacia de todos los sistemas de eliminación de materia en suspensión es la adición de ciertos reactivos químicos que desestabilicen la suspensión coloidal (coagulación) y que favorezcan la floculación de las mismas para obtener partículas fácilmente sedimentables.

1.2.2.2 Tratamientos para eliminar materia disuelta

La materia disuelta puede tener características y concentraciones muy diversas: desde grandes cantidades: de sales inorgánicas disueltas, orgánicas, pequeñas cantidades de metales pesados y pesticidas. Algunos de estos tratamientos están siendo sustituidos por los procesos de oxidación avanzada y las operaciones con membrana. A continuación se describen las operaciones unitarias más habituales (Casey, 1997) (Antonio Rodríguez Fernández-Alba, s.f.):

A. Precipitación

Consiste en la eliminación de una sustancia disuelta indeseable, por adición de un reactivo que forme un compuesto insoluble con el mismo, facilitando así su eliminación por cualquiera de los métodos descritos en la eliminación de la materia en suspensión. Algunos autores incluyen en este apartado la coagulación-floculación.

B. Procesos electroquímicos

Está basado en la utilización de técnicas electroquímicas, haciendo pasar una corriente eléctrica a través del agua (que necesariamente ha de contener un electrolito) y provocando reacciones de oxidación-reducción tanto en el cátodo como en el ánodo. Las consecuencias de las reacciones que se producen pueden ser indirectas, como en el caso de la electrocoagulación, electroflotación o electrofloculación, donde los productos formados por electrolisis sustituyen a los reactivos químicos, y supone una alternativa con futuro a la clásica adición de reactivos (Koren & Syversen, 1995) (Khemis, Tanguy, Leclerc, Valentin, & Lapicque, 2005) .

C. Intercambio Iónico

Es una operación en la que se utiliza un material, habitualmente denominado resinas de intercambio iónico, que es capaz de retener selectivamente sobre su superficie los iones disueltos en el agua, los mantiene temporalmente unidos a la superficie. La aplicación habitual de estos sistemas.

D. Adsorción

El proceso de adsorción consiste en la captación de sustancias solubles en la superficie de un sólido. Un parámetro fundamental en este caso será la superficie específica del sólido, dado que el compuesto soluble a eliminar se ha de concentrar en la superficie del mismo. Hay dos formas clásicas de utilización de carbón activo, con propiedades diferentes y utilizadas en diferentes aplicaciones: carbón activado granular (GAC) y carbón activo en polvo (CAP).

E. Desinfección

La desinfección pretende la destrucción o inactivación de los microorganismos que puedan causarnos enfermedades, dado que el agua es uno de los principales medios por el que se transmiten. Para llevar a cabo la desinfección se pueden utilizar distintos tratamientos: Tratamiento físico (calor, radiación), ácidos o bases, pero fundamentalmente se utilizan agentes oxidantes, entre los que cabe destacar el clásico Cl_2 y algunos de sus derivados.

1.2.2.3 Tratamientos biológicos

Constituyen una serie de importantes procesos de tratamiento que tienen en común la utilización de microorganismos (entre las que destacan las bacterias) para llevar a cabo la eliminación de componentes indeseables del agua.

En la mayor parte de los casos, la materia orgánica constituye la fuente de energía y de carbono que necesitan los microorganismos para su crecimiento.

En el metabolismo bacteriano juega un papel fundamental el elemento aceptor de electrones en los procesos de oxidación de la materia orgánica. Este aspecto, además, tiene una importante incidencia en las posibilidades de aplicación al tratamiento de aguas. Atendiendo a dicho aceptor de electrones distinguimos tres casos (Celenza, 2000):

Sistemas aerobios: La presencia de O_2 hace que este elemento sea el aceptor de electrones, por lo que se obtienen unos rendimientos energéticos elevados.

Sistemas anaerobios: En este caso el aceptor de electrones puede ser el CO_2 o parte de la propia materia orgánica.

· **Sistemas anóxicos:** Se denominan así los sistemas en los que la ausencia de O_2 y la presencia de NO_3^- hacen que este último elemento sea el aceptor de electrones.

Teniendo en cuenta todos estos aspectos, existe una gran variedad de formas de operar, dependiendo de las características del agua, así como de la carga orgánica a tratar.

A. Procesos biológicos aeróbicos

Son muchas las posibilidades de tratamiento:

Cultivos en suspensión: Proceso de fangos activados (lodos activados), y modificaciones en la forma de operar: aireación prolongada, contacto-estabilización, reactor discontinuo secuencial (SBR).

Cultivos fijos: Los microorganismos se pueden inmovilizar en la superficie de sólidos.

B. Procesos biológicos anaeróbicos

El tratamiento anaerobio es un proceso biológico ampliamente utilizado en el tratamiento de aguas residuales. Cuando éstas tienen una alta carga orgánica, se presenta como única alternativa frente al que sería un costoso tratamiento aerobio, debido al suministro de oxígeno. (Speece, 1996).

C. Procesos biológicos de eliminación de nutrientes

Procesos de eliminación de nitrógeno: los compuestos con nitrógeno sufren una serie de transformaciones como consecuencia de la acción de distintos organismos. En primer lugar, una serie de bacterias autótrofas (Nitrosomonas y Nitrobacter) son capaces de llevar a cabo una nitrificación, con demanda de oxígeno.

Procesos de eliminación de fósforo: aunque la eliminación del fósforo (en forma de fosfato) ha sido tradicionalmente por precipitación con Ca^{2+} , se han desarrollado métodos para su eliminación biológica.

1.2.3 Procesos de oxidación avanzada

Los procedimientos avanzados de oxidación (Advanced oxidation processes, AOP) se definen como “aquellos procesos de oxidación que implican la generación de radicales hidroxilo en cantidad suficiente para interactuar con los compuestos orgánicos del medio”. Se trata de una familia de métodos que utilizan la elevada capacidad oxidante de los radicales $\text{HO}\cdot$ y que se diferencian entre sí en la forma en la que los generan. Los más comunes utilizan combinaciones de ozono (O_3), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), radiación ultravioleta y fotocatalisis (Andreozzi, Caprio, Insola, & Marotta, 1999). Una consecuencia de la elevada reactividad del agente oxidante es que los procesos avanzados de oxidación se caracterizan también por su baja selectividad; pero lo que en un proceso de producción puede ser una desventaja, es sin embargo una característica deseable en el caso de la eliminación de contaminantes de aguas residuales. A continuación se muestra un esquema representativo de la clasificación de estos métodos:

1.2.3 Procesos de oxidación avanzada.

1.2.3.1 Métodos no fotoquímicos

- A) Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)
- B) Ozonización con peróxido de hidrogeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) y ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-$)
- C) Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)
- D) Ultrasonidos y un agente oxidante (US/ H_2O_2 / O_3)
- E) Métodos electroquímicos
- F) Ozonización catalítica (O_3/Cat)

Cabe destacar que en todos los procesos donde intervenga la radiación (UV), ya sean procesos homogéneos o heterogéneos, serán explicados en el punto 1.3, donde se le dedicará una introducción teórica a la fotoquímica, que utilizaremos como herramienta para simplificar la explicación de estos procesos.

En primer lugar los procesos homogéneos:

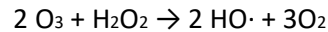
A. Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-):

El ozono es muy inestable en agua por lo que normalmente se suele descomponer en una serie de reacciones. Algunas de estas reacciones generan radicales que también se utilizan como agentes oxidantes. Según los valores de pH la velocidad de descomposición de ozono aumenta o disminuye. La oxidación se produce por la combinación de dos mecanismos: la vía directa que representa la reacción entre la molécula orgánica y el ozono disuelto, y la vía indirecta, mediante la cual los radicales hidroxilo actúan como oxidantes. La principal desventaja del proceso, como

de todos los que implican la utilización de ozono, es el coste de su generación mediante descarga eléctrica.

B. Ozonización con peróxido de hidrógeno (O₃/H₂O₂) y (O₃/H₂O₂/OH⁻):

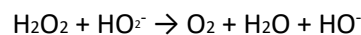
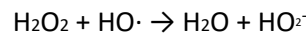
La adición de peróxido de hidrógeno combinado con el ozono provoca la iniciación de un ciclo de descomposición que resulta en la formación de un mol de radicales hidroxilo por cada mol de ozono que se descompone:



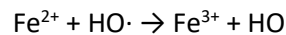
La ozonización con peróxido de hidrógeno, al igual que la ozonización alcalina, se basan principalmente en la degradación indirecta por vía radicalaria.

C. Peróxido de hidrógeno y catalizador (H₂O₂/Fe²⁺):

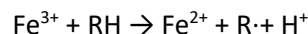
La interacción entre el peróxido de hidrógeno y las sales de hierro se conoce desde el descubrimiento del reactivo de Fenton por H.J.H. Fenton en 1894. Se trata de un sistema catalítico homogéneo en el cual una sal de hierro, habitualmente FeSO₄, genera radicales gracias a la interacción del peróxido de hidrógeno con la forma reducida, Fe²⁺. El mecanismo es el siguiente (Antonio Rodríguez Fernández-Alba, s.f.):



La interacción con la forma reducida del hierro genera en última instancia radicales hidroxilo, aunque éstos pueden intervenir también en la oxidación directa del hierro:



La regeneración de la forma reducida, Fe²⁺, se produce normalmente mediante la intervención de un compuesto orgánico del medio:



La velocidad de generación de radicales está determinada por la reacción del Fe²⁺ con el peróxido de hidrógeno, por lo que la concentración de hierro limita la velocidad de oxidación. El rango de aplicabilidad de la técnica está limitado también por el pH del medio. El pH óptimo se sitúa en el intervalo próximo a 2.8 y la pérdida de eficacia en medio básico se relaciona con la transición del hierro de la forma ferrosa hidratada a especies férricas coloidales, bajo las cuales el hierro descompone el peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua, pero sin promover la formación de radicales. Algunos desarrollos actuales investigan la posibilidad de extender el rango de pH; pero no existen aplicaciones comerciales para medio básico.

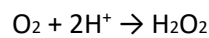
D. Oxidación avanzada con ultrasonidos (O₃/US y H₂O₂/US):

Recientemente se ha descrito el uso de ultrasonidos como fuente de energía para la degradación de compuestos orgánicos en medio acuoso. Las moléculas de agua se descomponen homolíticamente generando radicales HO· y H·. Los radicales formados pueden recombinarse de la misma forma o reaccionar con sustancias presentes en el medio de reacción originando su degradación en el caso de tratarse de moléculas orgánicas complejas. La eficacia de los ultrasonidos es mayor cuanto más elevada sea su frecuencia. Sin embargo, la generación

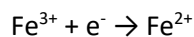
de ultrasonidos es costosa y el método está aún en sus primeras fases de desarrollo (Antonio Rodríguez Fernández-Alba, s.f.).

E. Métodos electroquímicos:

Los procesos electroquímicos para la oxidación de contaminantes orgánicos se basan en la utilización de energía eléctrica para romper los enlaces de las moléculas. Se clasifican como procesos avanzados de oxidación porque los electrones se transfieren al compuesto orgánico en último extremo mediante la intervención de radicales hidroxilo (Chen, 2004). La principal ventaja de este tipo de procesos es evitar la introducción de reactivos en disolución. En la oxidación anódica, los compuestos orgánicos se oxidan mediante los radicales hidroxilo generados en un ánodo a partir de la oxidación de moléculas de agua. En la oxidación electroquímica, los compuestos orgánicos reaccionan con oxidantes moleculares generados electroquímicamente, como el peróxido de hidrógeno que se produce en cátodos, por ejemplo de grafito, a partir del oxígeno disuelto en el medio:



La capacidad oxidativa del peróxido de hidrógeno puede incrementarse en medio ácido con la introducción de una sal de Fe^{2+} de una forma similar a la que se describió al tratar el reactivo de Fenton. En este caso, a las vías ya descritas para la regeneración del catalizador a partir del Fe^{3+} , se une la reducción catódica directa:



Y en último lugar los procesos heterogéneos:

F. Ozonización catalítica ($\text{O}_3/\text{Cat.}$):

La catálisis heterogénea como método de oxidación avanzada ofrece con respecto a los sistemas catalíticos homogéneos (como el proceso Fenton) la ventaja de la facilidad de separación del producto. Los principales catalizadores que se utilizan en ozonización son los óxidos de metales de transición (MnO_2 , TiO_2 , Al_2O_3), metales u óxidos soportados ($\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) y carbón activado granular (GAC). La actividad catalítica está directamente relacionada con la capacidad de descomposición de ozono disuelto y la consiguiente generación de radicales hidroxilo.

1.3 Tratamientos solares de aguas residuales

Para empezar con los tratamientos solares es necesario tener un mínimo conocimiento sobre la radiación que es emitida por el sol, en la imagen que se muestra a continuación (Ilustración 3) se puede observar el espectro solar (Mainz, 2017).

Aplicación de los extractos solubles del alperujo (SBS) para detoxificación de aguas mediante aplicación del proceso foto-Fenton en condiciones cercanas a la neutralidad

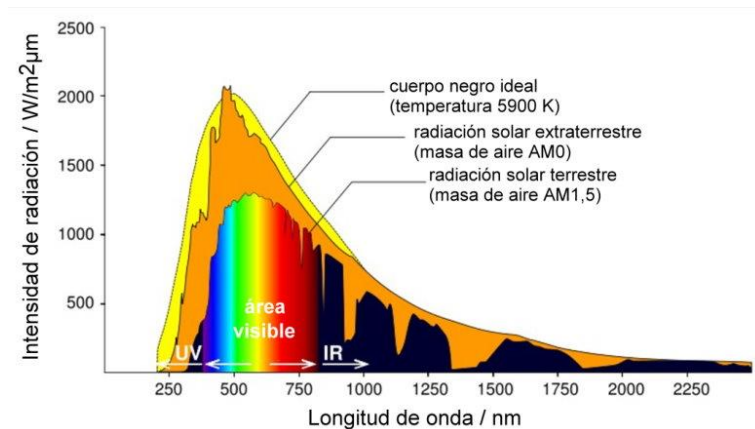


Ilustración 3: Espectro solar

Como introducción a la fotoquímica se podría decir que es una rama de la química que se encarga de estudiar y explicar los efectos químicos de la luz, producidos tanto por la absorción como por la emisión de luz desde el UV (150 - 780 nm) hasta el IR cercano (780 nm - 2,5 μm) (W, 1996).

Para tratar de explicar los fundamentos de la fotoquímica, haremos uso de una útil herramienta, el diagrama de Jablonski (Ilustración 4). De esta forma, cuando un fotón de luz incide sobre una molécula con la energía adecuada, ésta absorbe la energía produciéndose un cambio de estado. Así la separación energética entre los dos estados se corresponderá exactamente con la energía del fotón. Este proceso de absorción de energía, por el que la molécula pasa de un estado fundamental (S_0) a un estado excitado (S_1 , S_2 ,...) recibe el nombre de absorción. Existen distintos niveles vibracionales a los que puede acceder una molécula dentro de cada uno de los estados, aunque antes de sufrir cualquier cambio, ésta caerá al nivel vibracional más bajo dentro del estado excitado en el que se encuentre. Este proceso se denomina relajación vibracional. Las moléculas son muy inestables en un estado excitado por lo que generalmente su tiempo de vida es muy corto. Existen diversos caminos para la desactivación de una molécula desde su estado excitado.

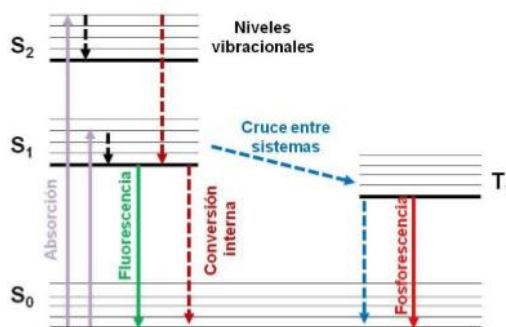


Ilustración 4: Diagrama de Jablonski

Aunque la radiación que se va a utilizar para los procesos avanzados de oxidación sea la UV con la cantidad de radiación que llega del sol es suficiente para realizar los procesos de detoxificación. Estos procesos fotoquímicos se definen como los procesos que van inducidos por

una absorción de radiación en la que puede participar o no un catalizador (fotólisis, fotooxidación o fotocatalisis) en un sistema homogéneo o heterogéneo.

Métodos fotoquímicos

A) Fotólisis

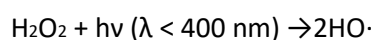
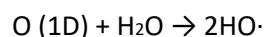
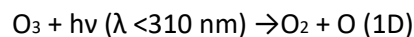
B) Métodos ozono-ultravioleta (O₃/UV), (H₂O₂/UV) y (O₃/H₂O₂/UV):

A. La fotólisis

Es un tratamiento se caracteriza porque no es necesaria la adición de ningún agente químico. La oxidación de los compuestos tiene lugar habitualmente a través de dos caminos. Por una parte se produce por la acción directa de la radiación ultravioleta (UV) sobre la materia orgánica de forma que puede producir su disociación en moléculas más pequeñas. Por otro lado, la radiación incidente sobre las moléculas de agua y otras sustancias presentes tales como la materia orgánica disuelta, pueden producir especies reactivas que contribuyen a la degradación de los contaminantes presentes en el medio. A pesar de la baja velocidad de oxidación de los compuestos orgánicos que presenta esta técnica, se ha empleado con éxito en la degradación de contaminantes emergentes (Benitez F. J., 2013).

B. Métodos ozono-ultravioleta (O₃/UV), (H₂O₂/UV) y (O₃/H₂O₂/UV):

La foto-oxidación directa con radiación UV da fundamento a una tecnología de degradación de contaminantes orgánicos siempre que éstos absorban dicha radiación y lo hagan con una especificidad razonable en comparación con otros compuestos presentes en el medio. Desafortunadamente, la absorbancia de la mayoría de los contaminantes orgánicos es baja y las reacciones fotoquímicas que se originan tienden a generar mezclas complejas de productos intermedios en lugar de la mineralización del contaminante. La velocidad de las reacciones fotoquímicas con la materia orgánica puede incrementarse mediante la adición al medio de ozono, peróxido de hidrógeno o mezclas de ambos, debido a que se trata de compuestos que al absorber luz ultravioleta se descomponen para originar radicales.



El proceso, sin embargo, resulta eficiente sólo cuando el propio compuesto orgánico que se desea degradar absorbe también radiación ultravioleta, con velocidades de degradación mucho menores en caso contrario.

1.3.1. Fotocatálisis solar

Según la IUPAC la fotocatalisis se define como la "iniciación o cambio en la velocidad de una reacción química bajo la acción de radiación UV, Vis o IR en presencia de un fotocatalizador, el cual absorbe luz y provoca la transformación química de los productos asociados a la reacción". Asimismo, define fotocatalizador como: "catalizador capaz de producir transformaciones químicas tras haber absorbido luz" (Marin M. L., 2012). Se puede distinguir la fotocatalisis heterogénea, basada fundamentalmente en el empleo de semiconductores, y la fotocatalisis homogénea.

1.3.1.1. Fotocatálisis heterogénea

En el año 1976 aparecieron las primeras publicaciones (Carey J. H., 1976) en las que se detalla el uso de fotocatalisis heterogénea para la eliminación de contaminantes tanto en fase acuosa

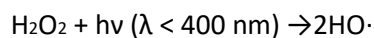
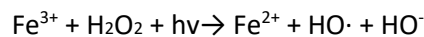
como gaseosa. Durante los años siguientes, la comunidad científica no demostró mucho interés en estos procesos debido a la falta de aplicaciones concretas.

Habitualmente el grupo de fotocatalizadores más empleados en fotocátalisis heterogénea son los semiconductores. Estos compuestos poseen una banda totalmente ocupada (banda de valencia) y otra vacía (banda de conducción) separadas por un salto energético del orden del electronvoltio. De esta forma para permitir el paso de un electrón desde la capa de valencia hasta la capa de conducción es necesario un determinado aporte energético. Así cuando el fotocatalizador absorbe fotones de luz con energía suficiente, igual o superior a la diferencia de energías entre la banda de conducción y la banda de valencia, se forma un hueco (h⁺) en la banda de valencia (defecto de electrones) y un electrón en la banda de conducción (e⁻).

Procesos fotocatalíticos (O₃/TiO₂/UV y H₂O₂/TiO₂/UV): La oxidación fotocatalítica se basa en la fotoexcitación de un semiconductor sólido como resultado de la absorción de radiación electromagnética, en general en la zona del ultravioleta próximo. La radiación provoca la excitación de electrones en la banda de valencia del sólido, lo que origina la formación de huecos caracterizados por un potencial de oxidación muy elevado. En estos huecos no sólo se produce la oxidación de compuestos orgánicos adsorbidos, sino que es posible que tenga lugar la descomposición del agua para originar radicales hidroxilo que participan a su vez en las reacciones de degradación de la materia orgánica. El principal fotocatalizador es el dióxido de titanio, tanto en forma de rutilo como de anatasa. El pH influye en la reacción de fotooxidación de compuestos orgánicos, ya que no sólo condiciona el estado de la superficie, sino la adsorción de los contaminantes. Los mejores resultados se obtienen para pH ligeramente ácidos y en combinación con otros generadores de hidroxilos, como el ozono o el peróxido de hidrógeno (Antonio Rodríguez Fernández-Alba, s.f.).

1.3.1.2. Fotocatálisis homogénea (Método foto-Fenton)

Este proceso es una variación del método Fenton combinado con radiación UV e incluso luz visible (Oliveros E., 1997) de forma que se consigue un acusado aumento de la eficiencia. Este efecto positivo se debe a la fotorreducción del Fe³⁺ a Fe²⁺ y a la descomposición del peróxido de hidrógeno, de forma que se aumenta la generación de radicales hidroxilo (Rodríguez M., 2005):



La contribución de la radiación podría tener un efecto añadido debido a la posible fotólisis sobre los contaminantes tratados. Además, el foto-Fenton presenta la ventaja de que la radiación empleada puede ser natural, lo que otorga un gran valor medioambiental y una interesante reducción de costes (Muñoz I., 2005). Sin embargo también presenta algunos inconvenientes como la limitación del pH en el que el proceso es activo. El pH óptimo de actuación del proceso foto-Fenton es 2,8 y a pH mayores se produce la precipitación del hierro en forma de óxidos e hidróxidos, especies no fotoactivas que limitan la eficacia fotooxidativa del proceso.

1.4 Revalorización de residuos de la aceituna (alperujo)

Uno de los problemas principales de la extracción de aceite de la oliva es la cantidad de residuos que genera. Sabiendo que España es el principal productor del mundo de aceite de

oliva, en concreto la provincia de Jaén, hay que hacer frente tanto al agua residual producida en los procesos de elaboración, como al residuo sólido formado (alperujo). En primer lugar el agua no cumple la normativa de vertido a cauce público, ni se puede reutilizar en riego. La solución tradicional consistía en ir acumulando estas aguas en balsas para intentar que se fueran biodegradando; este método no es muy recomendable debido a la contaminación atmosférica que puede provocar, a posibles plagas de insectos además de que los componentes no biodegradables que se encuentran presentes en las aguas y que permanecen inalterables a lo largo del tiempo. Los principales contaminantes son: polvo o tierra, aceites y grasas, azúcares, sustancias nitrogenadas, ácidos orgánicos, polialcoholes y polifenoles. Este último contaminante es el que representa un mayor problema, considerado como materia orgánica refractaria, debido a que inhiben la actividad bacteriana en el suelo, en concreto a las bacterias implicadas en el ciclo de Nitrógeno.

Por otra parte se trata el alperujo, que puede producir coloración de las aguas provocando una modificación de la vida acuática, no deja pasar la misma radiación solar a causa de una película grasa, deterioro del suelo, fitotoxicidad, olores desagradables...

A este producto se le puede dar los siguientes usos:

- Producción de biomasa como recurso energético
- Utilización como fertilizante
- Producción de PHB (Futuros bioplásticos)
- Producción de antihongos
- Producción de colorantes, antioxidantes y exopolisacáridos
- Producción de SBO (sustancias bio-organicas)

1.4.1. Sustancias Bio-Orgánicas

Las sustancias solubles bio-orgánicas (SBO) son productos extraídos de diferentes tipos de residuos: agrícolas, lodos de depuradora, etc que sometidos a un tratamiento adecuado permiten la obtención de estas sustancias de valor añadido y con diferentes usos potenciales. En general estas sustancias extraídas de la fracción húmeda de los residuos urbanos, están constituidas por una mezcla de macromoléculas con un amplio rango de tamaños que va desde 67 a 463 kg·mol⁻¹. Estas macromoléculas contienen largas cadenas alifáticas, anillos aromáticos y gran cantidad de grupos funcionales como carboxilos, aminas y amidas, carbonilos, hidroxilos, fenoles, etc. Estos compuestos han sido empleados en aplicaciones tan diversas como: agentes surfactantes (Quagliotto P., 2006), materiales nanoestructurados con aplicaciones químicas (Boffa V., 2010), tratamientos de descontaminación de suelos (Montoneri E., 2014), emulsionantes (Vargas A. K. N., 2014), agricultura (Sortino O., 2013) y suplementos alimenticios en ganadería (Montoneri C., 2013).

Existe la posibilidad de extraer SBO a partir de residuos agrícolas de diferente naturaleza (aceituna, uva, piel de naranja...)

La composición química de los SBO tiene similitudes estructurales con algunas sustancias que se encuentran en la materia natural orgánica (NOM, del inglés Natural Organic Matter), empleadas en procesos fotoquímicos solares para el tratamiento de aguas residuales. Algunos estudios han demostrado que los SBO pueden ser empleados como fotosensibilizadores para la degradación de ácidos sulfónicos aromáticos (Avetta P., 2012), fenoles (Bianco Prevot A. A. P., 2011), o colorantes (Bianco Prevot A. F. D., 2010).

2. Objetivos

El objetivo general de este TFG es estudiar la degradación de un contaminante emergente (pentaclorofenol) que puede estar presente en aguas debido al uso de productos fitosanitarios y otros sectores industriales, aplicando el proceso foto-Fenton en condiciones de pH más suaves; para ello se evaluará la efectividad del SBO procedente de residuos del prensado de la aceituna como agente complejante del hierro.

-Para desarrollar el objetivo general de este TFG se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Obtener un mayor conocimiento sobre el rendimiento y la fotoestabilidad de los SBO procedentes del alperujo (residuo de la aceituna tras la extracción del aceite).
- Profundizar en la posible aplicabilidad de diferentes tipos de SBO de alperujo (según su tiempo de fermentación) como sensibilizadores y como complejantes del hierro en un proceso foto-Fenton a diferentes pH.
- Trasladar el experimento con mejores resultados a una planta piloto, para comprobar si el proceso es extrapolable a condiciones reales.

3. Experimental

3.1. Materiales y métodos de laboratorio

En este apartado desarrollaremos todos los utensilios y reactivos utilizados además de sus métodos de empleo para efectuar la parte experimental de la mejor forma posible.

Espátulas:

Para poder manejar y coger los contaminantes con la finalidad de pesarlos.



Ilustración 5: Espátulas

Vidrios de reloj:

En el depositaremos los materiales solidos que pesaremos en la balanza.



Ilustración 6: Vidrios de reloj

Papel de filtro:

Para filtrar disoluciones y retener partículas sólidas que no se han disuelto.



Ilustración 7: Papel de filtro

Aplicación de los extractos solubles del alperujo (SBS) para detoxificación de aguas mediante aplicación del proceso foto-Fenton en condiciones cercanas a la neutralidad

Gotero:

A la hora de enrasar en matraces aforados nos ayudaremos con esta herramienta para ser más cuidadosos con los volúmenes.



Ilustración 8: Gotero

Pipetas manuales y automáticas:

Las dos sirven para extraer, medir y verter un volumen determinado de líquido.



Ilustración 9: Pipetas

Agitadores e imanes:

Para mantener la disolución en agitación.



Ilustración 10: Agitadores e imanes

Embudo:

Para mover líquidos de un recipiente a otro cuando sea necesario.



Ilustración 11: Embudo

Aplicación de los extractos solubles del alperujo (SBS) para detoxificación de aguas mediante aplicación del proceso foto-Fenton en condiciones cercanas a la neutralidad

Vasos de precipitado:

Será el recipiente donde experimentaremos y manejaremos los líquidos.



Ilustración 12: Vasos de precipitado

Matraces aforados:

De diferentes volúmenes en los que prepararemos disoluciones.



Ilustración 13: Matraces aforados

Jeringuillas:

Su utilidad será la de extraer muestras.



Ilustración 14: Jeringuillas

Filtros de teflón:

Para filtrar las muestras antes de introducirlas a los viales.



Ilustración 15: Filtros de teflón

Aplicación de los extractos solubles del alperujo (SBS) para detoxificación de aguas mediante aplicación del proceso foto-Fenton en condiciones cercanas a la neutralidad

Tiras de peróxido:

Para medir la concentración de peróxido de hidrogeno en una disolución.



Ilustración 16: Tiras de peróxido

Parrillas y viales:

Aquí conservaremos las muestras extraídas de nuestro experimento antes de proceder a su análisis.

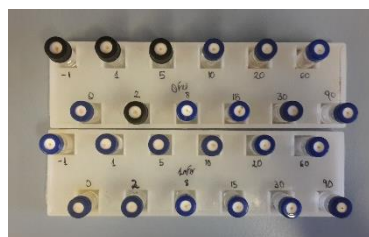


Ilustración 17: Parrillas y viales

Cronómetro:

Para tener una referencia del tiempo de experimentación.



Ilustración 18: Cronómetro

Ultrasonidos:

Capaz de aportar energía para mejorar la disolución, incluso para limpiar los materiales.



Ilustración 19: Ultrasonido

Simulador solar:

Emite una radiación similar a la que llega a la superficie terrestre procedente del sol, y así efectuar los experimentos a escala de laboratorio.



Ilustración 20: Simulador solar

Hay que resaltar la vital importancia que tiene la higiene del material, ya que los residuos y la suciedad pueden influir en la parte experimental de forma negativa.

Los reactivos utilizados:

- Peróxido de hidrogeno: esta sustancia será el oxidante encargado de generar radicales hidroxilo.
- FeSO_4 : es una sal que contiene hierro, utilizado en el proceso foto-Fenton como catalizador.
- SBO: Son sustancias solubles bio-organicas
- Pentaclorofenol: contaminante utilizado en el experimento.

3.2. Instrumental y técnicas de análisis

Los instrumentos y equipos analíticos utilizados a para el desarrollo del trabajo son los siguientes:

A. Báscula de precisión:

En la que se medirá la masa deseada del contaminante y demás sustancias (Ilustración 21).



Ilustración 21: Báscula de precisión

B. pH-metro:

Para ajustar el valor del pH (Ilustración 22) de la disolución a tratar. Para regularlo se utilizan disoluciones de diferente concentración tanto de sosa (NaOH) como de ácido sulfúrico (H₂SO₄). Esta técnica analítica se basa en medir la concentración de cationes de hidrógeno y lo traduce a un pH mediante la siguiente función.

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

Funciona con dos electrodos, uno de mercurio o cloruro de mercurio y el otro de vidrio, que están inmersos en una disolución. La parte polarizable contiene ácido clorhídrico saturado con cloruro de plata. Esto genera un voltaje constante y conocido, que establece el pH neutro. Por lo que el valor del pH se determinara midiendo la diferencia de potencial que hay entre las dos disoluciones separadas por la membrana de vidrio, con diferente concentración de protones.



Ilustración 22: pH-metro

C. Cromatógrafo de líquidos de ultra-alta eficacia (HPLC):

En el que se separan, identifican y cuantifican los componentes de una mezcla compleja. Esta técnica trabaja con disolventes como fase móvil: agua (H₂O), metanol (CH₃OH) y acetonitrilo (CH₃CN), y es capaz de separar los diferentes componentes de la muestra al atravesar la columna cromatográfica. Mediante un bombeo de alta presión los compuestos pasan por dentro de la columna y según sus interacciones químicas y físicas con la fase estacionaria tendrán un tiempo de retención, que permitirá identificar a las sustancias Se muestra en la Ilustración 23.

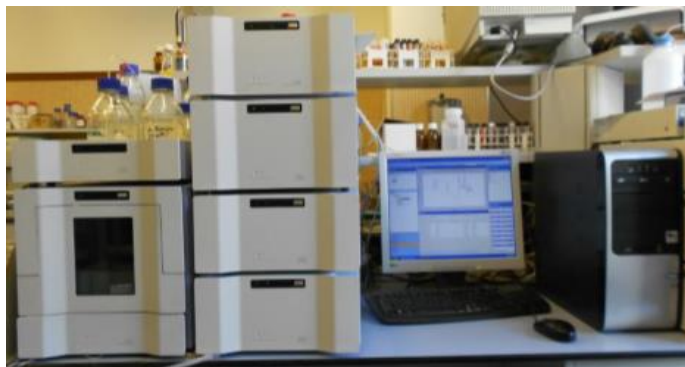


Ilustración 23: HPLC

D. Equipo de determinación de carbono orgánico total (TOC):

Con una serie de procesos, el equipo es capaz de detectar que cantidad de carbono orgánico contiene la muestra. Esta técnica analítica funciona generando una combustión a altas temperaturas en la que produce una vaporización de agua que es eliminada mediante su condensación, y todos los compuestos que tienen carbono se oxidan hasta convertirse en CO_2 , que es cuantificado; así se obtiene la cantidad de carbono total (CT). Por otra parte, acidificando las muestras con ácido fosfórico se obtiene carbono disuelto, en forma de carbonatos y bicarbonatos, este es representativo del carbono inorgánico (CI), que también es cuantificado. Una vez ya se conocen estos parámetros mediante la diferencia de los dos se obtiene el carbono orgánico total (TOC).

E. Espectrofotómetro:

Se empleó un espectrofotómetro UV-Visible de la marca Thermo SCIENTIFIC modelo Helios Gamma (Ilustración 24). El equipo está provisto de una lámpara de wolframio (espectro visible) y otra de deuterio (espectro UV). El funcionamiento de un espectrofotómetro consiste básicamente en iluminar la muestra con luz blanca y calcular la cantidad de luz que refleja dicha muestra en una serie de intervalos de longitudes de onda. Lo más usual es que los datos se recojan en 31 intervalos de longitudes de onda (los cortes van de 400 nm, 410 nm, 420 nm y 700 nm). Esto se consigue haciendo pasar la luz a través de un dispositivo monocromático que fracciona la luz en distintos intervalos de longitudes de onda.



Ilustración 24: Espectrofotómetro UV-Visible

F. Fotoreactor solar CPC

Los captadores parabólicos compuestos (CPC) son captadores estáticos con una superficie reflectante que envuelve parte de un reactor tubular cilíndrico. Este tipo de captadores son económicos y simples. Además, proporcionan las mejores ópticas para sistemas de baja concentración y pueden ser diseñados con un rango de concentración próximo a uno ($\text{FC} = 1$). Los CPCs con $\text{FC} = 1$ captan toda la radiación UV que alcanza el área de apertura del CPC (radiación directa y difusa) y la reconducen al reactor (Bandala E.R., 2004). El diámetro de tubo es uno de los principales parámetros (entre 25 y 50 mm) para optimizar la eficiencia de este tipo de reactores; exceso de volumen sin iluminar provocaría una disminución en la eficiencia del proceso, mientras que valores inferiores pueden provocar un aumento considerable de las pérdidas de carga. Hay que garantizar la adecuada relación entre la distribución de la iluminación, la concentración de catalizador y la eficiencia del proceso catalítico.

Para la realización del experimento en la planta piloto se empleó un equipo de ECOSYSTEM modelo SOLARDETOX® ACADUS-2005/0,25 (Ilustración 25). La muestra se impulsa desde un

depósito mediante la acción de una bomba centrífuga PanWorld 5PX-Z con rotor cerrado fabricado en polipropileno y fibra de vidrio. La planta requiere un volumen mínimo de muestra de 3,5 L, ya que un volumen menor favorece la formación de burbujas de aire que dificultan el correcto funcionamiento de ésta, pudiendo emplearse hasta un máximo de 5 L. La planta está compuesta por cuatro tubos cilíndricos de borosilicato de 750 mm de longitud y 32 mm de diámetro los cuales proporcionan un volumen irradiado de 1,8 L. Bajo estos tubos se disponen los concentradores tipo CPC de aluminio anodizado con 1 sol de concentración y 30º de inclinación. La planta posee una superficie útil irradiada de 0,257 m² y trabaja a una temperatura máxima de 55 °C. Para medir la radiación recibida, el fotorreactor va equipado con un radiómetro ACADUS 85 que mide la radiación solar instantánea (W·m²) y la integra para indicar la energía acumulada (W·h).

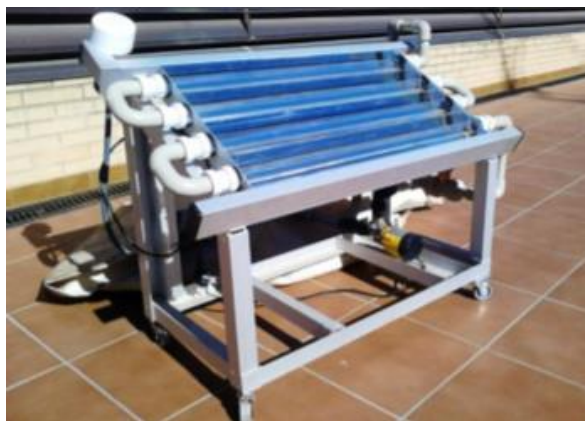


Ilustración 25: Fotorreactor de 5L

G. Medida del hierro en disolución

El ion ferroso en disolución reacciona con tres moléculas de 1,10-fenantrolina para la formación de un complejo de color anaranjado cuando el pH se encuentra entre 2 y 9. Lo que se suele hacer es añadir una disolución tampón para bajar el pH hasta 3.5 para que la formación del complejo sea más rápida. El principal problema de esta técnica es el peróxido de hidrogeno que interfiere en los resultados, por lo que se le añade ácido ascórbico en exceso para reducir todo el Fe₃ a Fe₂, y corrigiendo el poder del agente oxidante. Los datos de absorbancia (a 510nm) se relacionan con la concentración de hierro a través de una recta de calibrado (APHA, 1988).

$$y = 7.5635 x + 0.0172$$

H. Medida de la concentración de peróxido de hidrogeno

El peróxido de hidrogeno reacciona con un anión metavanadato formando VO₂³⁺ de color naranja. Una vez se obtiene la absorbancia a 450nm se puede calcular la concentración de H₂O₂ suponiendo que todo el metavanadato de amonio se ha oxidado (R.F.P, 2000).

$$C_{H_2O_2(mol/L)} = \frac{V_{total} \cdot Abs}{V_{muestra} \cdot 283}$$

V_{total} = volumen del matraz aforado (10mL)

V_{muestra} = volumen de la muestra (5mL)

283 (mol/L · cm) = coeficiente de extinción molar

3.3. Contaminantes modelo

El pentaclorofenol (PCP) tiene prohibido su uso como plaguicida o biocida, en todas sus formulaciones y usos, por ser dañino para la salud humana y el medio ambiente. En España está considerado como uno de los contaminantes emergentes. El PCP (puro) tiene un aspecto cristalino, blanco y ha sido utilizado como herbicida, alguicida, defoliante, conservador de madera, germicida, fungicida y molusquicida. Los herbicidas han contenido concentraciones mayores. Se volatiliza a partir de la madera y de los productos textiles tratados. El mismo tiene un significativo olor fenólico, que aumenta cuando el material es calentado. Su nombre químico: 2,3,4,5,6-pentaclorofenol, y su estructura (como sustancia pura o en una sal):

Pentaclorofenol

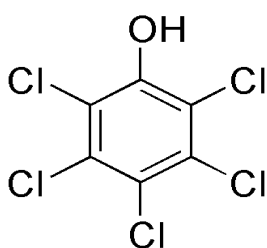


Ilustración 26: Pentaclorofenol

Pentaclorofenato de sodio

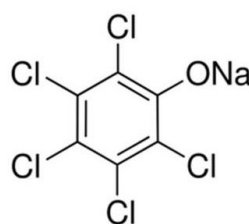


Ilustración 27: Pentaclorofenato de sodio

A continuación se muestra una tabla con las principales propiedades del contaminante (Contaminantes, s.f.):

Formula química	C ₆ Cl ₅ OH
Masa molecular	266.4 g/mol
Punto de ebullición	309° C
Punto de fusión	191° C
Densidad	1.98 g/mol
Solubilidad en agua	0.001 g/100mL (a 20° C)
Presión de vapor	0.02 Pa (a 20° C)

Tabla 4: Propiedades principales del pentaclorofenol

3.4. Procedimiento experimental

Con la finalidad de conocer datos acerca de la cinética de degradación de nuestro contaminante (de concentración inicial de 1mg/L), haremos uso de diferentes procesos (Fenton, fotólisis y foto-Fenton), y para establecer referencias y comparaciones se probaran distintas: condiciones de pH, concentraciones y SBO de alperujo obtenido tras diferentes tiempos de fermentación:

- sin fermentar (SBO-0)
- fermentados 1 mes (SBO-1m)
- fermentados 1 año (SBO-1a)

El primer objetivo es preparar una disolución concentrada (4.5mg/L) de nuestro contaminante. Para realizar dicha tarea debemos de pesar el PCP haciendo uso de un vidrio de

reloj, una espátula y la báscula de precisión. Como el contaminante es casi insoluble en agua se le añadirá una cantidad adicional a la disolución, que puede llegar a suponer hasta el doble del peso deseado. Posteriormente se realiza el filtrado de la disolución concentrada utilizando un matraz aforado de 1L, un embudo y papel de filtro. Una vez se haya filtrado toda la disolución se enrasa, utilizando un gotero. Por último se analiza una muestra con el HPLC, y para conocer la concentración real se utiliza una recta de calibrado del pentaclorofenol realizada previamente analizando disoluciones de pentaclorofenol de diferentes concentraciones y relacionando esas concentraciones con el área de los respectivos picos cromatográficos. Cada muestra que se introduce por el cromatógrafo debe de estar filtrada con teflón.

Para realizar cada uno de los experimentos, hay que preparar una disolución en un vaso de precipitados de 250mL a una concentración de 1mg/L. Esto se hace diluyendo un volumen determinado de la disolución concentrada, calculado con la regla de la dilución.

$$c \cdot d = C \cdot D$$

c = concentración diluida (mg/L)

d = volumen diluida (mL)

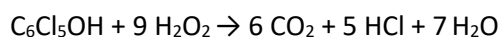
C = concentración concentrada (mg/L)

D = volumen concentrada (mL)

A continuación se preparan 10 o 12 viales grandes (según la cantidad de muestra del experimento) con 1mL de etanol en cada uno. Este se encargara de detener la degradación una vez se tome la muestra y entren en contacto. La muestra que se introducirá también tendrá un volumen de 1mL.

En este punto difiere un poco el procedimiento, dependiendo de si el experimento a realizar es:

- Fenton (oscuridad y simulador solar): en este caso se le debe de añadir Fe^{2+} y SBO hasta obtener una concentración de 4mg/L y 20mg/L respectivamente en nuestra disolución. A continuación se regula el pH y se extrae la muestra -1. Por último para iniciar el experimento se le añade H_2O_2 (cantidad estequiometrica, excepto experimentos 21, 22, 23). Esta cantidad estequiometrica se obtendrá de la relación molar entre peróxido de hidrogeno y pentaclorofenol, en su oxidación. Los tiempos de muestra serán: -1, 0, 1, 2, 5, 8, 10, 15, 20, 30, 60 y 90 min.



- Fotólisis: en esta ocasión se le añade SBO hasta obtener una concentración de 20mg/L. Posteriormente se regula el pH y se extrae la muestra -1. Por ultimo para iniciar el experimento se sitúa el vaso en el foco de radiación del simulador. Los tiempos de muestra serán: -1, 0, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120 y 180 min.

Algunos experimentos se realizaran en oscuridad (Fenton) (Ilustración 28) y otros en el simulador solar (fotólisis y foto-Fenton) (Ilustración 29). Como se puede apreciar en la imagen, los experimentos del simulador tienen un vaso bajo encima de la disolución, que debe contener un volumen determinado y constante de agua destilada. Con esto se pretende evitar la evaporización de la disolución experimental.

Aplicación de los extractos solubles del alperujo (SBS) para detoxificación de aguas mediante aplicación del proceso foto-Fenton en condiciones cercanas a la neutralidad



Ilustración 28: Proceso Fenton escala de laboratorio



Ilustración 29: Proceso foto-Fenton escala laboratorio

Una vez acabado el experimento, se filtraran las muestras con teflón y se introducirán en el HPLC. También se medirá el pH final de la disolución. En el caso de la planta piloto también se analizaran muestras Fe y H₂O₂.

El listado de experimentos realizados es el siguiente:

1. Fenton en oscuridad de la disolución con SBO-0 a pH 2,8
2. Fenton en oscuridad de la disolución con SBO-1m a pH 2,8
3. Fenton en oscuridad de la disolución con SBO-1a a pH 2,8
4. Fenton en oscuridad de la disolución con SBO-0 a pH 6
5. Fenton en oscuridad de la disolución con SBO-1m a pH 6
6. Fenton en oscuridad de la disolución con SBO-1a a pH 6

7. Fotólisis en simulador solar de la disolución con SBO-0 a pH 2,8
8. Fotólisis en simulador solar de la disolución con SBO-1m a pH 2,8
9. Fotólisis en simulador solar de la disolución con SBO-1a a pH 2,8
10. Fotólisis en simulador solar de la disolución con SBO-0 a pH 6
11. Fotólisis en simulador solar de la disolución con SBO-1m a pH 6
12. Fotólisis en simulador solar de la disolución con SBO-1a a pH 6

13. Foto-Fenton de la disolución sin SBO a pH 2,8
14. Foto-Fenton de la disolución con SBO-0 a pH 2,8
15. Foto-Fenton de la disolución con SBO-1m a pH 2,8
16. Foto-Fenton de la disolución con SBO-1a a pH 2,8

17. Foto-Fenton de la disolución sin SBO (20 ppm) a pH 6
18. Foto-Fenton de la disolución con SBO-0 a pH 6
19. Foto-Fenton de la disolución con SBO-1m a pH 6
20. Foto-Fenton de la disolución con SBO-1a a pH 6

Aplicación de los extractos solubles del alperujo (SBS) para detoxificación de aguas mediante aplicación del proceso foto-Fenton en condiciones cercanas a la neutralidad

21. Foto-Fenton de la disolución con SBO-0 (10 ppm) a pH 5
22. Foto-Fenton de la disolución con SBO-1m (10 ppm) a pH 5
23. Foto-Fenton de la disolución con SBO-1a (10 ppm) a pH 5

24. Planta piloto con el experimento que mejor resultados genera a pH 5

4. Resultados. Discusión y Análisis de resultados

En esta sección se detallan los resultados obtenidos en los 24 experimentos realizados.

Las tablas de datos recogen información del HPLC, áreas integradas (A), que con la recta de calibrado del pentaclorofenol se traducen a una concentraciones. También contienen un parámetro definido como la razón entre el área y el área inicial (A/A_0) y que representa la fracción de compuesto degradado.

$$y = 381604x + 36243$$

Los datos de (A/A_0) han sido representados en gráficas que nos sirve para analizar la tendencia de eliminación o degradación del contaminante según el proceso y las condiciones a estudiar.

Experimento 1

Muestra	Fenton oscuridad con SBO-0 a pH 2,8		
	Área	Concentración (mg/L)	A/A0
-1	361185.95	0.851518729	1
0	354349.79	0.833604452	0.98107302
1	295441.67	0.67923469	0.81797665
2	261802.1	0.591081594	0.72484021
5	219674.35	0.480685083	0.60820292
8	201299.76	0.432534154	0.55732999
10	200398.03	0.430171134	0.55483339
15	199384.72	0.427515754	0.5520279
20	184486.4	0.388474436	0.51077955
30	179962.67	0.37661993	0.4982549
60	177866.96	0.371128069	0.49245258
90	177046.35	0.368977649	0.4901806

Tabla 5: Fenton oscuridad con SBO-0 a pH 2.8

pH_i = 2.8

pH_f = 2.8

Experimento 2

Muestra	Fenton oscuridad con SBO-1m a pH 2,8		
	Área	Concentración (mg/L)	A/A0
-1	369383.99	0.873001834	1
0	357758.47	0.842536949	0.9651033
1	308277.23	0.712870488	0.81657387
2	243951.02	0.544302526	0.62348383

Aplicación de los extractos solubles del alperujo (SBS) para detoxificación de aguas mediante aplicación del proceso foto-Fenton en condiciones cercanas a la neutralidad

5	223623.55	0.491034034	0.56246621
8	215318.36	0.469270131	0.53753625
10	202870.31	0.436649789	0.50017053
15	202346.43	0.435276964	0.49859799
20	196913.42	0.421039654	0.48228954
30	189327.55	0.401160751	0.4595188
60	184346.36	0.388107474	0.44456662
90	183429.2	0.385704019	0.44181353

Tabla 6: Fenton oscuridad con SBO-1m a pH 2.8

pH_i = 2.8

pH_f = 2.81

Experimento 3

Muestra	Fenton oscuridad con SBO-1a a pH 2,8		
	Área	Concentración (mg/L)	A/A0
-1	389908.43	0.926786487	1
0	385958.206	0.916434855	0.98986884
1	269806.874	0.612058242	0.69197497
2	220986.929	0.484124717	0.56676622
5	199517.8	0.427864488	0.51170425
8	186623.169	0.39407388	0.47863333
10	182328.945	0.38282079	0.46761991
15	181524.351	0.380712337	0.46555636
20	174837.072	0.363188205	0.44840547
30	171770.566	0.355152373	0.44054079
60	164105.099	0.335064881	0.42088112
90	158146.479	0.319450212	0.40559902

Tabla 7: Fenton oscuridad con SBO-1a a pH 2.8

pH_i = 2.8

pH_f = 2.9

Experimento 4

Muestra	Fenton oscuridad con SBO-0 a pH 6		
	Área	Concentración (mg/L)	A/A0
-1	323529.499	0.752839327	1
0	310106.492	0.717664102	0.95851072
1	292955.235	0.67271893	0.90549775
2	283388.893	0.647650163	0.87592907

Aplicación de los extractos solubles del alperujo (SBS) para detoxificación de aguas mediante aplicación del proceso foto-Fenton en condiciones cercanas a la neutralidad

5	282758.164	0.645997328	0.87397955
8	276691.025	0.630098281	0.85522657
10	271166.307	0.615620661	0.83815018
15	265222.423	0.600044609	0.81977818
20	263484.777	0.595491076	0.81440727
30	260745.905	0.588313814	0.80594167
60	250356.793	0.561088964	0.77382988
90	245130.678	0.547393836	0.75767644

Tabla 8: Fenton oscuridad con SBO-0 a pH 6

pH_i = 6

pH_f = 5.9

Experimento 5

Muestra	Fenton oscuridad con SBO-1m a pH 6		
	Área	Concentración (mg/L)	A/A0
-1	335693.744	0.784715945	1
0	314174.834	0.728325265	0.92813873
1	301832.968	0.695983186	0.88692372
2	296832.718	0.682879943	0.87022565
5	291951.181	0.670087789	0.85392401
8	288566.129	0.661217201	0.84261981
10	285553.935	0.653323694	0.83256075
15	285295.378	0.65264614	0.83169731
20	282792.233	0.646086605	0.82333819
30	279328.756	0.637010502	0.81177209
60	270417.832	0.613659269	0.78201453
90	258778.645	0.583158574	0.74314607

Tabla 9: Fenton oscuridad con SBO-1m a pH 6

pH_i = 4.99

pH_f = .4.8

Experimento 6

Muestra	Fenton oscuridad con SBO-1a a pH 6		
	Área	Concentración (mg/L)	A/A0
-1	301848.369	0.696023545	1
0	291684.112	0.669387931	0.96632661
1	283889.96	0.648963219	0.9405052
2	283470.977	0.647865265	0.93911714

Aplicación de los extractos solubles del alperujo (SBS) para detoxificación de aguas mediante aplicación del proceso foto-Fenton en condiciones cercanas a la neutralidad

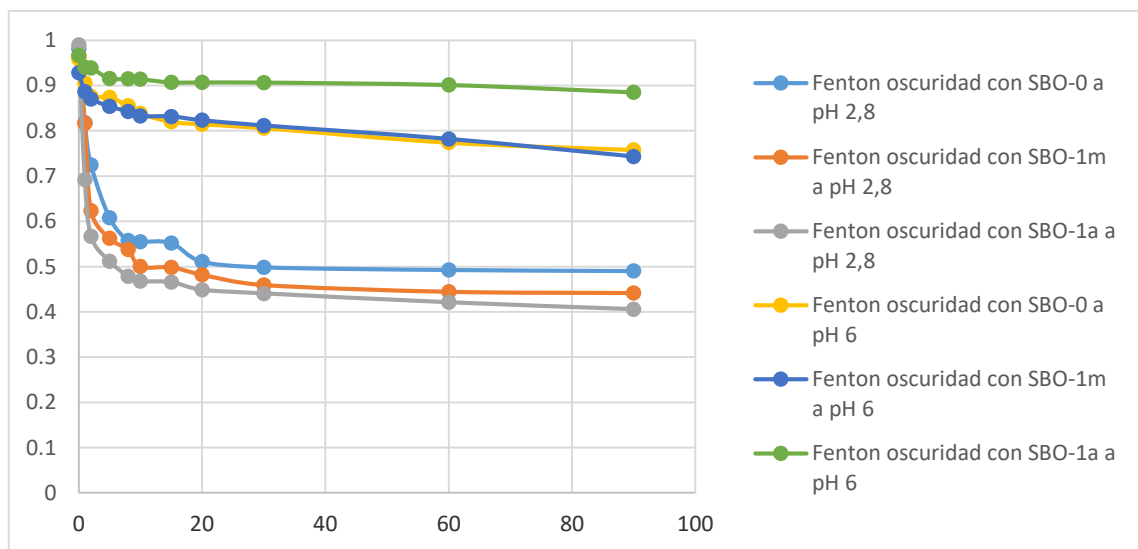
5	276449.685	0.629465847	0.91585615
8	276236.06	0.628906038	0.91514843
10	275893.55	0.628008487	0.91401372
15	273753.163	0.622399564	0.90692278
20	273726.294	0.622329152	0.90683377
30	273661.04	0.622158153	0.90661759
60	272030.283	0.617884725	0.90121502
90	267112.913	0.604998671	0.88492416

Tabla 10: Fenton oscuridad con SBO-1a a pH 6

pH_i = 4.97

pH_f = 5

En la Gráfica 1 se muestra la degradación del contaminante en los primeros 6 experimentos, haciendo uso del mismo proceso (Fenton oscuridad), variando el pH (2.8 y 6) y el tipo de SBO (SBO-0, SBO-1m y SBO-1a) frente el tiempo. La concentración de SBO es de 20 ppm y la de H₂O₂ es la relación estequiométrica, de 9:1 por moles de pentaclorofenol.



Gráfica 1: Comparación de los procesos Fenton a diferentes pH y tipos SBO

Sin lugar a duda resalta la distinción de dos grupos de curvas, por un lado las de pH 6 con valores de eliminación próximos a un 20%: donde el tipo de SBO no influye mucho; solo el SBO-1a está separado, con un 10% de eliminación, es el que peor degradación tiene. Por otro lado los de pH 2.8 consiguen una eliminación entre 50 y 60%, en este caso cabe destacar también que el SBO-1a, es el más rápido en degradarse. Por ultimo hay que resaltar que al principio de la cinética de los pH 2.8 baja muy rápido y luego se frena la velocidad de degradación, esto puede ser por que la reacción Fenton tiene lugar en los primeros minutos de reacción mientras tenemos Fe²⁺ que genera radicales hidroxilo; cuando todo el Fe²⁺ se ha oxidado a Fe³⁺ el proceso se detiene.

Experimento 7

Muestra	Fotolisis sim. solar con SBO-0 a pH 2,8		
	Área	Concentración (mg/L)	A/A0
-1	329202.77	0.767706233	1
0	301180.033	0.694272159	0.91487697
5	287759.429	0.659103229	0.87410999
10	270658.192	0.614289137	0.82216256
20	260801.59	0.588459738	0.79222174
30	248174.462	0.555370128	0.75386505
60	244519.852	0.545793158	0.74276365
90	236497.012	0.524769165	0.71839314
120	235896.866	0.52319647	0.71657011
180	232162.208	0.513409733	0.70522556

Tabla 11: Fotolisis con SBO-0 a pH 2.8

pH_i = 2.79

pH_f = 2.77

Experimento 8

Muestra	Fotolisis sim. solar con SBO-1m a pH 2,8		
	Área	Concentración (mg/L)	A/A0
-1	329170.567	0.767621845	1
0	311358.61	0.7209453	0.94588837
5	306539.269	0.708316131	0.93124751
10	300406.287	0.692244544	0.91261588
20	297971.223	0.685863417	0.90521831
30	294342.424	0.676354084	0.89419424
60	290644.478	0.666663553	0.88296011
90	284891.504	0.651587783	0.86548292
120	281382.227	0.642391659	0.85482195
180	279074.855	0.636345152	0.8478123

Tabla 12: Fotolisis con SBO-1m a pH 2.8

pH_i = 2.80

pH_f = 2.67

Experimento 9

Muestra	Fotolisis sim. solar con SBO-1a a pH 2,8		
	Área	Concentración (mg/L)	A/A0
-1	303508.062	0.700372801	1
0	300905.583	0.693552957	0.99142534
5	299967.225	0.691093975	0.98833363
10	295883.251	0.680391848	0.97487773

Aplicación de los extractos solubles del alperujo (SBS) para detoxificación de aguas mediante aplicación del proceso foto-Fenton en condiciones cercanas a la neutralidad

20	294255.884	0.676127305	0.96951587
30	282852.836	0.646245417	0.93194505
60	281221.341	0.641970055	0.92656959
90	280415.558	0.639858487	0.92391469
120	273638.6	0.622099348	0.90158593
180	271404.908	0.61624592	0.89422635

Tabla 13: : Fotolisis con SBO-1a a pH 2.8

pH_i = 2.82

pH_f = 2.79

Experimento 10

Muestra	Fotolisis sim. solar con SBO-0 a pH 6		
	Área	Concentración (mg/L)	A/A0
-1	382627.82	0.907707527	1
0	363109.39	0.856559138	0.94898847
5	288328.41	0.660594248	0.75354794
10	286911.55	0.656881348	0.74984497
20	284774.8	0.651281948	0.72213358
30	276308.4	0.629095607	0.69901069
60	267460.94	0.605910674	0.64099674
90	245263.19	0.547741077	0.62738672
120	240055.62	0.534094547	0.51351274
180	196484.26	0.419915045	0.51351274

Tabla 14: Fotolisis con SBO-0 a pH 6

pH_i = 6.00

pH_f = 5.99

Experimento 11

Muestra	Fotolisis sim. solar con SBO-1m a pH 6		
	Área	Concentración (mg/L)	A/A0
-1	356692.099	0.839742505	1
0	339543.797	0.794805077	0.95192408
5	336666.44	0.787264914	0.9438573
10	326014.105	0.759350282	0.91399307
20	324329.612	0.754936038	0.90927052

Aplicación de los extractos solubles del alperujo (SBS) para detoxificación de aguas mediante aplicación del proceso foto-Fenton en condiciones cercanas a la neutralidad

30	306573.254	0.70840519	0.85948989
60	289093.074	0.66259807	0.81048354
90	251894.888	0.565119569	0.70619699
120	229284.982	0.505869913	0.64280926
180	199517.433	0.427863525	0.55935479

Tabla 15: Fotólisis con SBO1m- a pH 6

pH_i =5.99

pH_f = 5.90

Experimento 12

Muestra	Fotólisis sim. solar con SBO-1a a pH 6		
	Área	Concentración (mg/L)	A/A0
-1	307616.254	0.882181128	1
0	297751.84	0.850113858	0.96793273
1	292781.027	0.833954722	0.95177359
2	284282.369	0.806327254	0.92414613
5	280064.043	0.792614305	0.91043318
8	278355.483	0.787060112	0.90487898
10	257727.569	0.720002817	0.83782169
15	239516.412	0.660801924	0.7786208
20	205264.603	0.549456022	0.66727489
30	171925.758	0.441077988	0.55889686

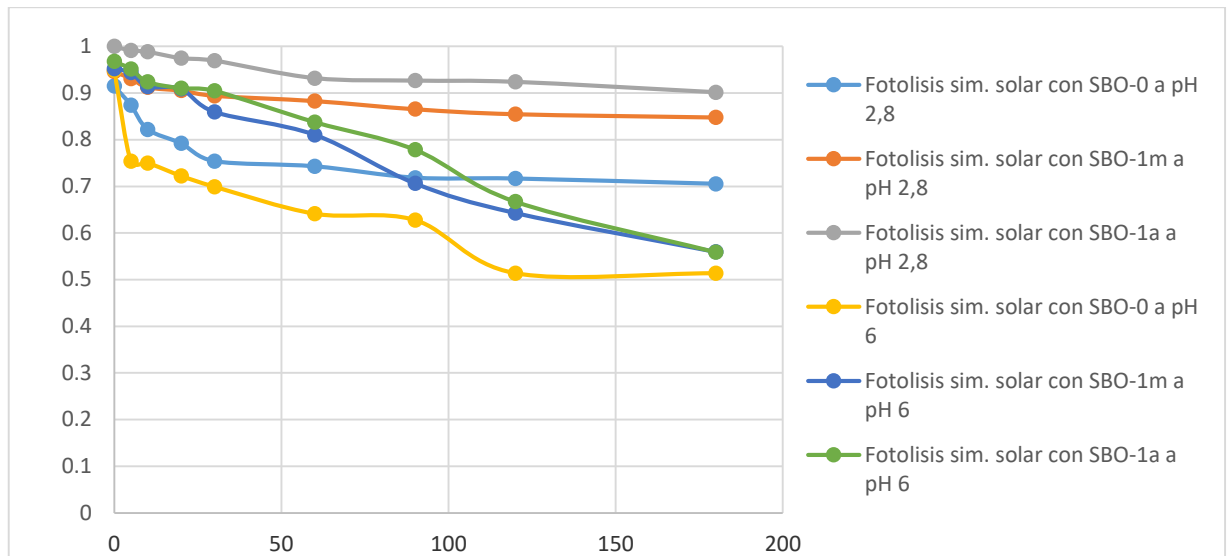
Tabla 16: Fotólisis con SBO-1a a pH 6

pH_i = 5.98

pH_f = 5.98

En la Gráfica 2 se muestra la degradación del contaminante de los 6 siguientes experimentos, haciendo uso del mismo proceso (Fotólisis), variando el pH (2.8 y 6) y el tipo de SBO (SBO-0, SBO-1m y SBO-1a) frente el tiempo. La concentración de SBO es de 20 ppm y la de H₂O₂ es la relación estequiometría, de 9:1 por moles de pentaclorofenol.

Aplicación de los extractos solubles del alperujo (SBS) para detoxificación de aguas mediante aplicación del proceso foto-Fenton en condiciones cercanas a la neutralidad



Gráfica 2: Comparación de los procesos de fotólisis a diferentes pH y tipos SBO

En esta representación también se podrían dividir en dos grupos las curvas, pero en esta ocasión las de pH 2.8 son las que menor degradación tienen: la que menos contaminante ha eliminado es la del SBO-1a y la que más, SBO-0, alcanzando una eliminación de un 10 y 30% respectivamente. Por otra parte las de pH 6 tienen valores muy similares entorno 45 y 50 % de degradación: el SBO que mejor funciona es el SBO-0. Hay que recordar que en la fotólisis el experimento dura el doble que en los procesos Fenton. Y que al no tener hierro como catalizador el pH ácido no es un requisito necesario para mantenerlo en forma activa.

Experimento 13

Muestra	Foto-Fenton sin SBO a pH 2,8		
	Área	Concentración (mg/L)	A/A0
-1	360844.455	0.850623828	1
0	305610.877	0.705883264	0.84693245
1	120267.246	0.220187015	0.33329387
2	110849.034	0.195506426	0.3071934
5	105574.781	0.181685152	0.29257698
8	103916.49	0.177339571	0.2879814
10	102258.937	0.172995925	0.28338786
15	102007.96	0.172338236	0.28269233
20	96205.9721	0.157134024	0.26661341
30	94629.66	0.15300327	0.26224502
60	90203.7413	0.141405073	0.24997957
90	86700.6272	0.1322251	0.24027147

Tabla 17: Foto-Fenton sin SBO a pH 2.8

pH_i = 2.80

pH_f = 2.81

Experimento 14

Muestra	Foto-Fenton con SBO-0 a pH 2,8		
	Área	Concentración (mg/L)	A/A0
-1	335698.209	0.784727646	1
0	332208.518	0.775582849	0.98960468
1	272829.208	0.619978323	0.81272167
2	230895.219	0.510089566	0.68780593
5	202388.854	0.435388136	0.60288929
8	182559.193	0.383424159	0.54381938
10	181924.444	0.381760789	0.54192855
15	178734.074	0.373400368	0.53242487
20	150560.711	0.299571575	0.44850019
30	132515.239	0.252283097	0.39474515
60	115669.281	0.208137967	0.34456329
90	103192.995	0.175443641	0.30739811

Tabla 18: Foto-Fenton con SBO-0 a pH 2.8

pH_i = 2.83

pH_f = 2.83

Experimento 15

Muestra	Foto-Fenton con SBO-1m a pH 2,8		
	Área	Concentración (mg/L)	A/A0
-1	384285.765	0.912052193	1
0	291464.286	0.668811873	0.75845715
1	253063.391	0.568181651	0.65852918
2	237054.775	0.526230791	0.61687108
5	191716.739	0.407421671	0.49889108
8	170587.315	0.352051642	0.44390745
10	164417.267	0.335882922	0.42785157
15	143259.031	0.280437394	0.37279297
20	132284.227	0.251677725	0.344234
30	127130.741	0.238172925	0.33082345
60	119529.63	0.218254079	0.3110436
90	118033.391	0.214333159	0.30715005

Tabla 19: Foto-Fenton con SBO-1m a pH 2.8

pH_i = 2.82

pH_f = 2.73

Experimento 16

Muestra	Foto-Fenton con SBO-1a a pH 2,8		
	Área	Concentración (mg/L)	A/A0
-1	313398.164	0.726289987	1
0	305449.145	0.705459442	0.97463604
1	269260.091	0.61062539	0.85916295
2	255003.145	0.57326481	0.81367147
5	249181.521	0.558009143	0.79509566
8	241895.966	0.538917217	0.7718487
10	241173.891	0.537025009	0.76954468
15	234147.728	0.518612823	0.7471254
20	223884.557	0.491718003	0.71437737
30	223780.18	0.491444482	0.71404432
60	206840.736	0.447054371	0.65999345
90	180064.339	0.37688635	0.57455454

Tabla 20: Foto-Fenton con SBO-1a a pH 2.8

pH_i = 2.79

pH_f = 2.76

Experimento 17

Muestra	Foto-Fenton sin SBO a pH 6		
	Área	Concentración (mg/L)	A/A0
-1	348435.973	0.818107182	1
0	348242.573	0.817600374	0.99944495
1	338886.683	0.793083098	0.97259384
2	337548.756	0.789577038	0.96875404
5	334806.098	0.782389856	0.9608827
8	306244.593	0.707543928	0.8789121
10	283288.535	0.647387173	0.81302895
15	281632.278	0.643046923	0.80827555
20	275294.75	0.626439319	0.79008705
30	271615.804	0.616798577	0.77952859
60	230237.858	0.508366941	0.66077522
90	206669.631	0.446605986	0.59313517

Tabla 21: Foto-Fenton sin SBO a pH 6

pH_i = 6.02

pH_f = 6.00

Experimento 18

Muestra	Foto-Fenton con SBO-0 a pH 6		
	Área	Concentración (mg/L)	A/A0
-1	356547.566	0.839363755	1
0	348308.309	0.817772635	0.97689156
1	334592.134	0.781829157	0.93842215
2	320421.862	0.744695711	0.89867915
5	320412.65	0.74467157	0.89865331
8	319735.822	0.742897932	0.89675503
10	319081.086	0.741182184	0.8949187
15	315188.498	0.730981589	0.88400126
20	307105.342	0.709799537	0.86133064
30	301921.994	0.69621648	0.84679303
60	298176.611	0.686401638	0.83628845
90	258681.284	0.582903438	0.7255169

Tabla 22: Foto-Fenton con SBO-0 a pH 6

pH_i = 6.00

pH_f = 6.03

Experimento 19

Muestra	Foto-Fenton con SBO-1m a pH 6		
	Área	Concentración (mg/L)	A/A0
-1	400769.878	0.955249101	1
0	397266.333	0.946068001	0.99125796
1	370983.444	0.877193228	0.92567696
2	367811.632	0.868881437	0.91776267
5	364399.649	0.859940276	0.9092491
8	357968.483	0.843087291	0.89320207
10	357332.207	0.841419921	0.89161443
15	354352.931	0.833612675	0.88418055
20	352985.175	0.830028445	0.88076773
30	337538.514	0.789550199	0.84222526
60	336581.492	0.787042306	0.8398373
90	316902.838	0.735474047	0.79073517

Tabla 23: Foto-Fenton con SBO-1m a pH 6

pH_i = 5.98

pH_f = 6.01

Experimento 20

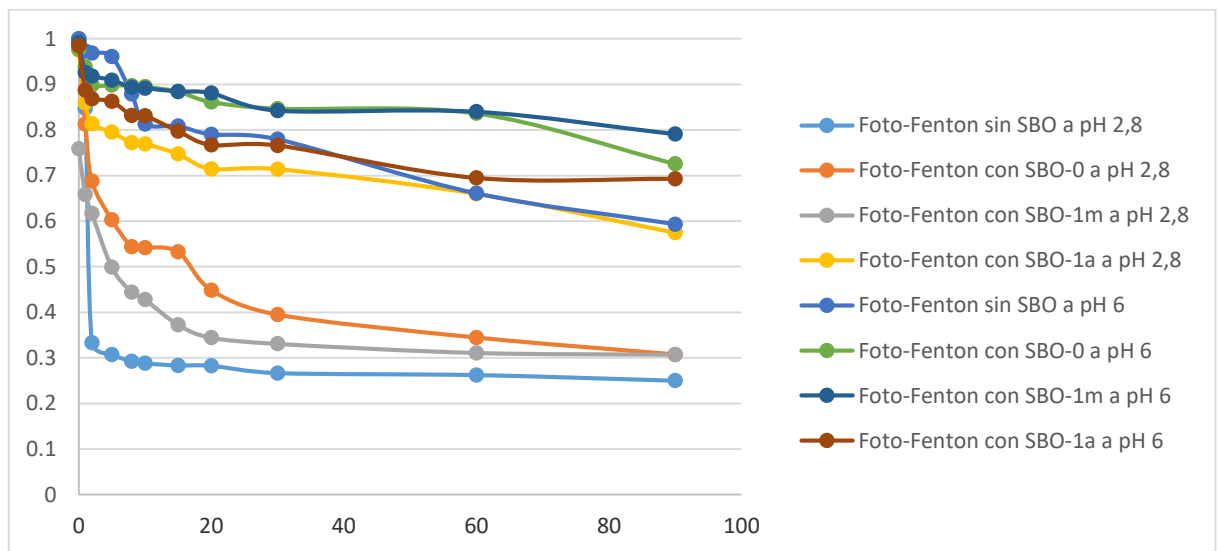
Muestra	Foto-Fenton con SBO-1a a pH 6		
	Área	Concentración (mg/L)	A/A0
-1	353697.535	0.831895197	1
0	348201.502	0.817492746	0.98446121
1	313907.056	0.727623547	0.8875014
2	307204.564	0.710059548	0.86855161
5	305008.115	0.704303716	0.86234165
8	294182.953	0.675936188	0.83173594
10	293975.499	0.67539255	0.83114941
15	282024.82	0.644075586	0.79736157
20	271243.574	0.615823142	0.76688002
30	270908.033	0.614943851	0.76593136
60	245706.499	0.548902787	0.6946797
90	245038.113	0.547151269	0.69278999

Tabla 24: Foto-Fenton con SBO-1a a pH 6

pH_i = 5.99

pH_f = 5.94

En la Gráfica 3 se muestra la degradación del contaminante de las tablas (17, 18, 19, 20, 21, 22, 23 y 24), haciendo uso del mismo proceso (foto-Fenton), variando el pH (2.8 y 6) y el tipo de SBO (sin, SBO-0, SBO-1m y SBO-1a) frente el tiempo. La concentración de SBO es de 20 ppm y la de H₂O₂ es la relación estequiometrica, de 9:1 por moles de pentaclorofenol.



Gráfica 3: Comparación de los procesos foto-Fenton a diferentes pH y tipos de SBO

En este caso también se pueden separar las gráficas en dos grupos, uno con pH 6 que produce baja eliminación de pentaclorofenol. Este grupo no elimina más de un 30%, en el mejor de los casos (sin SBO a pH 6), y en el peor llega únicamente a un 20% (SBO-1m). Esto nos hace suponer que la cantidad de SBO añadida es excesiva para la cantidad de contaminante que se quiere

degradar y predomina el efecto scattering de los mismos que actúan como filtros de fotones impidiendo que estos generen suficientes especies reactivas y un efecto de competencia por las especies reactivas que se generan.

Por otro lado el proceso con mejor rendimiento, obviamente es el caso óptimo pH 2.8 sin SBO, cerca de un 75% del contaminante es eliminado, pero los de SBO-0 y SBO-1m están muy cerca, con un 70% de eliminación. Junto con la primera gráfica se comprueba que no elimina la totalidad de contaminante por que la cinética se frena de golpe, esto nos hace pensar que el consumo de H_2O_2 , que no es selectivo, por parte del SBO no permite que se oxide el contaminante en mayor proporción. Sería necesario añadir mayor cantidad de oxidante si queremos alcanzar la completa degradación del contaminante.

Para comprobar si las conclusiones a las que hemos llegado (exceso de SBO en los experimentos y agotamiento del peróxido de hidrógeno durante la reacción) son correctas, planteamos otra serie de experimentos añadiendo menor cantidad de SBO (10 ppm) y concentración de H_2O_2 superior a la estequiométrica. Los resultados se muestran en las siguientes tablas:

Experimento 21

Muestra	Foto Fenton SBO-0 10ppm pH5	
	Área	A/A0
0	246785.58	1
1	185282.14	0.750781873
3	149470.14	0.605668046
5	125207.48	0.507353306
10	104501.34	0.423449944
15	95340.7	0.386330109
20	83310.94	0.337584311
30	72343.86	0.293144599
40	58004.82	0.235041367
50	47625.02	0.192981373
60	48313.38	0.195770677

Tabla 25: Foto-Fenton SBO-0 (10ppm) a pH 5

Experimento 22

Muestra	Foto Fenton SBO-1m 10ppm pH5	
	Área	A/A0
0	247896.23	1
1	193411.72	0.78021243
3	143061.97	0.577104259
5	114882.62	0.463430283
10	72858.72	0.293908141
15	61166.44	0.246742115

Aplicación de los extractos solubles del alperujo (SBS) para detoxificación de aguas mediante aplicación del proceso foto-Fenton en condiciones cercanas a la neutralidad

20	49252.24	0.198680875
30	37724.58	0.152178918
40	37233.12	0.150196395
50	31576.4	0.127377492
60	23297.71	0.093981704

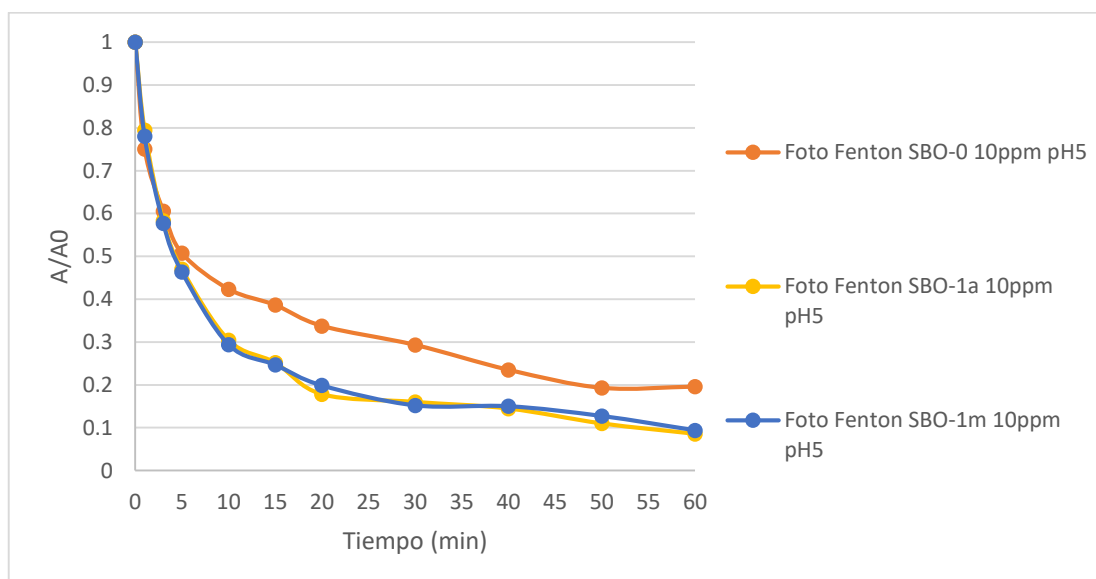
Tabla 26: Foto-Fenton SBO-1m (10ppm) a pH 5

Experimento 23

Muestra	Foto Fenton SBO-1a 10ppm pH5	
	Área	A/A0
0	248977.93	1
1	197755.38	0.794268713
3	145137.11	0.582931628
5	117079.4	0.470240073
10	75805.41	0.304466384
15	62671.51	0.251715122
20	44359.67	0.178167077
30	39866.16	0.160119252
40	36043.19	0.144764598
50	27374.31	0.109946733
60	21334.22	0.085687193

Tabla 27: Foto-Fenton SBO-1a (10ppm) a pH 5

En la Gráfica 4 se muestra la degradación del contaminante en los 3 últimos experimentos, aplicando el mismo proceso (foto-Fenton), mismo pH (5) y variando el tipo de SBO (SBO-0, SBO-1m y SBO-1a) frente el tiempo. La concentración de SBO es de 10 ppm y la de H₂O₂ es el doble de la relación estequiométrica.



Gráfica 4: Comparación del proceso foto-Fenton a otra concentración de SBO y H₂O₂

Aplicación de los extractos solubles del alperujo (SBS) para detoxificación de aguas mediante aplicación del proceso foto-Fenton en condiciones cercanas a la neutralidad

Como respuestas a las hipótesis planteadas en los anteriores experimentos, se puede comprobar que al disminuir el pH de 6 a 5, aumentar la cantidad de peróxido de hidrogeno y disminuir a la mitad las concentraciones de SBO, el proceso mejora notablemente. En 1 hora de reacción, a pH 5 con el SBO-0 se elimina un 80%; con el SBO-1m y el SBO-1a se consigue una degradación del 90%. Parece ser que la fermentación de los extractos solubles favorece su actividad complejante del hierro y por tanto su efectividad para favorecer el proceso foto-Fenton en condiciones de pH menos ácidas. Por lo tanto, elegiremos uno de estos dos SBO para la planta.

Experimento Planta Piloto.

Las condiciones de este experimento son: proceso foto-Fenton a pH 5, con SBO-1a a 10 ppm y con el doble de la relación estequiométrica de H₂O₂. Como se ha mencionado antes en el procedimiento experimental, en este caso la tabla contendrá información tanto del contaminante, como del Fe disuelto en la disolución y del consumo de H₂O₂.

Muestra (PCP)	Planta piloto SBO-1a 10ppm			
	Rac	Rint	Área	A/A0
0	1.8	41.1	289331.428	1.000
1	2.1	40.9	143367.574	0.496
2	2.2	40.6	138061.043	0.477
5	2.6	41	107874.760	0.373
8	3.1	40.8	92970.961	0.321
10	3.6	40.6	80670.669	0.279
15	4.4	40.2	64464.716	0.223
20	5.3	41.5	51931.782	0.179
30	7	39.2	26078.730	0.090
60	12	37.1	25355.260	0.088
90	16.5	33.3	15267.120	0.053

Tabla 28: Datos de PCP en la planta piloto

Muestra (Fe)	Planta piloto SBO-1a 10ppm		
	Abs510	mg/L	Abs/Abs0
0	0.313	2.384576	1
5	0.16	1.22736	0.511182
15	0.151	1.159289	0.482428
30	0.133	1.023146	0.42492
60	0.105	0.811368	0.335463
90	0.08	0.62228	0.255591

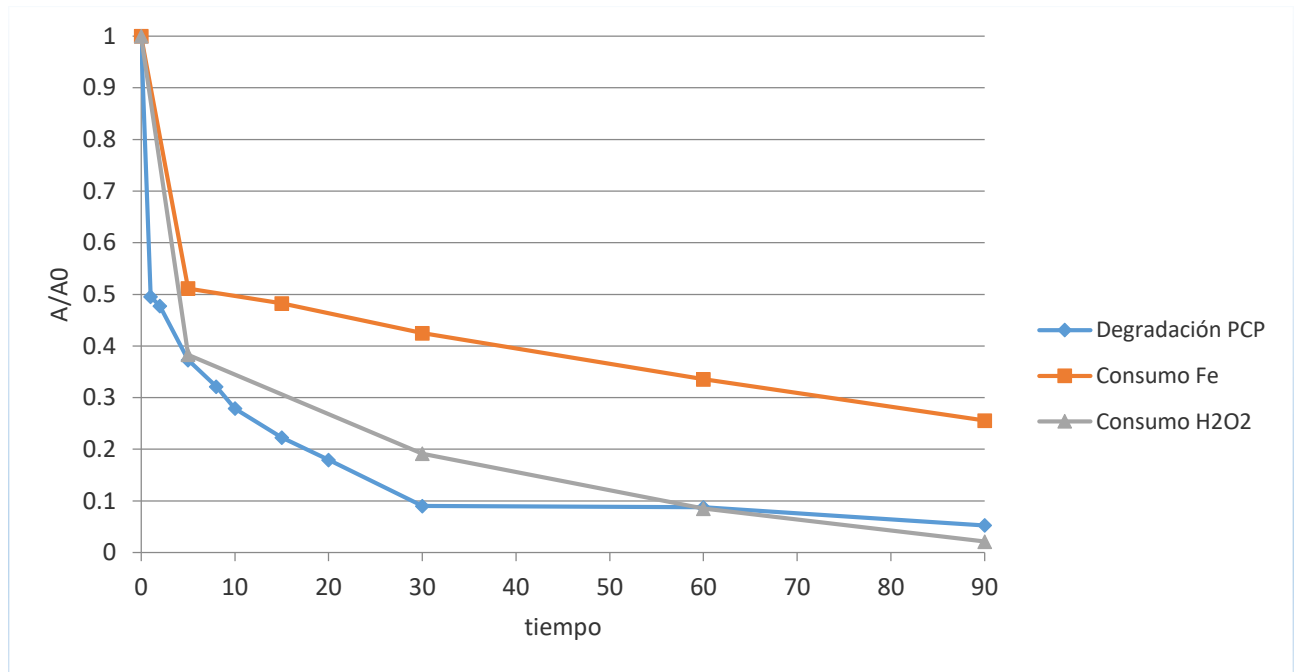
Tabla 29: Datos de Fe en la planta piloto

Muestra (H ₂ O ₂)	Planta piloto SBO-1a 10ppm		
	Abs450	mmol/L	Abs/Abs0
0	0.047	0.332155	0
5	0.018	0.127208	0.204946996
30	0.009	0.063604	0.268551237

Aplicación de los extractos solubles del alperujo (SBS) para detoxificación de aguas mediante aplicación del proceso foto-Fenton en condiciones cercanas a la neutralidad

60	0.004	0.028269	0.303886926
90	0.001	0.007067	0.325088339

Tabla 30: Datos de H₂O₂ en la planta piloto



Gráfica 5: Muestra los datos de degradación de PCP y el consumo de Fe y H₂O₂

La Gráfica 5 contiene los datos de las tablas. En ella se representa: la degradación del contaminante, el consumo del ion de hierro y el consumo de peróxido de hidrogeno. El primer análisis que se realiza es la importante mejora de las tasas de degradación ya que el contaminante se elimina hasta un 95% respecto la concentración inicial. Junto con la curva del H₂O₂ que nos indica que se ha consumido casi todo al final del experimento, después de añadirle el doble de la cantidad estequiométrica. Esto aún nos hace pensar que una adición algo superior hubiese permitido el 100% de eliminación del contaminante. Por otra parte, el 70% de ion de hierro en disolución ha desaparecido. El 50% se elimina de la disolución en el primer momento, lo que se interpreta por su capacidad de formar complejos con el SBO, por lo que ya no lo detectamos en disolución pero sigue ejerciendo su actividad fotoestabilizante, lo que se manifiesta en la degradación del contaminante que se ha producido.

5. Escalado a Planta Industrial

5.1 Normas utilizadas, Cálculos y selección del material para la planta.

El objeto de este apartado es relacionar los resultados obtenidos en la planta piloto a los que podrían obtenerse en una instalación industrial. Estos cálculos se van a realizar con el fin de que este TFG abarque la mayor cantidad de competencias posibles de la titulación de grado de Ingeniería química, para la que se presenta.

Los resultados a escala de laboratorio han permitido seleccionar las mejores condiciones de reacción, que han sido llevadas a cabo en una planta piloto con las mismas características técnicas que se aplicarían en una instalación industrial. Pero para la aplicación industrial se debe hacer un escalado de las instalaciones que permita pasar de los resultados a nivel de planta piloto a la realidad esperada. En primer lugar se representaran los datos principales del experimento y las características de la planta piloto.

Volumen tratado	5 L
Cantidad de Fe utilizado	20 mg
Cantidad de H ₂ O ₂ utilizado (doble Est.)	38.8 µL
Dimensiones	760x1000x600 mm
Superficie útil	0.257 m ²
Peso del fotorreactor	12 Kg
Tubos	4 tubos de borosilicato
Longitud de los tubos	750 mm
Diámetro de los tubos	32 mm
Volumen de los tubos	2 L
Volumen irradiado de los tubos	1.83 L
Caudal máximo de la bomba	300-360 L/h
Potencia	20 W

Tabla 31: Datos del proceso y la planta piloto

Como este experimento ya se realiza en una planta piloto, que se podría considerar una maqueta de los fotorreactores de mayor escala, se le puede aplicar la teoría de similitud de escalado; esta se define como la relación lineal:

$$m' = k \cdot m$$

Donde k es el factor de escala que relaciona el valor de una variable, m, en cada una de las escalas utilizadas.

A continuación se muestran los datos de la planta industrial y del proceso, que se desarrollara en base a obtener un caudal tratado que se propone para la planta industrial de 100 L/día.

Volumen tratado en cada operación	30 L/h
Cantidad de Fe utilizado	120 mg
Cantidad de H ₂ O ₂ utilizado (doble Est.)	232.8 µL (al 30% en volumen)
Dimensiones	1300x1750x1400 mm
Superficie útil	2.15 m ²
Peso del fotorreactor	90 Kg
Tubos	16 tubos de borosilicato
Longitud de los tubos	1500 mm

Diámetro de los tubos	32 mm
Volumen de los tubos	16 L
Volumen irradiado de los tubos	15.1 L
Caudal máximo de la bomba	1470 L/h
Potencia	200 W

Tabla 32: Datos del proceso y la planta industrial

El proceso industrial se realizaría en discontinuo, para simplificar la instalación del fotorreactor. En el anexo de planos aparece más información acerca de la planta piloto y la industrial.

5.2 Normativa de vertidos

En cuanto a la legislación de vertido se podría decir que las leyes que regulan la normativa de vertido de aguas residuales se encuadra en:

- Ley de Aguas 1/2001, de 20 de julio (uso racional del agua, lucha contra la contaminación, valores máximos y canon de vertido).

- Real decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas.

6. Estudio económico y presupuesto

En este apartado se estudian los gastos fijos y variables, además de hacer un presupuesto de inversión de la planta industrial.

6.1 Gastos de inversión

Este apartado ha sido extraído de un presupuesto de una de las empresas más relevantes a escala internacional en el campo de fotorreactores solares, Ecosystem environmental, S.A.

Se utilizarán uno de los módulos de Solardetox. En los anexos se especificará sus planos hidráulicos y las conexiones de los bornes.

Solardetox 2.0 m ²	22800 €
Inversión + intereses	23598 €
Cuota mensual	655.5 €
Cuota anual	7866 €

Tabla 33: Inversión del equipo

Para hacer frente a esta inversión se pedirá un préstamo bancario, el cual tendrá un periodo de amortización de 3 años. El porcentaje de interés que habrá que reembolsar será del 3.5%.

6.2 Gastos fijos

Se trata de todo aquello que no está relacionado con la producción del producto deseado.

6.2.1 Gastos en personal

Se ha tenido en cuenta la cantidad mínima necesaria para llevar a cabo el control de calidad del agua.

Teniendo en cuenta el boletín oficial del estado de 2017, de la Dirección General de Empleo, en la que se publican y registran las tablas salariales (Empleo, 2017).

Salario base Ingeniero técnico	1678.02 €
Salario anual Ingeniero técnico	23492.28 €
Media jornada	4 h/día
Salario anual	11746.14 €/año

Tabla 34: Gastos en personal

6.2.2 Gastos de mantenimiento

En el que se han destacado los gastos que tienen por objetivo, mantener o cuidar el funcionamiento los equipos utilizados para llevar a cabo el presente proyecto. Cabe destacar, que no se han tenido en cuenta la sustitución o reparación de los equipos por defecto de fábrica, ya que están cubiertos por la garantía de las empresas proveedoras.

Reparaciones	250€
Conservación	250€

Total	500€/año
-------	----------

Tabla 35: Gastos de mantenimiento

6.3 Gastos variables

En este caso, los gastos variables sí que están relacionados con la producción del producto deseado, es decir, cambian en proporción a la actividad de la empresa. Estos son:

6.3.1 Consumo energético

Consumo energético del equipo	200 W
Consumo energético total	5 kW
Tiempo utilizado para 1 m ³	15 h/m ³
Tarifa 3.0.2 Iberdrola	0.022083 €/kWh
Coste anual	181.77 €/año

Tabla 36: Consumo energético

$$\frac{\text{Coste total}}{\text{m}^3} = 15 \frac{\text{h}}{\text{m}^3} \cdot 5 \text{ kW} \cdot 0.022083 \frac{\text{€}}{\text{kWh}} = 1.66 \frac{\text{€}}{\text{m}^3}$$

$$\text{Coste anual del consumo energético} = 1.66 \frac{\text{€}}{\text{m}^3} \cdot 109.5 \frac{\text{m}^3}{\text{año}} = 181.77 \frac{\text{€}}{\text{año}}$$

6.3.2 Gastos en productos químicos

Los productos químicos utilizados han sido el H₂SO₄ y la NaOH, se han utilizado para ajustar el pH, además de los reactivos como son el H₂O₂ y el FeSO₄ (Vadequímica, s.f.).

Gastos en H ₂ SO ₄ (25 L) (al 70%)	24.50 €
Gastos en NaOH (1 Kg)	4.50 €
Gastos en H ₂ O ₂ (25 L) (al 30%)	25.00 €
Gastos en FeSO ₄ (25 Kg)	19.00 €
Gastos totales en productos químicos	175.2 €/año

Tabla 37: Gastos en productos químicos

6.4 Ahorro por la tasa de saneamiento.

Se trata de un tributo de Saneamiento de las Aguas Residuales de la Comunidad Valenciana, que se estableció por la Ley 2/1992 el 26 de marzo. Este se exige desde 1993. El objetivo de este Canon es mejorar la conservación del Medio Ambiente de la Comunidad Valenciana.

Para usos industriales: teniendo en cuenta que el calibre del contador en este caso es de 15 mm, la cuota de servicio es de 174.48 €/año y una cuota de consumo de 0,570 €/m³.

Según determina el Decreto 266/1994, de 30 de Diciembre, del Gobierno Valenciano, por el que se aprueba el reglamento sobre el régimen económico-financiero y tributario del canon de saneamiento (DOGV nº2418 de 31 de Diciembre). El cálculo del canon variable se realiza por medio de 3 parámetros:

K1 (características del vertido) = 1,09 (industria clase II: química)

K2 (grado de contaminación del vertido) = 2.5 (tratamiento inadecuado)

o 0 (tratamiento adecuado)

K3 (calidad ambiental del medio receptor) = 1

Cuota canon de saneamiento = cuota fija + cuota variable

Cuota fija = 174.48 €/año

$$\begin{aligned}\frac{\text{Cuota variable}}{\text{volumen vertido}} &= (K1 \cdot K2 \cdot K3) \cdot \text{cuota unitaria} = (1.09 \cdot 0.5 \cdot 1) \cdot 0.570 \frac{\text{€}}{\text{m}^3} \\ &= 0.55325 \frac{\text{€}}{\text{m}^3}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{\text{Ahorro}}{\text{m}^3} &= \text{canon con tratamiento no adecuado} - \text{canon con tratamiento adecuado} \\ &= 1.55325 - 0 = 1.55325 \frac{\text{€}}{\text{m}^3}\end{aligned}$$

$$\text{Ahorro anual} = 1.55325 \frac{\text{€}}{\text{m}^3} \cdot 36 \frac{\text{m}^3}{\text{año}} = 55.92 \frac{\text{€}}{\text{año}}$$

6.5 Balance económico

En este apartado se recoge el balance económico del presupuesto necesario para llevar a cabo este proyecto de planta industrial.

$$\text{Gastos de inversion} = \text{Equipo} = 23598 \text{ €}$$

$$\text{Gastos de inversion anual} = 7866 \frac{\text{€}}{\text{año}} \text{ (durante los 3 primeros años)}$$

$$\begin{aligned}\text{Gastos fijos} &= \text{Gastos en personal} + \text{Gastos de mantenimiento} = 11746.14 \frac{\text{€}}{\text{año}} + 500 \frac{\text{€}}{\text{año}} \\ &= 12246.14 \frac{\text{€}}{\text{año}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Gastos variables} &= \text{Gasto energético} + \text{Gastos de productos químicos} \\ &= 181.77 \frac{\text{€}}{\text{año}} + 175.2 \frac{\text{€}}{\text{año}} = 356.97 \frac{\text{€}}{\text{año}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Gastos anuales} &= \text{Gastos fijos} + \text{Gastos variables} = 12246.14 \frac{\text{€}}{\text{año}} + 356.97 \frac{\text{€}}{\text{año}} \\ &= 12603.11 \frac{\text{€}}{\text{año}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Gastos tres primeros años} &= \text{Gastos anuales} + \text{Gastos de inversion anual} \\ &= 12603.11 \frac{\text{€}}{\text{año}} + 7866 \frac{\text{€}}{\text{año}} = 20469.11 \frac{\text{€}}{\text{año}}\end{aligned}$$

7. Conclusiones

La documentación sobre el tema que incumbe a esta investigación, los datos experimentales obtenidos y el posterior análisis de los resultados permiten extraer las siguientes conclusiones:

- Conociendo la influencia de cada parámetro: tipo de SBO, concentración de reactivos, catalizador y condiciones de pH, se puede regular el proceso y estimar la concentración final de contaminante, una vez tratado.
- Se han probado diferentes procesos (Fenton, fotólisis y foto-Fenton) para establecer referencias y poder comparar diferentes métodos de tratamientos. Aunque de ante mano se sabía que la detoxificación con radiación asistida mediante proceso foto-Fenton funcionaría mejor, se ha comprobado que haciendo uso de la energía solar se pueden mejorar las condiciones del experimento.
- Se confirma la aplicabilidad de los extractos solubles de alperujo para procesos de detoxificación en aguas contaminadas por pentaclorofenol a una concentración de 1 mg/L, mediante un proceso de oxidación avanzada, como es el proceso foto-Fenton.
- De los extractos solubles de alperujo obtenidos, se ha comprobado que aquellos sometidos a un proceso de fermentación permiten una mejor estabilización del hierro, manteniéndolo activo como fotocatalizador en el proceso foto-Fenton.
- En cuanto al peróxido cabe destacar que debido a su casi inexistente selectividad, oxida también al SBO, lo cual nos obliga a utilizar más volumen del calculado teóricamente para degradar una cantidad de contaminante determinada. Por lo que es necesario realizar pruebas a escala planta piloto para determinar la cantidad necesaria para completar el proceso de degradación del contaminante (siempre superior a la cantidad estequiométrica del contaminante a degradar).
- Por último, el escalado a planta industrial demuestra que según la importancia de la detoxificación de las aguas de la empresa para su vertido y su toxicidad, el proceso puede resultar interesante por el perjuicio económico que supondría las posibles sanciones de su vertido sin un correcto tratamiento.
- Aunque esté todavía por desarrollar e investigar el procedimiento óptimo para este tipo de actividades (estudio que escapa al tiempo disponible para el desarrollo de un TFG), el presupuesto y estudio económico demuestran su aplicabilidad podría ser viable.

8. Bibliografía

- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., & Marotta, R. (1999). *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery*.
- Antonio Rodríguez Fernández-Alba, P. L. (s.f.). *Informe vigilancia tecnológica*. Obtenido de http://www.madrimasd.org/informacionidi/biblioteca/publicacion/doc/VT/VT2_Tratamientos_avanzados_de_aguas_residuales_industriales.pdf
- APHA, A. W. (1988). *Standard Methods for the examination of Water and Waste Water*.
- Avetta P., B. P. (2012). *Photodegradation of naphthalene sulfonic compounds in the presence of a bio-waste derived sensitizer*.
- Bandala E.R., A.-B. C. (2004). *Solar photoreactors comparison based on oxalic acid photocatalytic degradation*.
- Barros R., I. D. (2012). *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 151-160.
- Benitez F. J., A. J. (2013). *Photolysis of model emerging contaminants in ultra-pure water: Kinetics*.
- Bianco Prevot A., A. P. (2011). *Waste-derived bioorganic substances for light-induced generation of reactive oxygenated species*.
- Bianco Prevot A., F. D. (2010). *Sensitizing effect of bio-based chemicals from urban wastes on the photodegradation of azo-dyes*.
- Boffa V., P. D. (2010). *A waste-derived biosurfactant for the preparation of templated silica powders*.
- Bueno, J., & Sastre, H. y. (1997). *Contaminación e Ingeniería Ambiental: Vol III, Contaminación de las Aguas*.
- Carey J. H., L. J. (1976). *Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions*.
- Casey, T. (1997). *Unit Treatment Processes in Water and Wastewater engineering*.
- Celenza, G. (2000). *Industrial Waste Treatment Process Engineering guide: Biological Processes, Vol II*.
- Chen, G. (2004). *Electrochemical technologies in wastewater treatment*.
- Contaminantes, R. E. (s.f.). Obtenido de <http://www.prtr-es.es/Pentaclorofenol-PCP,15636,11,2007.html>
- Empleo, D. G. (1 de 7 de 2017). Obtenido de https://www.boe.es/diario_boe/txt.php?id=BOE-A-2017-542
- Estado, A. E. (31 de Diciembre de 2016). Obtenido de <https://www.boe.es/buscar/pdf/1992/BOE-A-1992-12147-consolidado.pdf>

- Khemis, M., Tanguy, G., Leclerc, J.-P., Valentin, G., & Lapicque, F. (2005). *Electrocoagulation for the treatment of oil suspensions: relation between the electrode generations and the waste content. Process Safety and Environmental Protection*, 50-57.
- Koren, J., & Syversen, U. (1995). *State-of-the-art: Electroflocculation, Filtration and Separation*, 153-156.
- Kraft, A., Stadelmann, M., & Blaschke, M. (2003). *Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process*, 247-261.
- Mainz, D. E.-C. (1 de 7 de 2017). *El sol como fuente de energía*. Obtenido de http://klimat.czn.uj.edu.pl/enid/Cambio_clim_tico_-_clases_ss/ss_Energ_a_del_sol_6fg.html
- Marin M. L., S.-J. L. (2012). *Organic photocatalysts for the oxidation of pollutants and model compounds*.
- Mc.Graw-Hill, M. &. (1998). *Ingeniería de aguas residuales. Tratamientos, vertidos y reutilización*.
- Montoneri C., M. E. (2013). *Compost derived substances decrease feed protein N mineralization in swine cecal fermentation*.
- Montoneri E., T. L. (2014). *Urban wastes to remediate industrial sites: A case of polycyclic aromatic*.
- Muñoz I., R. J. (2005). *"Environmental assessment of different solar driven advanced oxidation processes"*.
- Oliveros E., L. O. (1997). *Industrial waste water treatment: large scale development of a light-enhanced Fenton reaction*.
- PNUMA, E. (2007). *Perspectivas del medio ambiente mundial: GEO 4 medio ambiente para el desarrollo*. Nairobi.
- Quagliotto P., M. E. (2006). *Chemicals from wastes: Compost-derived humic acid-like matter as surfactant*.
- R.F.P, N. (2000). *Photodegradation of dichloroacetic acid 2,4-dichlorophenol by Ferrisolate/H₂O₂ system*.
- Ramallo, R. (1993). *Tratamiento de Aguas Residuales*. Reverté.
- Rigola, M. (1989). *Tratamiento de aguas industriales*. Marcombo.
- Rodríguez M., M. S. (2005). *Optimizing the solar photo-Fenton process in the treatment of contaminated water*.
- Sortino O., D. M. (2013). *90 % yield increase of red pepper with unexpectedly low doses of compost soluble substances*.
- Speece, R. (1996). *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters*. Archae Press.
- Vadequímica. (s.f.). Obtenido de <https://www.vadequimica.com/agua-oxigenada-5-litros.html>

Vargas A. K. N., B. P. (2014). *Use of biowaste-derived biosurfactants in production of emulsions for industrial use.*

W, V. J. (1996). *Glossary of terms used in photochemistry.*

9. Apéndices

Anexo: Planos y esquema planta industrial

A. Planos hidráulicos

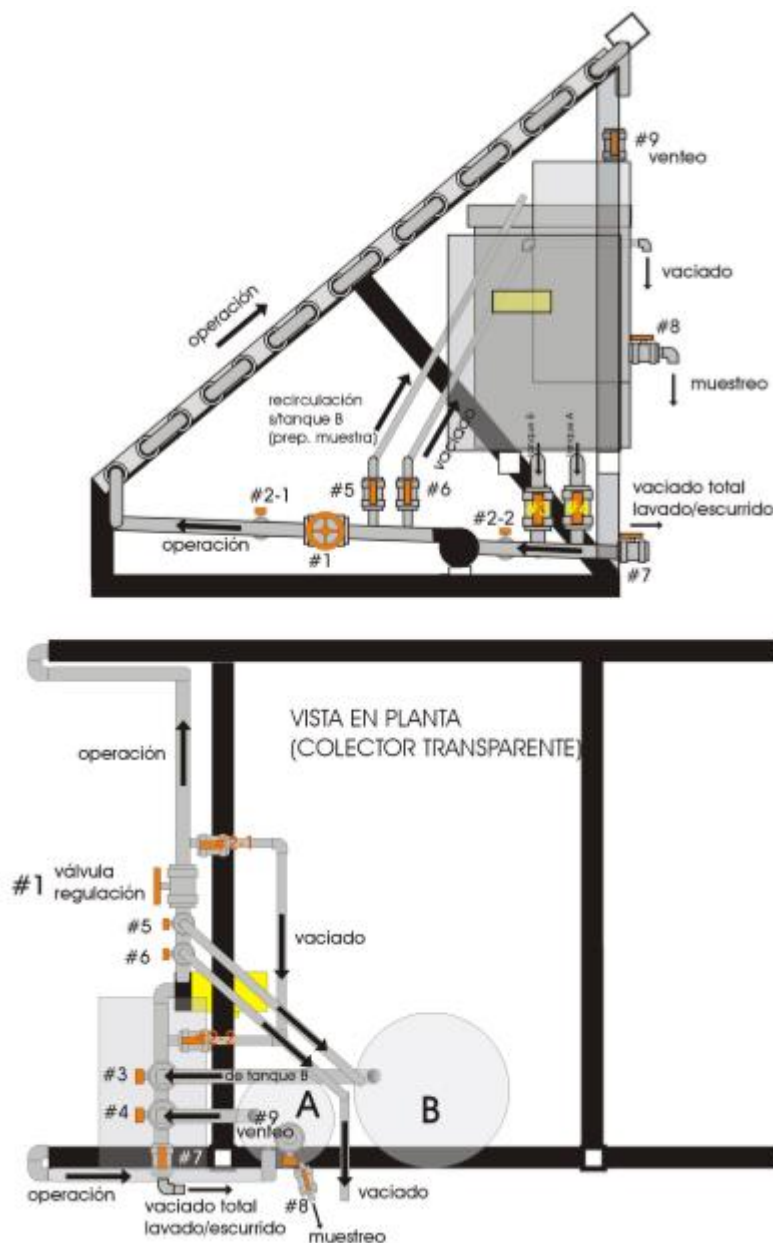


Ilustración 30: Plano hidráulico de la planta industrial

B. Planos de los bornes

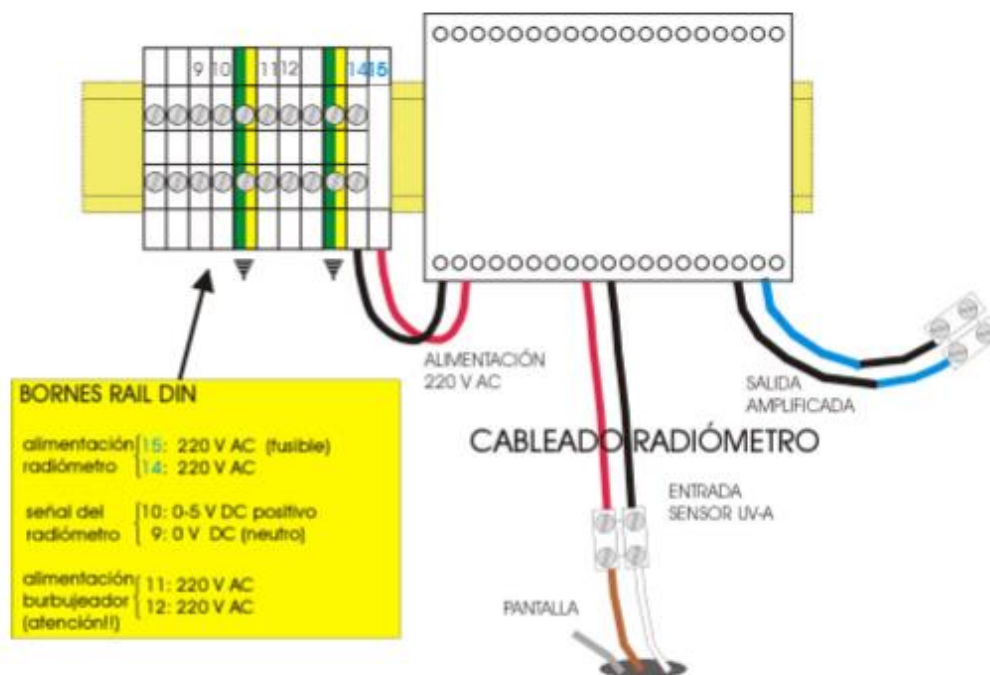


Ilustración 31: Plano de los bornes

Índice de figuras

Ilustración 1: Estructura atómica del agua	4
Ilustración 2: Estructura molecular del agua	4
Ilustración 3: Espectro solar	19
Ilustración 4: Diagrama de Jablonski.....	19
Ilustración 5: Espátulas	24
Ilustración 6: Vidrios de reloj	24
Ilustración 7: Papel de filtro	24
Ilustración 8: Gotero	25
Ilustración 9: Pipetas.....	25
Ilustración 10: Agitadores e imanes.....	25
Ilustración 11: Embudo	25
Ilustración 12: Vasos de precipitado.....	26
Ilustración 13: Matraces aforados	26
Ilustración 14: Jeringuillas.....	26
Ilustración 15: Filtros de teflón	26
Ilustración 16: Tiras de peróxido.....	27
Ilustración 17: Parrillas y viales	27
Ilustración 18: Cronómetro.....	27
Ilustración 19: Ultrasonido.....	27
Ilustración 20: Simulador solar	28
Ilustración 21: Báscula de precisión.....	28
Ilustración 22: pH-metro	29
Ilustración 23: HPLC	29

Ilustración 24: Espectrofotómetro UV-Visible	30
Ilustración 25: Fotorreactor de 5L.....	31
Ilustración 26: Pentaclorofenol.....	32
Ilustración 27: Pentaclorofenato de sodio.....	32
Ilustración 28: Proceso Fenton escala de laboratorio.....	34
Ilustración 29: Proceso foto-Fenton escala laboratorio.....	34
Ilustración 30: Plano hidráulico de la planta industrial.....	60
Ilustración 31: Plano de los bornes	61

Índice de tablas y gráficas

Tabla 1: Propiedades del agua	4
Tabla 2 Principales compuestos inorgánicos organizados por sectores industriales	10
Tabla 3 Principales compuestos orgánicos organizados por sectores industriales	12
Tabla 4: Propiedades principales del pentaclorofenol.....	32
Tabla 5: Fenton oscuridad con SBO-0 a pH 2.8.....	36
Tabla 6: Fenton oscuridad con SBO-1m a pH 2.8.....	37
Tabla 7: Fenton oscuridad con SBO-1a a pH 2.8.....	37
Tabla 8: Fenton oscuridad con SBO-0 a pH 6.....	38
Tabla 9: Fenton oscuridad con SBO-1m a pH 6.....	38
Tabla 10: Fenton oscuridad con SBO-1a a pH 6.....	39
Tabla 11: Fotólisis con SBO-0 a pH 2.8.....	40
Tabla 12: Fotólisis con SBO-1m a pH 2.8.....	40
Tabla 13: : Fotólisis con SBO-1a a pH 2.8.....	41
Tabla 14: Fotólisis con SBO-0 a pH 6.....	41
Tabla 15: Fotólisis con SBO1m- a pH 6.....	42
Tabla 16: Fotólisis con SBO-1a a pH 6.....	42
Tabla 17: Foto-Fenton sin SBO a pH 2.8.....	43
Tabla 18: Foto-Fenton con SBO-0 a pH 2.8.....	44
Tabla 19: Foto-Fenton con SBO-1m a pH 2.8.....	44
Tabla 20: Foto-Fenton con SBO-1a a pH 2.8.....	45
Tabla 21: Foto-Fenton sin SBO a pH 6.....	45
Tabla 22: Foto-Fenton con SBO-0 a pH 6.....	46
Tabla 23: Foto-Fenton con SBO-1m a pH 6.....	46
Tabla 24: Foto-Fenton con SBO-1a a pH 6.....	47
Tabla 25: Foto-Fenton SBO-0 (10ppm) a pH 5.....	48
Tabla 26: Foto-Fenton SBO-1m (10ppm) a pH 5.....	49
Tabla 27: Foto-Fenton SBO-1a (10ppm) a pH 5.....	49
Tabla 28: Datos de PCP en la planta piloto	50
Tabla 29: Datos de Fe en la planta piloto.....	50
Tabla 30: Datos de H ₂ O ₂ en la planta piloto.....	51
Tabla 31: Datos del proceso y la planta piloto.....	52
Tabla 32: Datos del proceso y la planta industrial	53
Tabla 33: Inversión del equipo.....	54
Tabla 34: Gastos en personal.....	54
Tabla 35: Gastos de mantenimiento.....	55
Tabla 36: Consumo energético	55

Tabla 37: Gastos en productos químicos	55
Gráfica 1: Comparación de los procesos Fenton a diferentes pH y tipos SBO.....	39
Gráfica 2: Comparación de los procesos de fotólisis a diferentes pH y tipos SBO	43
Gráfica 3: Comparación de los procesos foto-Fenton a diferentes pH y tipos de SBO.....	47
Gráfica 4: Comparación del proceso foto-Fenton a otra concentración de SBO y H ₂ O ₂	49
Gráfica 5: Muestra los datos de degradación de PCP y el consumo de Fe y H ₂ O ₂	51