



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Máster

Aplicación de procesos de oxidación avanzada basados en el ozono para el tratamiento de vertidos de la industria del zumo.

Autor

José Antonio Alba Hernández

Directora

Rosa Mosteo Abad

Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio ambiente

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

Universidad de Zaragoza

Marzo 2013

Agradecimientos

Me gustaría agradecer en estas pocas líneas a todas las personas que han ayudado, directa o indirectamente a la realización de este Proyecto Fin de Máster. No ha sido un viaje corto, pero... ya hemos llegado al final. En primer lugar, agradecer a mi directora, Rosa Mosteo, toda su ayuda y sobretodo, toda la paciencia que ha mostrado. También quiero acordarme de todos mis compañeros de laboratorio, que tan llevadera me han hecho la experiencia, especialmente a Isabel, Jorge, Pilar, José y a todo el resto del grupo.

Agradecer también a mis compañeros, ya “masterizados”, con los que he pasado momentos muy buenos en las clases del máster.

También, por supuesto a mi familia, por toda la ayuda y todas las oportunidades que me han brindado.

Y por último, a la persona que más ha ayudado en este proyecto y que en los malos momentos y en los buenos siempre ha estado ahí. Noelia, gracias.

Aplicación de procesos de oxidación avanzada basados en el ozono para el tratamiento de vertidos de la industria del zumo.

Resumen

La industria productora de zumo de naranja esta en continua expansión y crecimiento a nivel mundial, moviendo millones de euros. España es uno de los principales países productores y exportadores de este producto a nivel europeo y mundial. Esta industria produce habitualmente aguas residuales que deben ser tratadas para reducir su contaminación. Las características de esta contaminación son una alta concentración de materia orgánica biodegradable, alto color y turbidez además de pH ácidos.

El presente proyecto se centra en el tratamiento de dichos vertidos mediante el uso de Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) basados en el ozono. Se investiga la aplicación del proceso O_3 , O_3/H_2O_2 , O_3/UV y $O_3/H_2O_2/UV$ para el tratamiento de efluentes procedentes de la industria de elaboración de zumo.

Además se estudia la aplicación de procesos combinados compuestos por tratamientos basados en el ozono con un tratamiento convencional como la coagulación-floculación y decantación con el objetivo de lograr una mayor degradación de materia orgánica y de observar si se produce algún efecto sinérgico detrás de esta combinación.

Los parámetros de control seleccionados para este estudio son las degradaciones en color, turbidez, COT y DQO.

Los resultados obtenidos de degradación de color, turbidez son muy altos para casi todos los casos, llegando al 97%. Sin embargo, no se consigue mineralizar la materia orgánica ya que sólo se consiguen rendimientos del 20% y 15% para la Demanda Química de Oxígeno (DQO) y Carbono Orgánico Total (COT) respectivamente. El proceso con el que mejores resultados, en general, se consiguen es mediante $O_3/H_2O_2/UV$, a pH inicial 10 y manteniéndolo por encima de 7 mientras se realiza el tratamiento.

Al combinar estos Procesos de Oxidación Avanzada con el proceso convencional de coagulación-floculación, se obtienen rendimientos ligeramente mayores, cercanos al 30% para DQO y COT, pero no se consigue eliminar el color, quedando el vertido muy coloreado a causa del coagulante suministrado ($FeCl_3$).

Comparando estos resultados a los obtenidos por el proceso Fenton, técnica que se está aplicando a estos vertidos en el grupo de investigación "Calidad y tratamiento de las aguas". Se ve una clara mejora usando este último, así como un ahorro en el coste.

Índice

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.	1
2. CONTAMINACIÓN HÍDRICA GENERADA POR LA INDUSTRIA DEL ZUMO.	3
3. SISTEMAS DE TRATAMIENTO	5
3.1. Tratamientos convencionales	5
3.1.1. Procesos biológicos	5
3.1.2. Procesos físico-químicos	5
3.2. Procesos de oxidación avanzada.....	6
3.2.1. Fundamento teórico de los POAs.....	6
3.2.2. Fundamento de los POAs basados en el ozono.	7
3.3. Antecedentes en la aplicación de tratamientos convencionales y POAs en la industria del zumo	9
4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	10
4.1. Preparación de muestras sintéticas	10
4.2. Metodología analítica.....	10
4.3. Tratamientos basados en ozono	11
4.3.1. Agentes utilizados en los tratamientos	11
4.3.2. Condiciones de operación	13
4.3.3. Parámetros de control	14
4.4. Tratamiento de Coagulación-Floculación.....	15
5. RESULTADOS	17
5.1. Caracterización de la muestra.....	17
5.2. Tratamientos basados en el Ozono.....	17
5.2.1. Resumen de resultados	17
5.2.2. Evaluación de los parámetros de control durante el tratamiento para el proceso $O_3/UV/H_2O_2$	20
5.2.3. Comparación de resultados con los obtenidos por el proceso Fenton.....	24
5.3. Tratamiento de coagulación-floculación.....	25
5.4. Sistema de tratamiento combinado.....	26
5.4.1. Combinación coagulación-floculación seguido de ozonización	26
5.4.2. Combinación de ozonización seguida de Coagulación-Floculación.	29

6.	ANÁLISIS ECONÓMICO DE LOS TRATAMIENTOS ESTUDIADOS.	31
7.	CONCLUSIONES	33
8.	BIBLIOGRAFÍA	35
	ANEJOS	1
I.	Zumo de naranja	1
I.1.	Situación del zumo	1
I.1.1.	Zumo de naranja 2011/2012	2
I.2.	Características y tipos de naranjas.	4
II.	Métodos de tratamiento estudiados	6
II.1.	Procesos de oxidación avanzada basados en el ozono	6
II.1.1.	Ozono	6
II.1.2.	Generación de especies reactivas de oxígeno (ROS)	7
II.1.3.	Proceso de ozonización	9
II.1.4.	Recta de calibrado ozonizador	12
II.2.	Coagulación-Floculación	12
III.	Desarrollo de la metodología analítica	13
III.1.	pH	13
III.2.	Turbidez	13
III.3.	Conductividad	13
III.4.	Sólidos en Suspensión Totales (SST)	14
III.5.	Hierro total	14
III.6.	Carbono Orgánico Total (COT)	14
III.7.	Demanda Química de Oxígeno (DQO)	15
III.8.	Peróxido de Hidrógeno (H ₂ O ₂)	15
III.9.	Color del agua	16
III.10.	Acidez volátil % PV	16
III.11.	Acidez% PV	16
III.12.	Demanda Biológica de Oxígeno	16
IV.	Resultados	17
IV.1.	Ozono (O ₃)	17
IV.2.	Ozono con luz ultra violeta (O ₃ /UV)	19
IV.3.	Ozono combinado con peróxido de hidrógeno y ultravioleta (O ₃ /H ₂ O ₂ /UV)	21

IV.4.	Peróxido de hidrógeno residual	23
IV.5.	Compuestos caroténidos.....	23
IV.6.	Optimización del proceso Fenton	25
V.	Cálculo de costes de los distintos procesos	26

MEMORIA

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

La industria del procesado de naranja, al igual que otras industrias que elaboran bebidas, como la vinícola, genera grandes volúmenes de agua residual. Estos vertidos se producen principalmente en el lavado de depósitos y tanques de almacenamiento [1].

El tratamiento y almacenamiento de estos vertidos presenta cierta complejidad como consecuencia de sus características: carácter ácido (pH 3-4), elevada concentración de materia orgánica (1-10 g/l DQO) asociada con una elevada biodegradabilidad y déficit de nutrientes.

Tradicionalmente este tipo de vertidos han sido clasificados por la Directiva 91/271 como vertidos asimilables a urbanos, por lo que muchas industrias han seleccionado tratamientos de depuración similares a los incluidos en las estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas (EDAR).

Sin embargo, tratamientos convencionales utilizados en EDARs como los procesos biológicos aerobios, pueden sufrir complicaciones en su funcionamiento como consecuencia del alto contenido en materia orgánica y por el elevado color que presentan estos vertidos.

Procesos físico-químicos como la coagulación-floculación pueden ser eficaces en la eliminación de materia orgánica y sólidos en suspensión frecuentes en efluentes generados en la industria de cítricos debido a los resultados obtenidos en estudios donde se aplica este tratamiento a una industria de elaboración de bebida[2].

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) están siendo investigados desde hace más de 20 años. Pese a todo este tiempo, todavía siguen siendo procesos a escala real poco comunes. Sin embargo, hay multitud de informes donde se indican su alto rendimiento en el tratamiento de aguas con una gran variedad de contaminantes. Así, se han aplicado satisfactoriamente en la industria del papel [3], tintes [4], lixiviados de vertederos [5], aguas superficiales y producción de agua potable [6,7], corcho [8], tratamiento de aguas residuales urbanas [9], para eliminar cloroformo o tetracloruro de carbono en agua [10], en productoras de bambú [11] o en industrias agroalimentarias [12,13,14]. También se ha informado de beneficios en su uso como agentes desinfectantes tanto de agua como de fangos [15,16].

Los procesos de oxidación avanzada consisten en la generación, mediante diversos métodos entre los cuales se encuentra el uso de Ozono, de especies altamente oxidantes, también llamadas especies reactivas del oxígeno (ROS), que reaccionan muy activamente y con una baja selectividad degradando la materia orgánica y contaminantes presentes en el agua. Gracias a estas propiedades, estos procesos se han probado en toda clase de vertidos.

Trabajos previos desarrollados por el grupo de investigación de “Calidad y tratamiento de las aguas” de la Universidad de Zaragoza muestran que los POAs son tratamientos adecuados para efluentes generados en industrias de la elaboración de bebidas, más concretamente de la industria vinícola, con resultados optimistas [17,18] teniendo este vertido vinícola, a priori, unas características similares a los efluentes de la fabricación del zumo de naranja.

Por otro lado, en el grupo de investigación también se ha investigado el uso de procesos basados en el ozono para tratar diferentes contaminantes en distintas matrices [19,20,21].

Este trabajo de investigación ha sido realizado en el Grupo de Investigación de “Calidad y tratamiento de Aguas” perteneciente al Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente (IQTMA) de la Universidad de Zaragoza.

El objetivo principal de este trabajo es el estudio del tratamiento de aguas industriales provenientes de la industria de fabricación del zumo de naranja mediante la aplicación de técnicas convencionales, como la coagulación-floculación, y métodos menos convencionales como son los Procesos de Oxidación Avanzada basados en el ozono.

Para la consecución de este objetivo, se plantean varios objetivos secundarios:

- 1.- Preparación y caracterización de muestras sintéticas.
- 2.- Estudio de la aplicación del proceso de ozonización para el tratamiento de efluentes de la industria del zumo de naranja.
- 3.- Estudio de la aplicación de procesos combinados, tales como O_3/H_2O_2 , O_3/UV , $O_3/H_2O_2/UV$ para el tratamiento de efluentes de la industria del zumo de naranja.
- 4.- Estudio de la aplicación de procesos de coagulación-floculación.
- 5.- Estudio de la aplicación de tratamientos combinados de coagulación-floculación y POAs basados en el ozono.
- 6.- Estudio económico de los mismos.

Se agradece la financiación a los fondos DGA-FSE .

2. CONTAMINACIÓN HÍDRICA GENERADA POR LA INDUSTRIA DEL ZUMO.

La producción de zumo es una industria que goza de fama en España. Hasta 2001 ha habido un continuo aumento en la producción y ventas de este producto tanto a nivel nacional como internacional. En los años recientes, el consumo de naranjas ha disminuido, probablemente por efecto de la crisis mundial. Sin embargo en 2012, España, inauguró la planta productora mayor de toda Europa [22]. A nivel mundial, encabeza la lista Brasil, Estados Unidos y China. España se sitúa en cuarta posición. Las importaciones de zumo de naranja de demás países siguen aumentando paulatinamente desde 1973 [23]. A nivel nacional, las grandes multinacionales y agrupaciones productoras de zumo copan prácticamente todo el sector productor, resultando en que un 10% del total de empresas controlan el 75% del mercado nacional [24].

En 2001, de los distintos tipos de zumo producidos, los mayoritarios son eran de melocotón, piña y naranja. Entre estos tres tipos de zumo, se abarca el 90% del zumo producido en España. [24]

En España el nivel de consumo de zumos es de 20 litros por habitante y año, lo que nos sitúa en un nivel medio con respecto a los países europeos por debajo de Alemania (40 litros), Austria (38) y Holanda (26), por encima de Italia (12) y similar a Francia y el Reino Unido.

El incremento en el consumo interno anual osciló entre el 5 y 10 %; en el 2003 fue del 11 % (el 17 % para los néctares y el 7% en los zumos) [24]. Sin embargo, esto no continua así desde el estallido de la crisis. En el Anejo I de los se puede encontrar más información acerca de la situación europea y mundial de este mercado.

En la Figura 1 se puede ver un diagrama del proceso productivo del zumo de naranja desde la recepción de fruta hasta su salida como zumo listo para comercializarse.

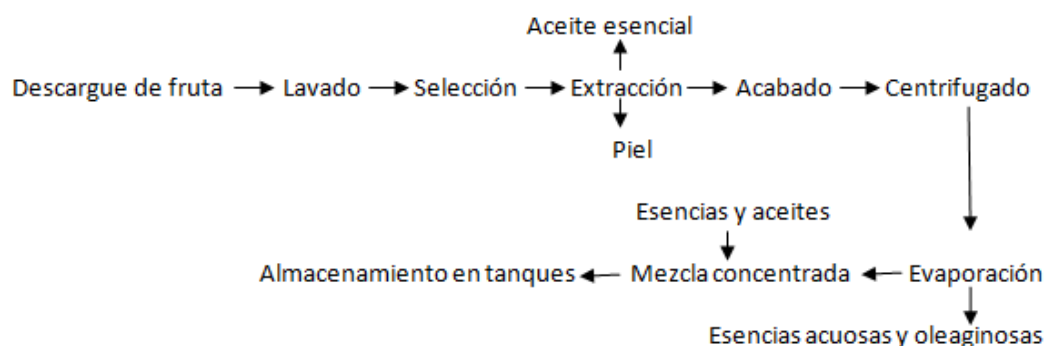


Figura 1. Diagrama de flujo para la producción de zumo [24].

Como se observa en la figura 1, la fruta llega de los campos frutales y se almacena hasta que se necesite para la producción. Cuando se requiere su uso, se lava, se selecciona para evitar

añadir al zumo naranjas en mal estado y se extrae mediante la técnica pertinente el zumo y los aceites esenciales. Estos se separan para evitar perder sus propiedades en las etapas de centrifugación y evaporación. Quedando un residuo sólido que será necesario gestionar.

El zumo obtenido se centrifuga para reducir sólidos y se evapora para obtener una mezcla más concentrada. En esta etapa se le añaden los aceites esenciales extraídos en las etapas previas y se almacena. Posteriormente, este zumo concentrado puede ser comercializado así o diluyéndolo para dar a los zumos preparados.

La producción de zumos conlleva la generación de aguas residuales, que pueden aparecer en diferentes momentos del proceso de producción. Principalmente se trata de los reboses de las máquinas de llenado, o de las aguas resultantes tras las distintas operaciones de lavado, tanto de la fruta como de la maquinaria utilizada. Esta agua tiene generalmente como contaminantes elevada carga orgánica pero carece de metales o sustancias muy nocivas. Sin embargo también se pueden encontrar frecuentemente fosfatos y nitratos a causa de los productos de limpieza utilizados en tanques y demás equipamiento [1].

Cabe destacar que como tipo de industria discontinua, se suelen discernir tres tipos de descarga:

- Descarga de contaminación punta: Vertidos con una alta carga en contaminación a causa de ser temporada de producción.
- Descarga de contaminación media: Vertidos con carga de contaminación media
- Descarga de contaminación baja: Vertidos cuya contaminación es baja debido a que no se está en plena temporada de producción.

Como en toda industria hay generación de vertidos debido a la generación de vapor, refrigeración e instalaciones de personal.

En el proceso propio de elaboración de zumos las etapas en las que se generan aguas residuales son las siguientes [23]:

- Recepción de materias y lavado
- Selección y clasificación
- Extracción
- Clarificación/Evaporación
- Enfriamiento post-pasteurización
- Envasado/almacenamiento

El efluente final es una mezcla de los vertidos producidos en cada etapa y sus características dependen de los aportes que lo componen.

Para evitar la contaminación de las aguas, es necesario tratar estas aguas residuales. Este tipo de vertidos se ha tratado habitualmente, mediante las técnicas convencionales utilizadas para aguas urbanas residuales o asimilables a urbanas según la Directiva 91/271. Sin embargo el uso de POAs está empezando a ser considerado como tratamiento.

3. SISTEMAS DE TRATAMIENTO

3.1. Tratamientos convencionales

Los tratamientos más comunes para degradar la contaminación de los efluentes industriales de fábricas del sector agroalimentario son aquellos que por principios biológicos o físico-químicos consiguen reducir los contaminantes presentes en el efluente. Como los efluentes de las industrias de producción de cítricos presentan características similares a las aguas residuales urbanas en cuanto a su composición, pueden compartir el mismo tratamiento.

3.1.1. Procesos biológicos

Existen dos vías de transformación de la materia orgánica biodegradable, las técnicas aerobias con aporte de oxígeno y las técnicas anaerobias.

- Procesos aerobios: Las técnicas aerobias se basan en la transformación de la materia orgánica biodegradable mediante la acción de microorganismos en presencia de O_2 en CO_2 , H_2O_2 y en biomasa. Los microorganismos responsables de esta transformación están principalmente constituidos por bacterias y levaduras. Estos procesos producen fangos en cantidades más o menos importantes dependiendo de la intensidad del tratamiento y de su duración. Esta producción debe de tenerse en cuenta como consecuencia de los problemas que pueden generar en la explotación.

- Procesos anaerobios: La fermentación anaerobia transforma la materia orgánica en CH_4 , CO_2 y biomasa. La clasificación de las técnicas se basa principalmente en la presencia o no de soporte para los microorganismos y en la carga volumétrica aplicada. Las técnicas anaerobias constituyen un tratamiento parcial que permite eliminar una fracción importante de la carga contaminante (70 a 90%) y habitualmente necesitan un tratamiento final aerobio complementario. Una de las particularidades de las técnicas anaerobias es que produce una cantidad aceptable de lodos comparado con los que producen los tratamientos aerobios.

3.1.2. Procesos físico-químicos

Los procesos físico-químicos se usan con objetivo de reducir de una forma simple la carga orgánica a procesar. Los más utilizados generalmente son la filtración, la coagulación floculación y la decantación.

La coagulación-floculación es un proceso convencional para eliminar en su mayoría, sólidos en suspensión y reducir la carga orgánica. Mediante esta etapa se agrupan las partículas coloidales, que de otra forma nunca precipitarían, en grandes flóculos. Cuando estos han alcanzado un tamaño adecuado precipitan pudiendo ser separados de la fase líquida mediante decantación.

Para mejorar este proceso, se emplean una serie de productos, coagulantes y floculantes, que actúan sobre los elementos que producen interferencias en la coagulación, o que crean flóculos más grandes y con mejores propiedades para sedimentar.

La coagulación-floculación presenta grandes ventajas, como: una menor sensibilidad a las variaciones tanto de caudal como de composición, una gran flexibilidad en el diseño de la planta y la posibilidad de adaptación según las características del vertido ya que puede ser aplicado a diversos efluentes, estudiando en cada caso el producto que proporcione los mejores resultados.

3.2. Procesos de oxidación avanzada

3.2.1. Fundamento teórico de los POAs

Los POAs se basan en la generación de especies reactivas del oxígeno (ROS) capaces de degradar la mayor parte de los contaminantes. Estas especies son un conjunto de radicales altamente reactivos que oxidan y reducen, sin selectividad alguna la materia orgánica y demás contaminación presente en el agua. Las principales ROS generadas por estos procesos son los radicales hidroxilo (OH^\bullet), los radicales superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), los radicales hidroperóxido (HO_2^\bullet) y moléculas de peróxido de hidrógeno (H_2O_2). De entre estas especies, la más oxidante y activa es el radical Hidroxilo (OH^\bullet).

El uso de este radical para procesos de oxidación se ha usado desde finales del siglo XIX mediante el tratamiento Fenton, no fue hasta 1987 cuando se sugirió la creación masiva de estos radical como agentes oxidantes para el tratamiento de agua [44].

Estas ROS se generan in situ debido a su alta reactividad. Hay diversas formas para iniciar esta reacción radicalaria, como son el proceso Fenton, la luz ultravioleta, ciertos ultrasonidos, el ozono, el efecto de cavitación o la luz laser.

Los procesos de oxidación avanzada se suelen clasificar de dos formas, teniendo en cuenta la fase de reacción (heterogénea o homogénea) o el método de generación de radicales hidroxilo (químico, electroquímico, sonoquímico, fotoquímico).

Las técnicas de oxidación avanzada ofrecen una alternativa al tratamiento de efluentes acuosos caracterizados por elevadas concentraciones de materia orgánica y cuya reducción hasta los límites marcados por la legislación no es posible mediante métodos convencionales [17].

En la Tabla 1. se puede observar como el potencial de oxidación del radical hidroxilo es muy elevado, sólo superado por el flúor y muy por encima de oxidantes típicos como el cloro.

Tabla 1. Potenciales de oxidación

Especie oxidante	Potencial de oxidación (V)
Flúor	3.06
Radical hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de hidrógeno	1.78
Radical perhidroxilo	1.70
Cloro	1.36

3.2.2. Fundamento de los POAs basados en el ozono.

El ozono es un gas de tonalidad azul muy inestable que se descompone rápidamente produciendo oxígeno y que presenta un olor característico. Es un desinfectante muy eficiente, además de un potente oxidante tal y como se puede observar en la Tabla 1.

Tiene una actividad muy alta lo cual le confiere un tiempo de vida bastante corto. No puede ser almacenado ni transportado ya que se descompone según la siguiente reacción:



Así pues, es necesario generarlo in situ con la ayuda de un ozonizador. Este equipo hace pasar una corriente de ozono entre 2 electrodos que aplican una corriente eléctrica al flujo de gas, consiguiendo descomponer la molécula en oxígeno elemental. Estos átomos se combinan con moléculas de oxígeno que no han sido rotas para crear el ozono. Esta información se complementa en el anexo II.1.2.

El ozono en disolución y en presencia de compuestos disueltos puede actuar de dos formas:

- Forma directa: reaccionando el ozono molecular con los compuestos disueltos, siendo esta oxidación selectiva. Esta forma de oxidación requiere pH bajo de tal forma que cuando este es menor de 3, se considera que la oxidación viene dada sólo por la vía directa [18].
- Forma radicalaria: Se generan las especies reactivas del oxígeno, a partir de la descomposición del ozono mediante reacciones radicalarias. La iniciación se da al reaccionar el ozono con los iones OH^- del agua a pH básico. Esta es una de las razones de porque se favorece este proceso a pH altos [46]. Mediante estas reacciones se van creando distintas especies con distintas propiedades hasta acabar con el radical más interesante en este proceso, el radical hidroxilo. Todas estas especies, además del radical hidroxilo, serán los encargados posteriormente de oxidar los contaminantes. No es el ozono el que oxida directamente la materia, si no que son otros compuestos y es por esto por lo que se denomina a esta actuación como “indirecta”. Para oxidar mediante esta forma, se necesitan pH básicos, como se ha destacado anteriormente.

Al ser los ROS los encargados de la oxidación, este proceso tiene las mismas propiedades que las comentadas en el apartado 3.2.1.

El mecanismo de reacción se describe detalladamente en el apartado II.1.2.1 de los Anejos [46,47].

El proceso de oxidación mediante radicales se ve mermado cuando los radicales reaccionan preferentemente con especies denominadas “atrapadoras, inhibidoras o scavengers”. Estas especies son compuestos capaces de consumir radicales hidroxilo (OH^\bullet) sin regenerar el anión superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), que continua la reacción tal y como se puede observar en el apartado II.1.2.1 de los Anejos. Los inhibidores más comunes son los iones carbonato y bicarbonato, los grupos alquilo, alcoholes terciarios y sustancias húmicas [21]. En el apartado II.1.2.3 de los Anejos se pueden observar los atrapadores más comunes y sus reacciones.

En el proceso de ozonización se pueden añadir otros agentes como el peróxido de hidrógeno y la luz, mejorando la producción de ROS.

3.2.2.1. Sistema peroxona ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)

El peróxido de hidrógeno es un importante iniciador del mecanismo radicalario del ozono, favoreciendo el proceso de ozonización [44].

Cuando el peróxido de hidrógeno está presente, una parte de éste se disocia en radicales hidroperóxido (HO_2^\bullet), que tienen una mayor habilidad de iniciación que los iones hidroxilo, acelerando la descomposición de las moléculas de ozono mediante una serie de reacciones en cadena, tal y como se describen en las ecuaciones (9-16) en el apartado II.1.2.2 encontrado en los anejos [47].

A priori podría parecer que no hay un límite superior en cuanto a cantidad de peróxido de hidrógeno añadida. Sin embargo, a partir de cierta concentración este compuesto actúa como atrapador de radicales.

3.2.2.2. Sistema Ozono y luz Ultravioleta (O_3/UV)

Este proceso se caracteriza por utilizar una fuente de radiación ultravioleta durante el proceso de generación de radicales. Esta irradiación ayuda en la etapa de iniciación de la reacción radicalaria aumentando la producción de ROS.

Las reacciones que tienen lugar en el proceso de O_3/UV sin embargo, llevan un camino diferente y más complejo. A pesar de esto, hay un acuerdo generalizado en que estas son las vías de obtención de radicales, ecuaciones (18-20) mostradas en el capítulo II.1.2.4 de los Anejos. El ozono se descompone mediante la luz generando oxígeno elemental, el cual generará peróxido de hidrógeno. Este seguirá los mecanismos explicados en el apartado 3.2.2.1 para producir radicales hidroxilo.

Además este peróxido de hidrógeno formado, se descompone también por acción de la luz ultravioleta generando el radical hidroxilo. En este proceso también se puede utilizar un oxidante adicional como el H_2O_2 para aumentar el rendimiento.

3.3. Antecedentes en la aplicación de tratamientos convencionales y POAs en la industria del zumo

En la Tabla 2 se muestra una búsqueda bibliográfica del uso de tratamientos convencionales y de POAs en la industria agroalimentaria.

Tabla 2. Búsqueda bibliográfica para los distintos procesos en la industria agroalimentariaa

Tratamiento biológico		Tratamiento Físico-químico	POAs del ozono
<i>Trat. aerobios</i>	<i>Trat. anaerobios</i>		
		[Braz <i>et al</i> , 2010] [39]	[Lucas <i>et al</i> , 2010] [47]
[Mosteo, 2006] [17]	[El-Kamah <i>et al</i> , 2010] [27]		[Coca <i>et al</i> , 2007] [48]
[Petrucchioli <i>et al</i> , 2000] [25]	[Yan <i>et al</i> , 2012] [29]	[Tezcan Un <i>et al</i> , 2009] [40]	[Lucas <i>et al</i> , 2009] [49]
[Valderrama <i>et al</i> , 2012] [26]	[Riaño <i>et al</i> , 2011] [32]		[Cullen <i>et al</i> , 2009] [50]
[El-Kamah <i>et al</i> , 2010] [27]	[Fang <i>et al</i> , 2011] [33]	[Liang <i>et al</i> , 2009] [41]	[Benitez <i>et al</i> , 2003] [51]
[Matošić <i>et al</i> , 2009] [28]	[Romano <i>et al</i> , 2008] [34]		[Beltrán <i>et al</i> , 1997] [53]
[Yan <i>et al</i> , 2012] [29]		[Amuda <i>et al</i> , 2007] [42]	[Zayas <i>et al</i> , 2007] [54]
[Vijayaraghavan <i>et al</i> , 2009] [30]	[Bouallagui <i>et al</i> , 2005] [35]		[Lafi <i>et al</i> , 2009] [55]
[Lasik <i>et al</i> , 2010] [31]	[Gohil <i>et al</i> , 2006] [36]		[Kestioğlu <i>et al</i> , 2005] [56]
	[Bouallagui <i>et al</i> , 2004] [37]		

Tan apenas se ha encontrado información específica sobre la aplicación de tratamientos convencionales y de POAs al tratamiento de vertidos de la industria del zumo.

Como se observa, las referencias arriba expuestas son de artículos en los que se tratan vertidos de la industria agroalimentaria en general, ante la falta de información específica para la industria del zumo.

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1. Preparación de muestras sintéticas

Las muestras se preparan mediante la dilución en agua destilada del jugo obtenido una vez exprimidas las naranjas, principalmente de variedad Valencia, Valencia late, Navel, Navel late y Navelina dependiendo de la temporada. En el apartado I.2 de los Anejos hay información acerca de las características de cada tipo de naranja.

Se realizan diversas pruebas hasta determinar la cantidad de zumo exprimido que hay que diluir para conseguir la concentración de materia orgánica establecida, DQO aproximada de 6 g/l. Se obtiene que es necesario diluir 54 g. de concentrado en zumo y diluir en 1L de agua destilada. La disolución de zumo se deja en agitación durante 3-4 min para conseguir una homogeneización adecuada antes de proceder a su uso.

4.2. Metodología analítica

En la Tabla 3 se resumen las metodologías y equipos utilizados para medir los distintos parámetros analizados.

Tabla 3. Métodos analíticos e instrumentación empleada

Parámetro	Método	Equipo	Marca y modelo	Rango	Error
pH	4500-HB Standard Methods	pH-metro	CRISON GLP 21	1-14	±0.02
Turbidez	ISO 7027	Turbidímetro	HANNA Instruments LP 2000	0-1000 UNT	±0.5 UNT
Conductividad	UNE-EN ISO 27888	Conductímetro	CRISON Basic 30	0.01-19999 μ S/cm	±0.02 μ S/cm
Sólidos en suspensión totales (SST)	2540D Standard Methods	Espectrofotómetro	Hach LANGE DR 2800	5 – 750 mg/l	± 0,1 mg/l
Hierro Total	3500-Fe B Standard Methods	Fotómetro multiparámetro de sobremesa	HANNA Instruments HI 83099	0,00 - 5,00mg/l	± 0,04mg/l
Carbono Orgánico Total (COT)	5310 B Standard Methods	Analizador de COT	SHIMADZU TOC-VCSH	CT: 0-25000 mg/l CI: 0-30000 mg/l	5-10%

Tabla 3. Métodos analíticos e instrumentación empleada. Continuación

Parámetro	Método	Equipo	Marca y modelo	Rango	Error
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	410.4 EPA (adaptado)	Fotómetro multiparámetro de sobremesa	HANNA Instruments HI 83099	0-10000 mg/l	± 1mg/l
Demanda Biológica de Oxígeno (DBO ₅)	5210 Standard Methods	Medidor electrónico de presión	Biómetros de VELP®SCIENTIFICA	500-1100 mbar	1%
Color del agua	Adaptación al método colorimétrico de Pt-Co.	Fotómetro multiparámetro de sobremesa	HANNA Instruments HI 83099	0-500 PCU	± 10 PCU ± 5% de lectura a 25°C
H ₂ O ₂	-	Test indicador de peróxidos	Merckoquant®	0-25 mg/l 0-100 mg/l	-
Acidez Volátil% PV	UNE 34-229-81	-	-	-	-
Acidez% PV	UNE 34-211-81	-	-	-	-

Se pueden encontrar estos métodos más desarrolladamente en los Anejos, apartado III.

4.3. Tratamientos basados en ozono

Para realizar la ozonización es preciso realizar un calibrado del equipo en las condiciones en las que se va a utilizar. Este procedimiento esta explicado en el apartado II.1.3 de los Anejos.

4.3.1. Agentes utilizados en los tratamientos

4.3.1.1. Ozono

El ozono se genera “in situ” en el laboratorio mediante un ozonizador Fischer modelo Ozon 500. El equipo consta de dos electrodos entre los que se establece un alto voltaje y por los que fluye una corriente de oxígeno puro. En la descarga eléctrica que se produce, se genera oxígeno atómico que al combinarse con el molecular produce una molécula de ozono.

En la Tabla 4 se muestran las condiciones de operación del ozonizador. Se puede observar el equipo físico del ozonizador en la Figura 2.

Tabla 4. Condiciones de operación del ozonizador

Caudal (l/h)	50
Presión (bar)	0,5
Potencia (W)	1,5



Figura 2. Ozonizador Fischer Ozon 500

Tras preparar la muestra sintética tal y como se explica en el apartado 4.1.1, se vierte en el reactor del ozonizador de 2L un volumen de 1,5L de muestra y se toma una alícuota para analizar los parámetros iniciales. En el reactor se modifica el pH con NaOH 1N, marca Panreac o H_2SO_4 96%, de la casa comercial Scharlau, hasta alcanzar el valor deseado. A continuación se conecta el reactor del ozonizador a los frascos lavadores que contienen 250 ml de KI al 2%, marca Panreac, en peso para destruir el ozono sobrante (ver esquema de tratamiento en los Anexos II.1.3). Por último tras introducir las condiciones de operación al ozonizador, se enciende y se da paso al ozono. El gas entra al reactor por medio de un difusor cerámico agitando la disolución y obteniendo una mayor superficie de contacto. A su vez, se introduce un agitador magnético para mejorar esta agitación. El ozono que no ha reaccionado pasa por los borboteadores los frascos lavadores siguientes donde mediante el método iodométrico se puede calcular la cantidad de ozono sobrante. Anexos II.1.3.

El tiempo de tratamiento, seleccionado es de 150 min [47,53,55]. Se toma muestra cada media hora. A cada una de estas muestras se le realizan ensayos para determinar pH, color aparente, color real, turbidez y carbono orgánico total (COT) por los métodos resumidos en la Tabla 3. Para la muestra inicial ($t=0$) y final ($t=150$) se mide además la demanda química de oxígeno (DQO).

4.3.1.2. Peróxido de Hidrógeno

El peróxido de hidrógeno utilizado tiene una concentración de 30% p/v, marca Panreac. Este reactivo se adiciona de dos formas distintas, añadiendo la cantidad pertinente antes de dar paso al ozono, según el proceso explicado en el apartado 4.3.1.1 o se va añadiendo de manera escalonada hasta alcanzar la misma cantidad de peróxido de hidrogeno final que en el primer caso.

La cantidad de este agente añadida se calcula teniendo en cuenta:

- La cantidad de ozono usado, mediante una relación molar $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ de 0,75. [19]
De tal forma que la concentración era 1017,23 mg/l.
- La DQO del vertido, mediante una relación $\text{DQO}/\text{H}_2\text{O}_2$ de 2. [47]

La concentración de H_2O_2 era de 2000 mg/l

Es necesario neutralizar el H₂O₂ con hidrogenosulfito de sodio al finalizar el ensayo, ya que es una interferencia del análisis de DQO, parámetro de control utilizado en este trabajo. Apartado III.7 de los Anejos.

4.3.1.3. Luz Ultravioleta

Siguiendo el procedimiento explicado en el apartado 4.3.1.1, se introduce el protector y la lámpara en el reactor del ozonizador y en el mismo momento que se ve ozono burbujeando la disolución, se enciende la lámpara UV.

Cabe destacar, que se deben tomar medidas a la hora de trabajar con UV. Se recomienda el uso de gafas polarizadas y guantes a la hora de tomar muestras.

Las condiciones a las que trabaja el generador de ultravioleta se pueden ver en la Tabla 5. Además la Figura 3 muestra el equipo usado en el laboratorio.

Tabla 5. Condiciones de operación de la lámpara Ultravioleta

Potencia (w)	Longitud de onda (nm)	Intensidad de radiación (mW/cm ²)
17	254	66



Figura 3. Lámpara Ultravioleta GR.E. UV 17F

4.3.2. Condiciones de operación

En la Tabla 6 se pueden observar todas las condiciones y características para cada uno de los experimentos realizados. Los experimentos se realizan por duplicado.

Tabla 6. Condiciones de los experimentos realizados.

Abreviatura	Método	Características	H2O2(mg/l)	pH inicial	UV
1	O ₃		-	3,5	-
2	O ₃		-	9,0	-
3	O ₃		-	10,0	-
4	O ₃ /UV		-	3,5	Sí
5	O ₃ /UV		-	9,0	Sí
6	O ₃ /UV		-	10,0	Sí
7	O ₃ /H ₂ O ₂		1017,2	3,9	-
8	O ₃ /H ₂ O ₂		1017,2	9	-
9	O ₃ /H ₂ O ₂		1017,2	10	-
10	O ₃ /H ₂ O ₂		2000	9,0	-
11	O ₃ /H ₂ O ₂	Mantenimiento de pH>7	1017,2	10,0	-
12	O ₃ /H ₂ O ₂	Mantenimiento de pH>7. Adición progresiva H ₂ O ₂	1017,2	10,0	-
13	O ₃ /UV/H ₂ O ₂		1017,2	3,9	Sí
14	O ₃ /UV/H ₂ O ₂		1017,2	9,0	Sí
15	O ₃ /UV/H ₂ O ₂		1017,2	10,0	Sí
16	O ₃ /UV/H ₂ O ₂	Mantenimiento de pH >7	1017,2	10,1	Sí

Como se puede observar en la Tabla 6, se realizan experimentos para tres pH distintos. Uno al pH natural del zumo, aproximadamente 3,5, y dos a pH básicos, pH9 y 10. La elección de estos pH tiene su fundamento en que son los usados en industrias parecidas según la bibliografía consultada [47,53]. También se examina el efecto de la bajada del pH por el proceso de ozonización. Se efectúan ensayos evitando que el pH decrezca mediante un control de este parámetro y adición de NaOH 1N tras medir el pH en cada toma de muestra (Exp. 11,12 y 16).

Se examina a su vez, el efecto de la cantidad de peróxido de hidrogeno en los experimentos así como, el momento de su adición (Exp. 11 y 12).

4.3.3. Parámetros de control

La evolución del proceso se controla mediante la reducción de los parámetros de control seleccionados para este trabajo de la siguiente forma:

$$\tau = \frac{(P_0 - P_1)}{P_0} \times 100 \quad (\text{EC. 21})$$

Donde: τ = *rendimiento*; P_0 = Parámetro a tiempo inicial; P_1 = Parámetro a tiempo final

Los parámetros analizados en las muestras:

- Color aparente: El color que en el agua produce la materia suspendida y disuelta.
- Color real: Color del agua una vez que se han eliminado el material en suspensión.
- Turbidez: La turbidez es una medida del grado en el cual el agua pierde su transparencia debido a la presencia de partículas en suspensión. Parámetro útil para medir rápidamente la contaminación de un efluente.
- Demanda Química de Oxígeno (DQO): mide la cantidad de sustancias susceptibles de ser oxidadas por medios químicos que hay disueltas o en suspensión en una muestra líquida. Parámetro utilizado para medir, de una manera precisa los niveles de contaminación de vertidos.
- Carbono Orgánico Total (COT): es la medida de la concentración de carbonos que forman parte de las sustancias orgánicas. Parámetro que se utiliza para valorar la calidad de las aguas de un determinado lugar.

4.4. Tratamiento de Coagulación-Floculación

Los procesos de coagulación-floculación se llevan a cabo en un equipo Jar-Test de la marca comercial SBS. Consta de una batería de seis agitadores con una velocidad de giro graduable comprendida entre 10-275 r.p.m. con un único motor que garantiza la igualdad en las condiciones de agitación para los 6 vasos disponibles. La Figura 4 muestra el equipo utilizado, así como uno de los conos Imhoff.



Figura 4. Equipo Jar-Test SBS y cono Imhoff de 1L.

Se vierten 1 L de muestra sintética en vasos de precipitados de capacidad de 1L. Se añade el volumen de coagulante, FeCl_3 , hasta obtener la concentración deseada. Con la ayuda de una disolución de Ca(OH)_2 5%, marca Scharlau, se aumenta el pH de ambos vasos hasta el valor de pH seleccionado. Una vez alcanzado el pH deseado se mantiene la agitación de la mezcla durante un tiempo prudencial hasta garantizar la completa mezcla del coagulante. A continuación se llevan las muestras al equipo Jar Test, se introduce la velocidad de agitación adecuada (200 r.p.m) y se da comienzo la etapa de coagulación. Tras 5 minutos, que es el

tiempo establecido para esta etapa, se para la agitación, se añade el floculante, se baja la velocidad de agitación (40 r.p.m) y se deja en estas condiciones 15 minutos.

Pasado este tiempo, se vierte con mucho cuidado a un cono Imhoff y se deja sedimentar durante 60 minutos. Se toma nota del volumen de fangos pasados 15, 30 y 60 minutos.

Finalmente, una vez que están las dos fases bien diferenciadas, se extrae muestra de la parte líquida del cono y se miden los parámetros de control establecidos.

Además de los parámetros indicados en el apartado 4.3.3, se añaden dos más para este proceso:

- Sólidos en Suspensión totales (SST): Indica la cantidad de sólidos presentes en suspensión y que pueden ser separados por medios mecánicos. Normalmente asociado a turbidez.
- Concentración de Hierro (III): Es interesante controlar la concentración de este parámetro porque indica cuanto Fe^{3+} ha quedado en el vertido.

En el proceso de coagulación floculación es necesario realizar en primer lugar la optimización del proceso aplicado al tipo de muestras que se pretenden tratar. Las condiciones a optimizar son:

- Concentración del coagulante
- pH
- Tipo de floculante
- Concentración del floculante

Para obtener dichos valores óptimos se fijan todas las variables menos la estudiada. Los resultados de este se pueden encontrar dentro del apartado de Resultados 5.3.

5. RESULTADOS

5.1. Caracterización de la muestra

En la Tabla 7 se muestran los resultados del análisis de la muestra sintética preparada en el laboratorio. Se compara con la caracterización obtenida de la bibliografía y por una proporcionada por una empresa real productora de zumo de naranja.

Tabla 7. Caracterización de las muestras sintetizadas.

Parámetros	Valores Medios	Valores vertido real	Valores bibliográficos [1]
pH	3,7	3,84	3,5
Color Aparente (PCU)	820,8	-	-
Color Real (PCU)	21,5	-	-
Turbidez (NTU)	125,0	401	-
COT (g/l)	1982,4	-	-
DQO (mg/l)	6128,1	6011	2500-45000
DBO ₅ (mg/L)	2826	3971,1	1700-4000
SST (mg/l)	165	466,2	
Conductividad (μS/cm 20°C)	276	598,8	
Acidez% P/V	0,042	-	
Acidez Volatil% P/V	0,0017	-	

Como se observa en la Tabla 7 las aguas residuales presentan un pH ácido, alta concentración de materia orgánica y color.

5.2. Tratamientos basados en el Ozono

5.2.1. Resumen de resultados

A modo de resumen, en la

Tabla 8 se muestran los porcentajes de eliminación de los parámetros medidos a las distintas condiciones de experimentación. Los valores son medias de los dos ensayos realizados por experimento.

Tabla 8. Resultados del análisis de parámetros de control en procesos basados en ozono.

Abreviatura	pH inicial	pH final	Color Aparente (%)	Color Real(%)	Turbidez(%)	DQO(%)	TOC(%)
1	3,5	3,0	75,9	100	71,5	3,0	0,75
2	9,0	6,2	90,2	100	73,01	2,7	2,70
3	10,0	6,4	93,3	100	73,9	3,0	2,90
4	3,5	2,9	86,4	100	78,7	1,6	9,20
5	9,0	5,3	97,35	100	93,5	7,0	13,0
6	10,0	5,3	98,9	100	97,1	9,5	3,1
7	3,9	3,4	54,9	100	68,9	3,5	2,70
8	9	4,93	98,5	100	73,5	2,0	2,32
9	10	5,3	97,6	100	75,1	4	3,63
10	9,0	4,7	94	100	75,9	6,9	2,5
11	10,0	7,8	97	100	76,4	7,3	6,1
12	10,0	7,6	80,7	100	78,9	13,9	10,6
13	3,9	3	95,4	100	91,8	4,5	0
14	9,0	4,5	97,4	100	96,4	11,0	4,8
15	10,0	4,6	98,7	100	95,9	15,4	8,8
16	10,1	7,9	98,7	100	95,4	15,7	10,9

Se puede observar en la Tabla 8 cómo se reduce muy eficientemente el color y la turbidez, alcanzando valores próximos al 100% y entre 70-90%, respectivamente. Sin embargo esto no sucede con la concentración de materia orgánica, medida como DQO y COT. Mediante la combinación de $O_3/UV/H_2O_2$ (experimentos 13-16) se consiguen los mejores resultados de eliminación próximos al 100% para el color y turbidez y del 15% y 10% para DQO y COT respectivamente observándose pues, que la combinación de estos 3 agentes dan lugar a rendimientos mayores que su aplicación aislada, tal y como indican distintos otros autores. [20, 58,59]. El pH con el que se consiguen, en general, las degradaciones mayores es pH 10.

En la Tabla 8 se puede observar también el efecto de las dos adiciones de peróxido de hidrógeno utilizadas (exp. 8 y 10). Se observa como aumentando la cantidad de peróxido utilizada no corresponde con un aumento decisivo de eliminación de ningún parámetro.

La adición progresiva de peróxido de hidrogeno frente a la adición total inicial sí que da mejores resultados. En el apartado IV.4 de los Anejos se encuentra una tabla comparativa del peróxido residual para ambos métodos.

Por falta de tiempo sin embargo, no se pudieron aplicar estas condiciones a los ensayos para los que se obtienen mejores resultados (exp 13-16).

En la misma Tabla 8, se aprecia un descenso del pH para todos los ensayos realizados. Este descenso con el tiempo de reacción es similar para todas las condiciones de operación ensayadas. Un descenso rápido al principio y una disminución más lenta a partir del minuto 20. Esto se muestra en la Figura 5.

El descenso del pH se atribuye a la generación de ácidos dicarboxílicos y de otros ácidos orgánicos de molécula pequeña. Además según la bibliografía consultada, el pH también se reduce por la completa mineralización de algunos de los compuestos presentes y la consecuente generación de CO_2 y ácido carbónico [17,47]. Sin embargo, como se concluye de la baja reducción de COT, no se consigue mineralizar apenas la materia orgánica presente en el vertido, por lo que el efecto mayoritario en este descenso es la generación de ácidos orgánicos.

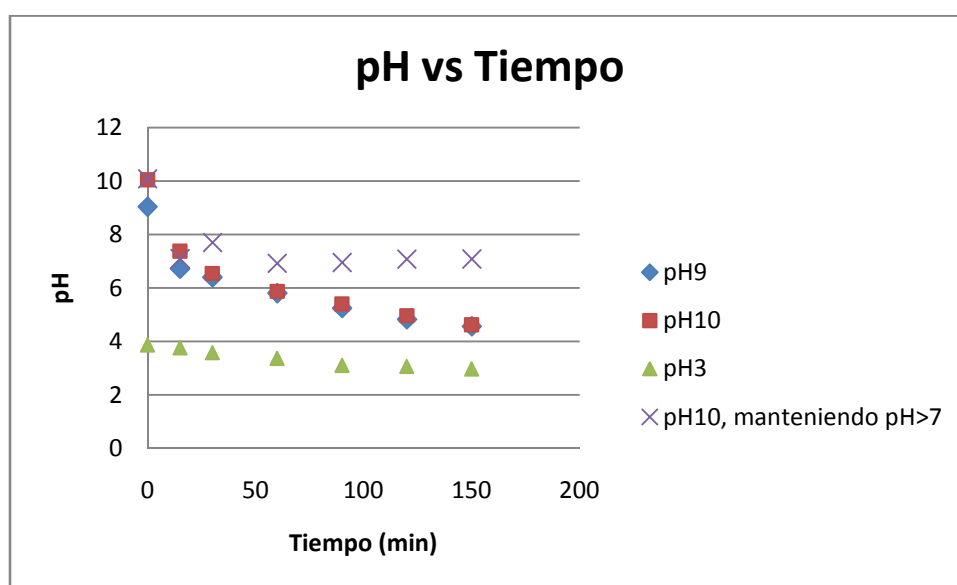


Figura 5. Disminución del pH con el tiempo de reacción para tratamiento de $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$.

En los apartados siguientes se comentan los resultados obtenidos para los ensayos realizados combinando dichos agentes ($\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, condiciones 13-16 de la Tabla 6) ya que es el proceso que mejores resultados generó tal y como indica la Tabla 8. Las gráficas y tablas, así como comentarios a las mismas, para el resto de condiciones de experimentación pueden ser encontradas en el apartado IV de los Anejos.

5.2.2. Evaluación de los parámetros de control durante el tratamiento para el proceso $O_3/UV/H_2O_2$

5.2.2.1. Color

Como se puede apreciar en la

Tabla 8, la eliminación del color es prácticamente completa para el tiempo de tratamiento empleado.

Se cuantificaron dos tipos de color, el color real y el aparente. El método de medida para cada uno viene explicado en la Tabla 3 y más explícitamente en el apartado III.9 de los Anejos.

El color viene dado por un lado, por restos de pulpa y sólidos en suspensión que colorean el vertido dándole una tonalidad naranja clara/amarilla y por otro lado por unos pigmentos naturales llamados compuestos carotinoides que proporcionan el color típicamente naranja del zumo y de la piel de esta fruta. En productos cítricos, estos carotinoides son una mezcla compleja de más de 110 especies distintas [62]. Son compuestos de cadenas de más de 40 carbonos con múltiples dobles enlaces que se encuentran en forma de cristales o en el interior de proteínas. Como propiedades principales, además de su color característico, presentan baja solubilidad en agua, e inestabilidad química [63]. Además, diversos estudios les confieren propiedades antioxidantes, atrapadores de radicales y bloqueantes del oxígeno atómico por lo que en determinadas cantidades son beneficiosos para la salud [64,65].

Los compuestos carotinoides más importantes en la naranja son, β -caroteno, α -caroteno, anteraxantina, luteína y violaxantina [66,67,68].

El color aparente se mide sin filtrar las muestras. El real, realizando una filtración para eliminar esta turbidez y restos de pulpa, tal y como se explica en el apartado III.9 de los Anejos.

En el apartado IV.5 de los Anejos se pueden ver las estructuras atómicas de los mismos, y una explicación más detallada sobre estos compuestos.

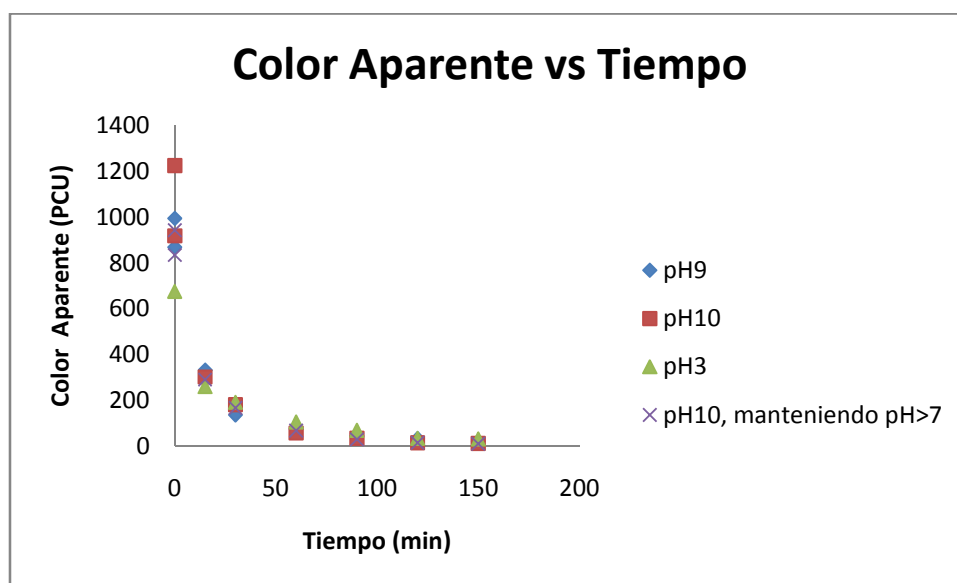


Figura 6. Color aparente vs tiempo. $O_3/UV/H_2O_2$. 150 min. 1017,2mg/L H_2O_2 pH>7

En la Figura 6 se puede observar la reducción del color aparente para el proceso $O_3/UV/H_2O_2$ a diferentes pH. El color disminuye rápidamente en los primeros 20 minutos, para luego seguir reduciéndose más lentamente hasta eliminarse. Cabe destacar como para todos los ensayos, este punto de inflexión sucede a un tiempo muy similar (20 min aprox). Se le atribuye a este fenómeno la degradación rápida de compuestos fácilmente oxidables, con moléculas de cadena largas. A partir de este tiempo se tienen subproductos más difíciles de eliminar.

Se observa además, una subida en el color a tiempo cero para los distintos pH de trabajo excepto para el pH natural del zumo. Esto es debido a la adición de NaOH para elevar el pH hasta el deseado. Los compuestos carotenoides son muy sensibles al pH, pudiendo cambiar el color de los mismos de manera muy radical [64]. Este efecto es todavía más importante cuando se mide el color real. (Figura 7.)

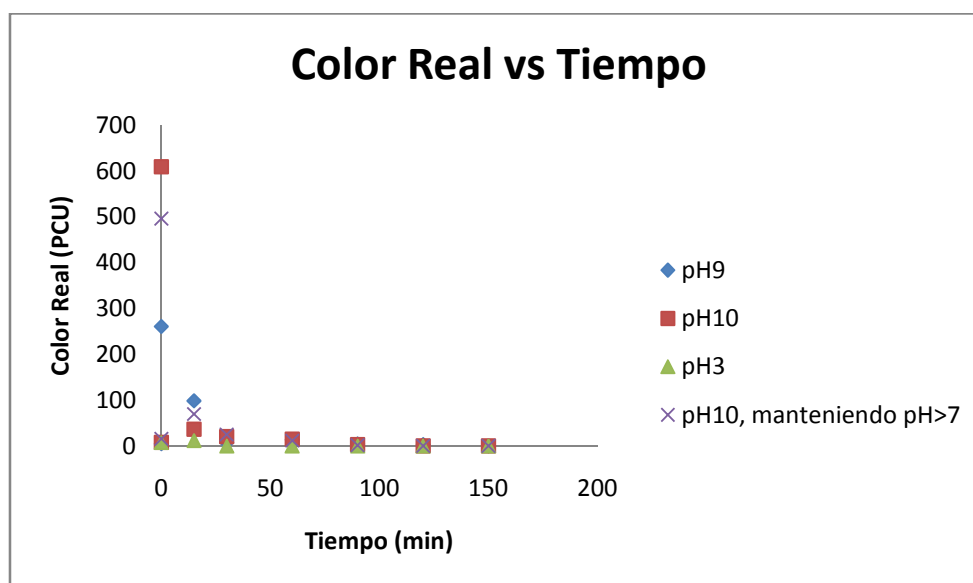


Figura 7. Evolución del Color real con el tiempo. $O_3/UV/H_2O_2$. 150 min. 1017,2 mg/l H_2O_2 pH>7

Cabe destacar, que el tratamiento a pH 3 oxida la materia orgánica mediante las reacciones directas, tal y como se explica en el apartado 3.2.2 y no produciendo radicales por efecto del ozono, como es el caso de los procesos a pH básicos. Sin embargo, hay que contar con la producción de radicales por efecto de la luz ultravioleta y del peróxido de hidrógeno por lo que no se puede hablar de oxidación exclusivamente por acción directa del ozono. Se puede observar una buena reducción de color, obteniendo una eliminación del 100% del color real de la muestra. El ozono ofrece un buen poder de eliminación de olor, color y sabor tal y como sugieren ciertos autores [71].

Como se observa en la Figura 7 el color real se elimina por completo antes de acabar el tiempo de reacción. De nuevo se observa el efecto al aumentar el pH inicial, ya que de nuevo se pueden ver los picos de color antes de empezar la reacción.

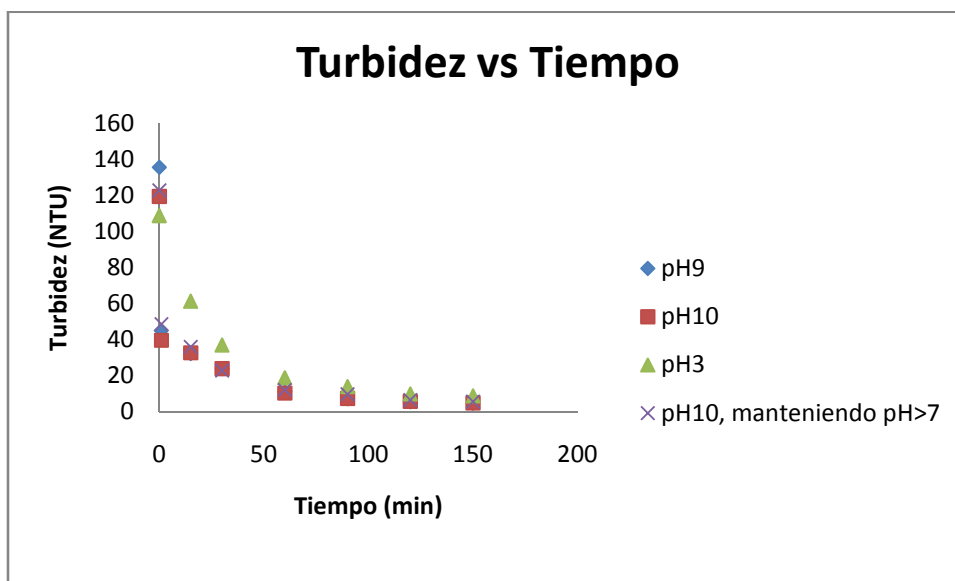
Para comprobar si este efecto asociado al ajuste del pH se debía al compuesto con el que se modificaba el pH, se realizó una prueba con otra base, $Ca(OH)_2$, marca Schlau. En la Tabla 9 se puede ver como el color se ve aumentado de la misma forma que usando NaOH para el mismo fin. Sin embargo, se produce también un aumento más que notable de la turbidez.

Tabla 9. Modificación del color y de la turbidez con la base utilizada

Parámetro	NaOH	Ca(OH) ₂	Muestra Original
pH	10,2	10,3	3,36
Color Aparente (PCU)	1005	1101,7	6867
Color Real (PCU)	653,3	501,7	0
Turbidez (NTU)	52,3	183,6	119

5.2.2.2. Turbidez

En la Figura 8 se observa como se consigue una alta eliminación de turbidez en el tiempo de reacción estimado. Se puede ver como en la Figura 8 se obtienen reducciones rápidas de turbidez, salvo en el caso de pH 3, que pese a obtener una reducción final elevada, necesita más tiempo para conseguirlo ya que a pH ácidos los sólidos orgánicos son menos solubles en el agua y quedan en suspensión dando lugar a una mayor turbidez. Al aumentar el pH para llevar a cabo la ozonización, se produce el efecto contrario, y parte de esos sólidos suspendidos se disuelven disminuyendo la turbidez del vertido.

Figura 8. Evolución de la turbidez con el tiempo. O₃/UV/H₂O₂. 150 min. 1017,2mg/L H₂O₂ pH>7

5.2.2.3. DQO y COT

En la Figura 9 se puede observar la variación de COT en la muestra sintética con el tiempo de reacción para las distintas condiciones de la combinación de agentes $O_3/UV/H_2O_2$.

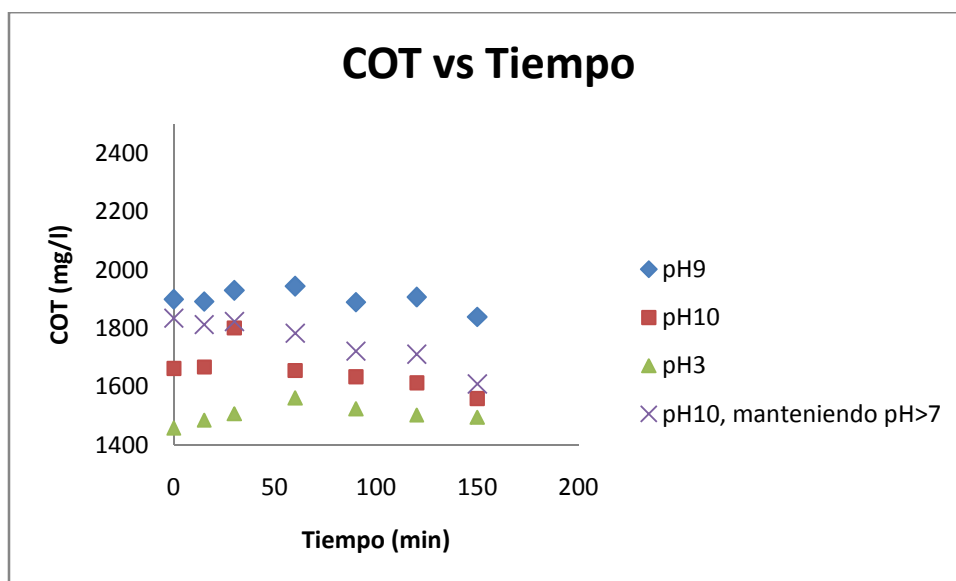


Figura 9. COT vs Tiempo. $O_3/UV/H_2O_2$. 150 min. 1017,2 mg/L H_2O_2 pH>7

En dicha figura, se puede observar que tan apenas existe variación durante el tratamiento. Además, no hay un descenso continuo de los valores de COT si no que aumenta y disminuye, formando picos, incluso por encima del valor inicial de COT. Esto sucede para todos los métodos probados, tal y como se pudo ver en el apartado de Resultados IV en los Anejos para la DQO y TOC.

En la Figura 9 se observa una baja eliminación de COT, de lo cual se deduce que no se ha conseguido llegar a mineralizar la mayoría de la materia orgánica presente. Sólo se han acortado las cadenas de carbono y eliminado ciertos dobles enlaces con lo que el carbono orgánico está en la misma cantidad pero combinado de distinta forma. Precisamente la materia orgánica que ha podido ser degradada parcialmente, es la que confiere el color a la muestra. Estas especies carotinoideas se oxidan dando lugar a multitud de trazas de compuestos orgánicos de bajo peso molecular [52], que son más complicados de oxidar. Además, atendiendo a su habilidad para atrapar radicales libres, estos pigmentos son las primeras sustancias a oxidarse.

Es importante mencionar las diferencias entre el resultado obtenido a pH básico y el obtenido a pH natural del zumo, ácido. Como se observa en la Figura 9 no se consigue ninguna reducción a pH ácido. La oxidación directa del ozono con los compuestos orgánicos no da lugar a una mineralización.

Observando además la variación de carbono inorgánico (CI) medido para esta combinación de agentes ($O_3/UV/H_2O_2$) tal y como se muestra en la Figura 10, se observa que el CI sólo aumenta notablemente para las condiciones donde se obtienen mayores degradaciones parciales de materia orgánica (Exp. 16). Esto muestra que para dichas condiciones se produce una mayor mineralización de los compuestos orgánicos, lo cual se traduce en un aumento del CI.

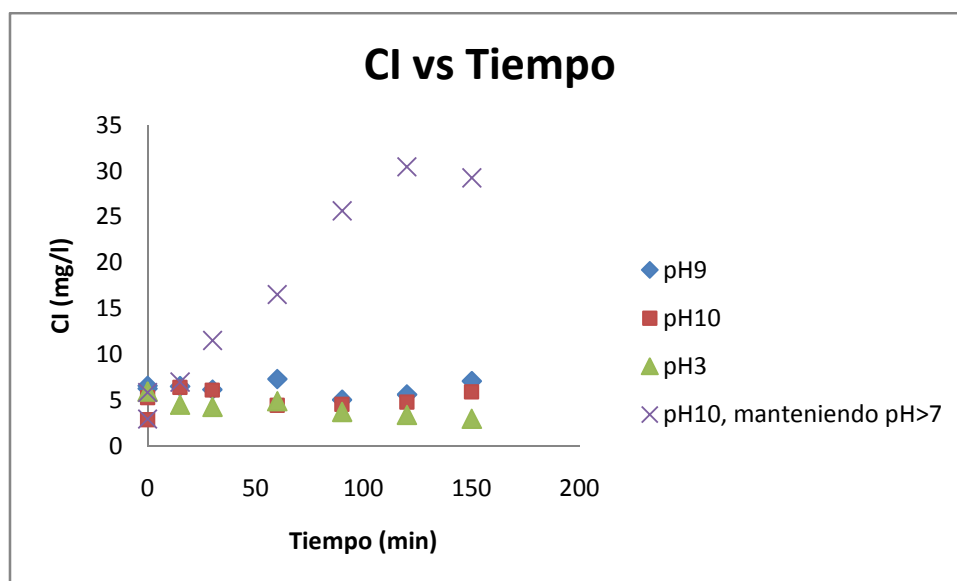


Figura 10. Carbono Inorgánico vs tiempo. $O_3/UV/H_2O_2$. 150 min. 1017,2 mg/L H_2O_2 pH>7

Un factor a tener en cuenta para el bajo rendimiento obtenido en comparación a la bibliografía es el montaje experimental. En la mayoría de los artículos consultados, el reactor del equipo ozonizador es vertical. Sin embargo, el reactor disponible en el laboratorio es esférico. Estas diferencias geométricas tienen su efecto en la superficie de contacto para la transferencia de masa del O_3 gas a la disolución. El reactor esférico tiene menos superficie de contacto y por consiguiente, el rendimiento debería ser peor.

Como conclusión a este apartado, las condiciones encontradas óptimas para el tratamiento de vertidos de la industria citrícola son la combinación de los tres agentes, $O_3/UV/H_2O_2$ con un volumen de 1017,2 mg/L de H_2O_2 partiendo de un pH inicial 10 y manteniéndolo a lo largo del periodo de reacción por encima de 7.

5.2.3. Comparación de resultados con los obtenidos por el proceso Fenton.

A continuación se muestra una comparativa de los resultados obtenidos para el tratamiento de vertidos de la industria del zumo de naranja con características idénticas mediante el uso de Fenton.

Estos resultados han sido obtenidos a consecuencia de ensayos realizados en el mismo grupo de investigación. Sin embargo no han sido publicados todavía.

La Tabla 10 compara el resultado obtenido para las mejores condiciones en los 2 POAs estudiados

Tabla 10. Comparación resultados de Fenton y POA basado en ozono.

Proceso	Condiciones de operación	%Eliminación COT
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /UV/H ₂ O ₂ . 150 min. 1017,2 mg/L H ₂ O ₂	10,9
Fenton	510 mg/l Fe ³⁺ . 9562,5 mg/l H ₂ O ₂	61.9

Como se puede observar en la Tabla 10 se consigue una eliminación de materia orgánica muy superior mediante el proceso Fenton. Además, el proceso Fenton tiene un coste económico mucho menor, ya que solo requiere inversión en los reactivos, principalmente peróxido de hidrógeno y catalizador. Para el tratamiento O₃/H₂O₂/UV, hacen falta tanto reactivos como gasto energético para generar el gas oxidante como para producir la luz ultravioleta.

El único inconveniente presente en el tratamiento Fenton, es que no consigue eliminar completamente el color, ya que los iones del hierro colorean la muestra, cosa que no sucede con el tratamiento de ozono.

5.3. Tratamiento de coagulación-floculación

A continuación, en la Tabla 11, se muestran los resultados obtenidos para los ensayos realizados para determinar las condiciones óptimas de aplicación de este proceso al tratamiento de aguas residuales de la industria de producción de zumo de naranja.

Tabla 11. Estudio de las condiciones de operación del proceso coagulación-floculación. pH y concentración del coagulante.

Conc. Coagulante (mg/l)	pH	% COT	% DQO
300	Natural	3,3	4,6
300	6	0,6	7,3
300	8	1,9	6,5
500	Natural	2,3	4,1
500	6	1,9	10,3
500	8	1,8	8,0
700	Natural	4,3	5,0
700	6	1,4	8,3
700	8	1,8	9,0

Según se puede observar, a pH 6 y 8 se obtienen, en general, los mejores rendimientos. Se eligió el pH 8 porque las condiciones para la ozonización exigen pH básicos.

Para la elección del floculante, se utilizó un floculante aniónico y otro catiónico a diferentes concentraciones. Los resultados se encuentran en la Tabla 12.

Tabla 12. Estudio de las condiciones de operación del proceso coagulación-floculación. Concentración y tipo de floculante

Conc Floculante (mg/l)	% COT	% DQO
Catiónico 5	5,1	15,1
Catiónico 20	4,2	7,1
Aniónico 30	15,9	6,1
Aniónico 40	3,0	15,8

Se puede observar como con el floculante catiónico en una concentración de 5 mg/l se obtienen los mejores rendimientos, a un menor coste ya que requiere una menor concentración.

Las condiciones de operación seleccionadas para el proceso combinado de coagulación-Floculación y O_3 /UV/ H_2O_2 quedan resumidas en la Tabla 13.

Tabla 13 Resumen de las condiciones de operación, coagulación-floculación.

Coagulación	Floculación
Tiempo 5 min	Tiempo 15 min
pH 8	pH 8
200 r.p.m	40 r.p.m.
700 mg/l $FeCl_3$ 40%	5 mg/l Catiónico 0,1 mg/l

5.4. Sistema de tratamiento combinado

5.4.1. Combinación coagulación-floculación seguido de ozonización

El objetivo de este sistema de tratamiento es utilizar la coagulación-floculación como pretratamiento en el que se reducen los sólidos en suspensión y parte de la materia orgánica mejorando así el efecto de la luz UV en el proceso de ozonización [46,59].

Con las condiciones establecidas en la Tabla 13, se realiza una etapa de tratamiento convencional, seguida por una aplicando la combinación de agentes de POAs (O_3 / H_2O_2 /UV. 150min reacción. 1017,2 mg/L H_2O_2 . pH> 7). La Tabla 14 muestra los rendimientos obtenidos, así como una caracterización de la muestra tras las diversas etapas.

Tabla 14. Características y rendimientos para el sistema de tratamiento Coagulación-Floculación/ POA

	Muestra original	Muestra tras Coag-Floc	Eliminación Parcial %	Muestra tras POA	Eliminación Parcial %	Eliminación Global %
Color Aparente (PCU)	695,0	4892,5	-	>10000	-	-
Color Real (PCU)	13,0	372,0	-	1416,7	-	-
SST (mg/l)	102,7	10,5	89,7	1680,8	-	-
Turbidez (NTU)	118,7	14,2	88,0	962,5	-	-
DQO (mg/l)	6088,3	5232,7	14,1	4308,8	17,7	29,2
COT (mg/l)	2075,1	1701,7	18,0	1503,5	11,6	27,5
[Fe³⁺]		34,6		14,3	58,7	

En la Tabla 14 se puede ver como hay reducción de COT y de DQO en las distintas etapas. La eliminación de materia orgánica producida durante la ozonización resulta algo mayor a la observada para el tratamiento único mediante POAs, apartado 5.2.2.3. Esto es debido al efecto del hierro que contiene el vertido tras realizar la coagulación-floculación. Con este hierro se genera un efecto sinérgico, similar al que se produce en el proceso Fenton, por el cual el hierro (III) mejora la generación de radicales hidroxilo [58,61, 70] obteniendo un aumento en la degradación de la materia orgánica.

En la Tabla 14 se observa también como se produce un aumento el color tras el proceso completo. No se reduce en ninguna de las etapas. La razón de este aumento es principalmente el aumento en la turbidez que se da en las muestras tras la etapa de ozonización como consecuencia del hierro. El complejo del hierro continúa precipitando incluso días más tarde ya que el pH de la muestra ozonizada permanece cercano a 8 y en estas condiciones dicho complejo tiende a precipitar [69,73]. Sin embargo, al agitar el vertido en el reactor del ozonizador por acción del borboteo del ozono y por la agitación magnética se evita la precipitación del mismo. Al medir los parámetros nada más sacar la muestra del reactor, se observa que la turbidez aumenta. Además, esta turbidez se encontró que aumentaba a su vez, conforme avanzaba la ozonización.

La medida del color, turbidez y SST se llevan a cabo mediante colorimetría por lo que esta turbidez interfiere en la medida de los parámetros. Se realizó una prueba filtrando las muestras (como podría suceder en una etapa de filtros de arena a escala real) por un filtro de 0,45 µm para eliminar la mayor parte del complejo de hierro, obteniéndose los siguientes resultados del color para distintos tiempos de ozonización, reflejados en la Tabla 15.

Tabla 15 Color real tras filtrar las muestras durante la ozonización.

Tiempo (min)	Color Real (PCU)
0	372
30	360
90	326
120	265
150	230,7

Se puede observar como conforme aumenta el tiempo de reacción, disminuye el color real tal y como sucedía en los ensayos de ozonización tanto solo, como en combinación de otros procesos de oxidación avanzada. En la Figura 11 se puede apreciar el efecto contrario. Al aumentar el tiempo de reacción se aumenta la turbidez, que se traduce en un aumento del residuo filtrado, como se puede comprobar por la cantidad y la tonalidad naranja del residuo en el filtro.

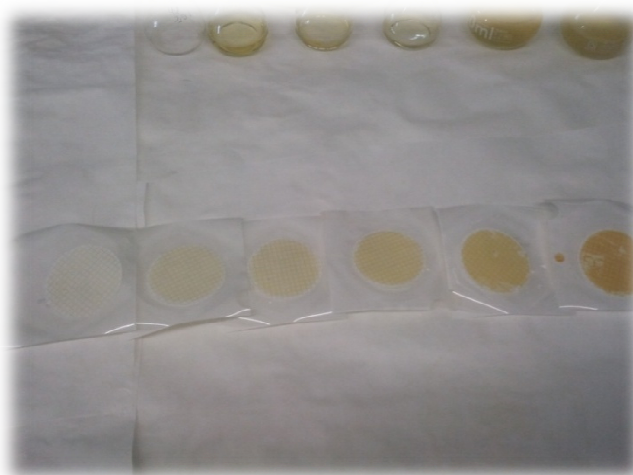


Figura 11 Evolución del residuo de filtrado con el tiempo de reacción. T=0min muestra izq. T=150min muestra dcha.

Se quiso comprobar el efecto del pH en esta precipitación del complejo de hierro. Al acidificar la muestra final, todo el hierro que está en forma acomplejada se disuelve, reduciendo así el color y la turbidez de la muestra tal y como sugiere otros autores [69,73].

A escala real, esta turbidez sería fácilmente eliminada mediante unos filtros de arena, un mayor tiempo de retención en el tanque primario de sedimentación o instalando otro tanque secundario tras el proceso de oxidación avanzada.

A escala de laboratorio, al hacer pasar la muestra tratada por un sistema de filtración, se obtienen las concentraciones finales de los parámetros controlados mostradas en la Tabla 16. Se observan valores próximos a los obtenidos tras la primera etapa de coagulación-floculación, tal y como se puede comprobar comparando estos resultados con los de la Tabla 14.

Tabla 16. Parámetros finales tras filtrado.

Parámetro	Valor tras filtrado
Color Real (PCU)	230,7
SST (mg/l)	17,8
Turbidez (NTU)	31,5
[Fe3+] (mg/l)	6,5

5.4.2. Combinación de ozonización seguida de Coagulación-Floculación.

El objetivo de realizar esta combinación siguiendo el orden de POA primero y coagulación-floculación después es estudiar el comportamiento coagulantes del ozono ya que diversos autores informan de una mejora del proceso de coagulación tras someter a la muestra a una ozonización [69,71,75].

En la Tabla 17 se indican los resultados obtenidos, así como las características de las muestras antes y después de cada proceso.

Tabla 17. Características y rendimientos parciales para POA/Coagulación-Floculación

	Muestra original	Muestra tras POA	Eliminación Parcial %	Muestra tras Coag-Floc	Eliminación Parcial %	Eliminación Global %
Color Aparente (PCU)	790,8	7	99,1	4633,3	-	-
Color Real (PCU)	26	0	100	423,2	-	-
SST (mg/l)	348,3	5,5	98,4	47	-	86,5
Turbidez (NTU)	125,8	3,6	97,1	19,6	-	84,4
DQO (mg/l)	6616,7	5647	14,6	5060,2	10,4	23,5
COT (mg/l)	2165,6	1927	11,0	1732,2	10,1	20,0

Se consigue una reducción tanto en DQO como en COT para ambas etapas. Además, esta reducción de forma global, es mayor que la conseguida para los dos tratamientos por separados por lo que se deduce que hay un efecto sinérgico. Sin embargo, comparando estos rendimientos con los conseguidos mediante el orden de actuación inversa, apartado 5.4.1, se observa que se reduce una mayor cantidad de materia orgánica realizando primero el tratamiento de coagulación-floculación y a continuación la ozonización.

Se puede observar en la Tabla 17 como el color varía en gran medida a lo largo del proceso compuesto por el sistema el POA y la coagulación-floculación. Se reduce en la etapa primera de oxidación radicalaria pero aumenta tras la realización del ensayo de coagulación floculación. Este aumento es debido a la adición del coagulante (FeCl_3), y en consecuencia, al contenido de hierro que se añade. Sin embargo, se produce un oscurecimiento progresivo del

vertido durante la etapa de decantación. Cambia de naranja oscuro a marrón también oscuro. En la Figura 12 se puede ver la comparación de color con el proceso de coagulación/floculación. Esto es debido a la formación de un complejo por parte del hierro, con un compuesto intermedio de la oxidación resultando en el cambio visual de color. En la Figura 12 se puede observar el color final del vertido.

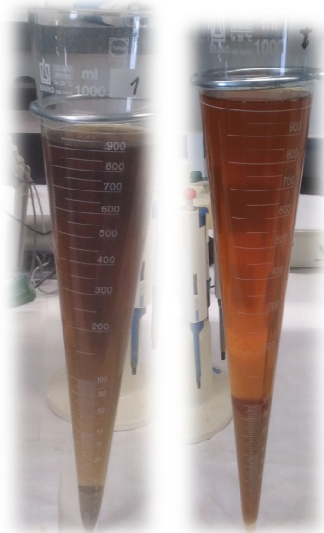


Figura 12. Comparación de color de la decantación del vertido según orden de procedimiento. Dcha: Coagulación-Floculación/ O_3 . Izq: O_3 /Coagulación-Floculación.

Los SST y turbidez tienen un plantenamiento similar, prácticamente son eliminados completamente en la primera etapa de ozonización. Posteriormente aumentan debido al coagulante y al $Ca(OH)_2$ usado para elevar el pH de trabajo. Al eliminar casi por completo estos sólidos en suspensión mediante la ozonización, los flóculos formados son casi completamente precipitados de este hidróxido de calcio que tardan mucho en sedimentar. Son muy inestables y se rompen con facilidad.

A modo de conclusión, se obtienen mayores degradaciones de materia orgánica mediante el sistema CFD/POA. Sin embargo este proceso consigue una menor eliminación de color y turbidez. Como esto último se puede solucionar incluyendo una etapa de filtrado o una decantación posterior se concluye que es mejor orden realizar la coagulación-floculación como pretratamiento del proceso $O_3/H_2O_2/UV$.

6. ANÁLISIS ECONÓMICO DE LOS TRATAMIENTOS ESTUDIADOS.

Para estimar los costes de los tratamientos basados en ozono, se consideran los costes relativos a los agentes empleados y los costes del consumo de electricidad requerida por el ozonizador. Los agentes implicados son el ozono, el peróxido de hidrógeno y el hidróxido de sodio. Además hay que tener en cuenta el gasto energético de la lámpara de ultravioleta. En la Tabla 18 se indica el precio de cada agente utilizado en los POAs.

Tabla 18. Precio de cada agente para cada método

Agente	Precio	Fuente/Empresa
O ₃	Coste aporte oxígeno: 0,025 €/kg O ₂	[21]
	Coste electricidad1: 0,153 €/KWh ¹	
NaOH 1N	0.17 €/Kg	FCM Foret, Zaragoza
UV	Consumo lámpara UV: 0.0425 KWh	[73]
	Coste electricidad1: 0,153 €/KWh	
H ₂ O ₂ (30%)	0,21€/Kg	FCM Foret, Zaragoza

I. Tarifa para 2012 del Ministerio de Industria, Energía y Turismo en régimen normal.

Se considera que el ozonizador consume 12 Wh/g ozono producido, cuando se alimenta con oxígeno puro.

Para realizar un análisis de costes estimativo, se consideró solamente el coste de la electricidad para la lámpara UV (17 W de potencia) y el coste de los reactivos empleados que en este caso es peróxido de hidrógeno e hidrógeno de sodio. Para el cálculo del coste de la electricidad se multiplica la potencia de la lámpara por el tiempo de aplicación del tratamiento, 150 minutos. Los cálculos se pueden encontrar en el apartado V de los Anejos y en la Tabla 19.

Tabla 19. Coste de cada agente aplicado a las muestras sintéticas.

Agente	Fórmula	Coste(€/m ³)
O ₃	Coste oxígeno (Coste · Dosis oxígeno · Densidad) + Coste electricidad	9,33
H ₂ O ₂	Dosis · Riqueza · Coste	47,6
NaOH	Dosis · Riqueza · Coste	62,3
Luz Ultravioleta	Consumo de lámpara · coste electricidad	37,1

Sin embargo, el coste del tratamiento con luz UV no es representativo de un proceso a escala industrial. Esta calculado en base a una lámpara de laboratorio. Para aplicar luz UV a nivel real hay que realizar otras consideraciones como el número de lámparas requeridas, la potencia de las mismas, el tiempo de exposición, forma y tamaño del reactor. Tomando como valores los proporcionados por la EPA y suponiendo que la lámpara tiene una potencia de 97 W, casi 10 veces superior a la utilizada en la experimentación, el coste es:

- Coste=37,1 €/m³

Así pues, el coste de cada tratamiento será la suma por componentes tal y como se muestra en la Tabla 20. Para calcular el coste de NaOH se eligió el caso para el que más cantidad de este compuesto se utilizaba.

Tabla 20. Costes para cada tratamiento de ozonización

Tratamiento	Coste (€/m ³)				
	Ozono	NaOH	UV	H ₂ O ₂	TOTAL
Ozono	9,33	62,3	-	-	71,64
Ozono/H ₂ O ₂	9,33	62,3	-	47,6	119,44
Ozono/UV	9,33	62,3	37,1	-	108,74
Ozono/H ₂ O ₂ /UV	9,33	62,3	371	47,6	156,33

Como se puede observar, es una metodología cara. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, no es aconsejable su uso para este tipo de vertidos. El coste principal está asociado al uso del NaOH y al H₂O₂. Por lo tanto este tipo de vertidos deberían ser tratados con tecnologías en las que el pH ácido sea el adecuado para su aplicación, como es el caso por ejemplo del caso Fenton.

A continuación se muestran los costes del tratamiento llevado a cabo por coagulación-floculación. A continuación, en la Tabla 21, se muestra el coste desglosado y el total.

Tabla 21. Costes del proceso de Coagulación-Floculación

Tratamiento	Concentración (Kg/m ³)	Precio	Coste (€/m ³)
Coagulante (FeCl ₃)	2.52	110€/Ton [72]	0,277
Floculante	1	1,56 €/kg [74]	0,008
Ca(OH) ₂	50	0.15 €/kg [72]	0,225
Coste total			0,51€/m³

Se observa como el precio para este proceso es mucho más bajo comparado con el coste del tratamiento mediante POAs basados en el ozono.

7. CONCLUSIONES

Del estudio del uso de los distintos procesos de oxidación avanzada basados en el ozono para el tratamiento de efluentes de la industria del zumo de naranja se concluye:

- El proceso de $O_3/H_2O_2/UV$ a pH básico es el que mejores resultados obtiene alcanzando una reducción de los parámetros indicadores de materia orgánica, DQO y COT 15% y 11%, respectivamente. Las condiciones con las que se han obtenido mayores eliminaciones en general son manteniendo el pH por encima de 7 mediante la adición de NaOH y adicionando una concentración de 1017,2 mg/l de peróxido de hidrógeno. Tras el tratamiento, no se consigue mineralizar la muestra por lo que no se consigue reducir el Carbono Orgánico Total.
- Se generan compuestos orgánicos de cadena más corta que acidifican la muestra, como muestra la evolución del pH.
- La adición de peróxido de hidrógeno tiene un efecto positivo en la generación de ROS sobre el tratamiento de ozono simple. La adición escalonada de peróxido de hidrogeno al reactor mientras se realiza la ozonización mejora el rendimiento.
- Para las diferentes condiciones de ozonización estudiadas se obtiene una gran reducción de color y de turbidez, rendimientos próximos a 100% y 90% respectivamente.
- Se degradan los compuestos carotinoides, que dan color el color naranja a la disolución, antes que cualquier otro compuesto orgánico. Los compuestos carotinoides se oxidan por acción de los radicales, rompiendo sus cadenas y dobles enlaces. Pierden así sus propiedades colorantes, pero sin embargo no continúan oxidándose y hace que nos e mineralice la muestra.
- Comparando los resultados obtenidos mediante la ozonización y los conseguidos usando el proceso Fenton para el mismo tipo de vertido, se observa una mayor reducción de COT con este último método (61%) que usando el ozono. Sin embargo el color se ve más reducido en el tratamiento combinado de ozonización

Para los procesos de coagulación floculación se extraen las conclusiones a continuación expuestas:

- Las condiciones óptimas encontradas para la coagulación-floculación de muestras procedentes de vertidos industriales de la industria del zumo se encuentran a pH 8, utilizando una concentración de 700ppm de $FeCl_3$ como coagulante y 5 ppm de un floculante catiónico.

- La utilización del proceso de coagulación-floculación como etapa previa al proceso de $O_3/H_2O_2/UV$ mejora los resultados para la eliminación de materia orgánica. Mediante este tratamiento compuesto se obtienen rendimientos cercanos al 30% para DQO y COT.
- La presencia de hierro (III), procedente del coagulante, durante la ozonización aumenta la producción de ROS.
- El color y la turbidez aumentan debido a la precipitación del complejo de hierro formado a pH alto. Realizando una filtración posterior se elimina una gran parte del hierro, rebajando notablemente el color y la turbidez.
- Como conclusión final, indicar que no se ve favorable el uso de procesos de oxidación avanzada basados en el ozono para el tratamiento de vertidos procedentes de la industria de la producción de zumo de naranja a escala real. Su coste es elevado debido principalmente al uso de NaOH para aumentar el pH. Se consiguen baja eliminación de materia orgánica. El proceso Fenton obtiene rendimientos mucho mayores a un coste menor.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Jördening HJ, Winter J (2005). **Environmental Biotechnology: concepts and applications**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. ISBN: 3-527-30585-8
- [2] Sierra D (2003).PFC: **Aplicación del tratamiento de coagulación-floculación a las aguas residuales de la industria vinícola: estudio de su influencia en una planta depuradora municipal**. Directora: Judith Sarasa. Universidad de Zaragoza
- [3] De los Santos W, Poznyaka T, Chairezb I, Córdova RI (2009). **Remediation of lignin and its derivatives from pulp and paper industry wastewater by the combination of chemical precipitation and ozonation**. Journal of Hazardous Materials Vol. 169 (Issue 1-3), pp. 428-434
- [4] Kuo WG (1992). **Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent**. Water Research Vol. 26 (Issue 7), pp. 881-886
- [5] Cassano D, Zapata A, Brunetti G, Del Moro G, Dilaconi C, Oller I, Malato S, Mascolo G (2011). **Comparison of several combined/integrated biological-AOPs setups for the treatment of municipal landfill leachate: minimization of operating costs and effluent toxicity**. Chemical Engineering Journal Vol. 172 (Issue 1), pp. 250-257
- [6] Mosteo R, Ormad MP, Muniesa S, Miguel N, Ovelheiro JL (2009). **Evaluation of trihalomethane formation potencial in function of oxidation processes used in the drinking water production process**. Journal of Hazardous Materials Vol. 172 (Issue 2-3), pp. 661-666
- [7] Audenaerta WTM, Callewaerta M, Nopens I, Cromphoutc J, Vanhouckec R, Dumouлина A, Dejansa P, Stijn W.H. Van Hulle (2010). **Full-scale modelling of an ozone reactor for drinking water treatment**. Chemical Engineering Journal Vol. 157 (Issue 2-3), pp. 551-557
- [8] Pintor AMA, Vilar VJP, Boaventura RAR (2011). **Decontamination of cork wastewaters by solar-photo-Fenton process using cork bleaching wastewater as H₂O₂ source**. Solar Energy Vol. 85 (Issue 3), pp. 579-587
- [9] Prieto-Rodríguez L, Oller I, Klamerth N, Agüera N, Rodríguez EM, Malato S (2013). **Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents**. Water Research Vol. 47 (Issue 4), pp. 1521-1528
- [10] Mak FT, Zele SR, Cooper WJ, Kurucz CN, Waite TD, Nickelsen MG (1997). **Kinetic modeling of carbon tetrachloride, chloroform and methylene chloride removal from aqueous solution using the electron beam process**. Water Research Vol. 31 (Issue 2), pp. 219-228
- [11] Wu D, Yang Z, Wang W, Tian G, Xu S, Sims A (2012). **Ozonation as an advanced oxidant in treatment of bamboo industry wastewater**. Chemosphere Vol. 88 (Issue 9), pp.1108-1113

- [12] Ahmadi M, Vahabzadeh F, Bonakdarpour B, Mofarrah E, Mehranian M (2005). **Application of the central composite design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil processing wastewater using Fenton's peroxidation.** Journal of Hazardous Materials Vol. 123 (Issue 1-3), pp.187-195
- [13] Zayas TP, Geissler G, Hernández F (2007). **Chemical oxygen demand reduction in coffee wastewater through chemical flocculation and advanced oxidation processes.** Journal of Environmental Sciences Vol. 19 (Issue 3), pp.300-305
- [14] Banu JR, Anandan S, Kaliappan S, Yeom IT (2008). **Treatment of dairy wastewater using anaerobic and solar photocatalytic methods.** Solar Energy Vol. 82 (Issue 9), pp.812-819
- [15] Arslan-Alaton I, Ayten N, Olmez-Hanci T (2010). **Photo-Fenton-like treatment of the commercially important H-acid: Process optimization by factorial design and effects of photocatalytic treatment on activated sludge inhibition.** Applied Catalysis B: Environmental Vol. 96 (Issue 1-2), pp.208-217
- [16] Agulló-Barceló M, Polo-López MI, Lucena F, Jofre J, Fernández-Ibáñez P (2013). **Solar Advanced Oxidation Processes as disinfection tertiary treatments for real wastewater: implications for water reclamation.** Applied Catalysis B: Environmental In press
- [17] Mosteo R (2006). Tesis: **Caracterización y depuración de efluentes vinícolas mediante procesos biológicos y técnicas de oxidación avanzada.** Director: José Luis Ovelleiro, M^a Peña Ormad. Universidad de Zaragoza
- [18] Ormad MP, Mosteo R, Ibarz C, Ovelleiro JL (2006). **Multivariate approach to Photo-Fenton process applied to degradation of winery wastewaters.** Applied Catalysis B: Environmental Vol. 66 (Issue 1-2), pp.58-63
- [19] Ormad MP (1996). Tesis: **Vertidos de la fabricación de plaguicidas derivados del DDT y triclorobenceno. Caracterización, control y oxidación con ozono.** Director: José Luis Ovelleiro. Universidad de Zaragoza
- [20] Miguel N (2010). Tesis: **Estudio de la eliminación de plaguicidas presentes habitualmente en aguas de la cuenca del Ebro mediante procesos de oxidación avanzada.** Director: M^a Peña Ormad. Universidad de Zaragoza
- [21] Lanao M (2012). Tesis: **Investigación de la inactividad de Clostridium Perfringens y Enterococcus Sp. en aguas mediante procesos de convencionales y avanzados de oxidación** Director: M^a Peña Ormad. Universidad de Zaragoza
- [22] Javier Azcárate. **Líderes de producción de zumo de naranja.** 06-03-2012. <http://www.abc.es/20121106/cultura-toros/abci-lideres-produccion-zumos-naranja-201211061831.html>. Fecha de consulta: 09-01-2013
- [23] Serra P, Tortajada E, Recaj I (1996). **Reflexiones en torno a la citricultura española.** Revista Española de Economía Agraria No. 175

- [24] Canales C (2006). **Guía de las mejores técnicas disponibles en España del sector de los transformados vegetales**. Ministerio de Medio ambiente. ISBN MMA: 84-8320-339
- [25] Petruccioli M, Cardoso J, Federici F (2000). **High-rate aerobic treatment of winery wastewater using bioreactors with free and immobilized activated sludge**. Journal of Bioscience and Bioengineering Vol. 90 (Issue 4), pp.381-386
- [26] Valderrama C, Ribera G, Rovira B, Giménez T, Nomen R, Lluch S, Yuste M, Martínez-Lladó X (2012). **Winery wastewater treatment for water reuse purpose: Conventional activated sludge versus membrane bioreactor (MBR): A comparative case study**. Desalination Vol. 306, pp.1-7
- [27] El-Kamah H, Tawfik A, Mahmoud M, Abdel-Halim H (2010). **Treatment of high strength wastewater from fruit juice industry using integrated anaerobic/aerobic**. Desalination Vol. 253 (Issue 1-3), pp.158-163
- [28] Matošić M, Prstec I, Korajlija H, Mijatović I (2009). **Treatment of beverage production wastewater by membrane bioreactor**. Desalination Vol. 246 (Issue 1-3), pp.285-293
- [29] Yan X, Bilad MR, Gerards R, Vriens L, Piasecka A, Vankelecom IFJ (2012). **Comparison of MBR performance and membrane cleaning in a single-stage activated sludge system and a two-stage anaerobic/aerobic (A/A) system for treating synthetic molasses wastewater**. Journal of Membrane Science Desalination Vol. 394-395, pp.49-56
- [30] Vijayaraghavan K, Ahmad D, Ezani-Bin-Abdul-Aziz M (2007). **Aerobic treatment of palm oil mill effluent**. Journal of Environmental Management, Vol. 82 (Issue 1), pp.24-31
- [31] Lasik M, Nowak J, Krzywonos M, Cibis E (2010). **Impact of batch, repeated-batch (with cell recycle and medium replacement) and continuous processes on the course and efficiency of aerobic thermophilic biodegradation of potato processing wastewater**. Bioresource Technology Vol. 101 (Issue 10), pp.3444-3451
- [32] Riaño B, Molinuevo B, García-González MC (2011). **Potential for methane production from anaerobic co-digestion of swine manure with winery wastewater**. Bioresource Technology Vol. 102 (Issue 5), pp.4131-4136
- [33] Fang C, Boe K, Angelidaki I (2011). **Biogas production from potato-juice, a by-product from potato-starch processing, in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) and expanded granular sludge bed (EGSB) reactors**. Bioresource Technology Vol. 102 (Issue 10), pp.5734-5741
- [34] Romano RT, Zhang R (2008). **Co-digestion of onion juice and wastewater sludge using an anaerobic mixed biofilm reactor**. Bioresource Technology Vol. 99 (Issue 3), pp.631-637
- [35] Bouallagui H, Touhami Y, Ben-Cheikh R, Hamdi M (2005). **Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes**. Process Biochemistry Vol. 40 (Issue 3-4), pp.989-995

- [36] Gohil A, Nakhla G (2006). **Treatment of tomato processing wastewater by an upflow anaerobic sludge blanket–anoxic–aerobic system**. *Bioresource Technology* Vol. 97 (Issue 16), pp.2141-2152
- [37] Bouallagui H, Haouari O, Touhami Y, Ben-Cheikh R, Marouani L, Hamdi M (2004). **Effect of temperature on the performance of an anaerobic tubular reactor treating fruit and vegetable waste**. *Process Biochemistry* Vol. 39 (Issue 12), pp.2143-2148
- [38] Aguilar MI, Sáiez J, Lloréns M, Soler A, Ortuño JF (2002). **Tratamientos físico-químico de aguas residuales: coagulación-Floculación** (1ª edición). Universidad de Murcia, Servicio de publicaciones. ISBN: 84-8371-308-X.
- [39] Braz R, Pirra A, Lucas MS, Peres JA (2010). **Combination of long term aerated storage and chemical coagulation/flocculation to winery wastewater treatment**. *Desalination* Vol. 263 (Issue 1-3), pp.226-232
- [40] Tezcan-Un U, Savas A, Bakir U (2009). **Electrocoagulation of vegetable oil refinery wastewater using aluminum electrodes**. *Journal of Environmental Management* Vol. 90 (Issue 1), pp.428-433
- [41] Liang Z, Wang Y, Zhou Y, Liu H (2009). **Coagulation removal of melanoidins from biologically treated molasses wastewater using ferric chloride**. *Chemical Engineering Journal* Vol. 152 (Issue 1), pp.88-94
- [42] Amuda OS, Amoo IA (2007). **Coagulation/flocculation process and sludge conditioning in beverage industrial wastewater treatment**. *Journal of Hazardous Materials* Vol. 141 (Issue 3), pp.778-783
- [43] Glaze W, Kang JW, Chapin DH (1987). **The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation**. *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association* Vol. 9 (Issue 4), pp. 335-352
- [44] Hoigné J, Bader H (1983). **Rate constant of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-II. Dissociating organic compounds**. *Water Research*, Vol. 17 (Issue 2), pp. 185-194
- [45] Tomiyasu H., Fukutomi H, Gordon G (1985). **Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution**. *Inorganic Chemistry* Vol. 24 (Issue 19), pp. 2962-2966
- [46] Andreozzi R, Caprio V, Insola A, Martota R (1999). **Advanced oxidation processes for water purification and recovery**. *Catalysis Today* Vol. 53 (Issue 1), pp. 51-59
- [47] Lucas MS, Peres JA, Puma GL (2010). **Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O₃, O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics**. *Separation and Purification Technology* Vol. 72 (Issue 3), pp. 235-241

- [48] Coca M, Peña M, González G (2007). **Kinetic study of ozonation of molasses fermentation wastewater**. Journal of Hazardous Materials Vol. 149 (Issue 2), pp. 364-370
- [49] Lucas MS, Peres JA, Lan BY, Puma GL (2009). **Ozonation kinetics of winery wastewater in a pilot-scale bubble column reactor**. Water Research Vol. 43 (Issue 6), pp. 1523-1532
- [50] Cullena PJ, Tiwari BK, O'Donnell CP, Muthukumarappan K (2009). **Modelling approaches to ozone processing of liquid foods**. Trends in Food Science and Technology Vol. 20 (Issue 4), pp. 125-136
- [51] Benitez FJ, Real FJ, Acero JL, García J, Sánchez M (2003). **Kinetics of the ozonation and aerobic biodegradation of wine vinasses in discontinuous and continuous processes**. Journal of Hazardous Materials Vol. 101 (Issue 2), pp. 203-218
- [52] Jesus CM, Da Cunha MC, Paula PA, J Bittencourt J (2011). **A chemical study of b-carotene oxidation by ozone in an organic model system and the identification of the resulting products**. Food Chemistry Vol. 126 (Issue 3), pp. 927-934
- [53] Beltrán FJ, Encinar JM, González JF (1997). **Industrial wastewater advanced oxidation. Part 2. Ozone combined with hydrogen peroxide or UV radiation**. Water Research Vol. 31 (Issue 10), pp. 2415-2428
- [54] Zayas T, Geissler G, Hernández F (2007). **Chemical oxygen demand reduction in coffee wastewater through chemical flocculation and advanced oxidation processes**. Journal of Environmental Sciences Vol. 19 (Issue 3), pp. 300-305
- [55] Lafi WK, Shannak B, Al-Shannag, Al-Anber Z, Al-Hasan M (2009). **Treatment of olive mill wastewater by combined advanced oxidation and biodegradation**. Separation and Purification Technology Vol. 70 (Issue 2), pp. 141-146
- [56] Kestioğlu K, Yonar T, Azbar N (2005). **Feasibility of physico-chemical treatment and Advanced Oxidation Processes (AOPs) as a means of pretreatment of olive mill effluent (OME)**. Process Biochemistry Vol. 40 (Issue 7), pp. 2409-2416
- [57] Durán A, Monteagudo JM, Carnicer A (2011). **Photo-Fenton mineralization of synthetic apple-juice wastewater**. Chemical Engineering Journal Vol. 168 (Issue 1), pp. 102-107
- [58] Agustina TE, Ang HM, Vareek VK (2005). **A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment**. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews Vol. 6 (Issue 4), pp. 264-273
- [59] Rosenfeldt EJ, Linden KG, Canonica S, Von Gunten U (2006). **Comparison of the efficiency of OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$** . Water Research Vol. 40 (Issue 20), pp. 3695-3704
- [60] Guittonneau S, Thibaudeau D, Meallier P (1996). **Free radicals formation induced by the ozonation of humic substances in aqueous medium**. Catalysis Today Vol. 29 (Issue 1-4), pp. 323-327

- [61] Chandrasekara K, Ouk T, Shik I (2009). **Degradation of wastewater from terephthalic acid manufacturing process by ozonation catalyzed with Fe^{2+} , H_2O_2 and UV light: Direct versus indirect ozonation reactions.** Applied Catalysis B: Environmental Vol. 99 (Issue 1-2), pp. 319-328
- [62] Lee HS, Castle WS, Coates GA (2001). **High-performance liquid chromatography for the characterization of carotenoids in the new sweet orange (Earlygold) grown in Florida, USA.** Journal of Chromatography A Vol. 913 (Issue 1-2), pp. 371-377
- [63] Corte's C, Esteve MJ, Rodrigo D, Torregrosa F, Frígola A (2006). **Changes of colour and carotenoids contents during high intensity pulsed electric field treatment in orange juices.** Food and Chemical Toxicology Vol. 44 (Issue 11), pp. 1932-1939
- [64] Qian C, Decker EA, Xiao H, McClements DJ (2012). **Physical and chemical stability of β -carotene-enriched nanoemulsions: Influence of pH, ionic strength, temperature and emulsifier type.** Food Chemistry Vol. 132 (Issue 3), pp. 1221-1229
- [65] Abdel-Aal ESM, Akhtar MH (2006). **Recent advances in the analyses of arotenoids and their role in human health.** Current Pharmaceutical Analysis Vol. 2 (Issue 2), pp. 195-204
- [66] Meléndez-Martínez AJ, Vicario IM, Heredia FJ (2007). **Review: Analysis of carotenoids in orange juice.** Journal of Food Composition and Analysis Vol. 20 (Issue 7), pp. 638-649
- [67] Sass-Kiss A, Kiss J, Milotay P, Kerek MM, Toth-Markus M (2005). **Differences in anthocyanin and carotenoid content of fruits and vegetables.** Food Research International Vol. 38 (Issue 8-9), pp. 1023-1029
- [68] Meléndez-Martínez AJ, Britton G, Vicario IM, Heredia FJ (2008). **The complex carotenoid pattern of orange juices from concentrate.** Food Chemistry Vol. 109 (Issue 3), pp. 546-553
- [69] Sanchez F (2007). Tesis: **Tratamiento combinados físico-químicos y de oxidación para la industria corchera.** Director: Jesús Beltrán de Heredia, Teresa González. Universidad de Extremadura
- [70] Martínez EC, López GD (2001). **Tratamiento químico de contaminantes orgánicos. El proceso Fenton.** Ingeniería Química, pp. 149-153
- [71] US EPA (1980). **Ozone for industrial water and wastewater treatment. A literature review,** EPA 600/2-80-060. Environmental Research Laboratory, Unites States Environmental Protection Agency, Oklahoma, United States
- [72] Morales M (2010). Proyecto Fin de Carrera: **Aplicación de procesos de coagulación floculación en la regeneración de aguas depuradas.** Director: M^a Peña Ormad. Universidad de Zaragoza.

- [73] Pedro T (2010). **Estudio de la degradación de sustancias peligrosas presentes en aguas de salida de EDAR mediante tratamientos basados en luz UV**. Director: Judith Sarasa. Universidad de Zaragoza
- [74] Zhengzhou Jing Lian Water Purification Materials Co. Ltd. Catálogo en línea. <http://www.zzjljs.com.cn>. Fecha de consulta: 10-02-2013.
- [75] **Material didáctico** del Máster Universitario en Iniciación a la Investigación en Ingeniería Química y del Medio Ambiente (2012). Universidad de Zaragoza
- [76] Clesceri L S Eaton A D Rice E W Greenberg A E (2005). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21 Edition. APHA, AWWA, WEF. ISBN0875530478.
- [77] United States Department of Agriculture Foreign Agricultural Service (2012). **Citrus: World Markets and Trade 2012**, Reed Blauer Vol. 202, pp. 720-898.
- [78] Roque A. Hours, María M.Ferreyra, María del C. Schvab, Liliana M. Gerard (2005). **Caracterización fisicoquímica y microbiológica de jugos de naranja destinados a vinificación**. Ciencias Exactas y Naturales - Ingenierías y Tecnologías, Vol. 31, pp. 219-239

Leyes consultadas:

Directiva 91/271/CEE del Consejo de de 21 de mayo de 1991. Sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas.

ANEJOS

ANEJOS

I. Zumo de naranja

I.1. Situación del zumo

Al igual que en la UE, el sector agroalimentario es el más importante dentro del conjunto de la industria española, tal y como se destaca en el estudio realizado sobre la industria alimentaria a partir de la encuesta de empresas del Instituto Nacional de Estadística (INE) de 2001.

El sector agroalimentario español está constituido por un conjunto heterogéneo de actividades industriales. La industria cárnica es el subsector mayoritario con un 21 % del total de la producción; el de bebidas alcohólicas contribuye con un 13 % y la industria láctea con un 10.5 %. El **subsector de frutas y hortalizas** contribuye con un 7 % de la producción total de la industria agroalimentaria (IAA) [1].

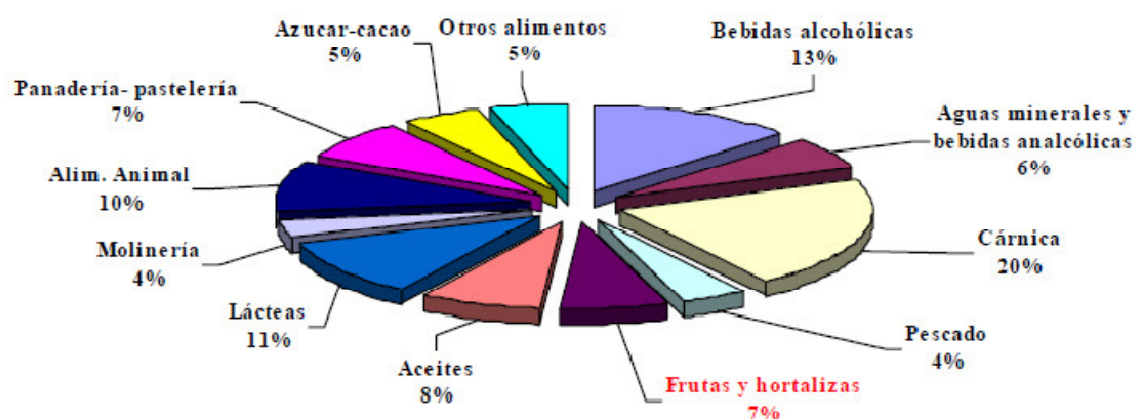


Figura I. 1. Distribución de la producción de la IAA por sectores

En relación a las materias primas utilizadas para la elaboración de los zumos, cabe destacar que casi el **90 %** se corresponde con el **melocotón, la piña y la naranja**. Manzana, tomate, pera y otras frutas y hortalizas son los productos restantes con los que se elaboran zumos tal y como se observa en la Figura I.2.

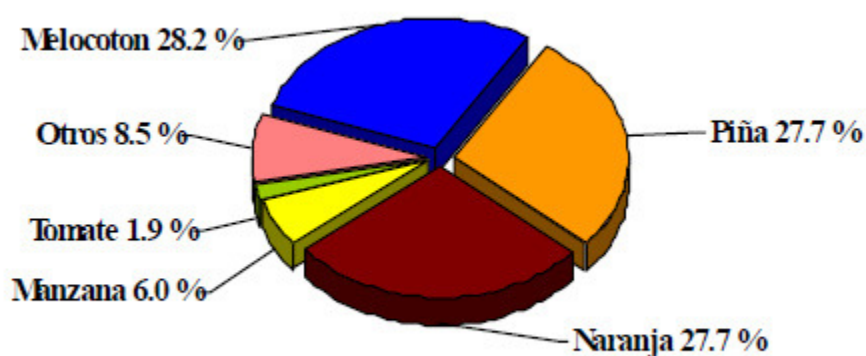


Figura I. 2. Producción de zumo en función del producto

I.1.1. Zumo de naranja 2011/2012

En la Figura I. 3 se aprecia el descenso del consumo de zumo de naranja, originado principalmente por la crisis económica [77].

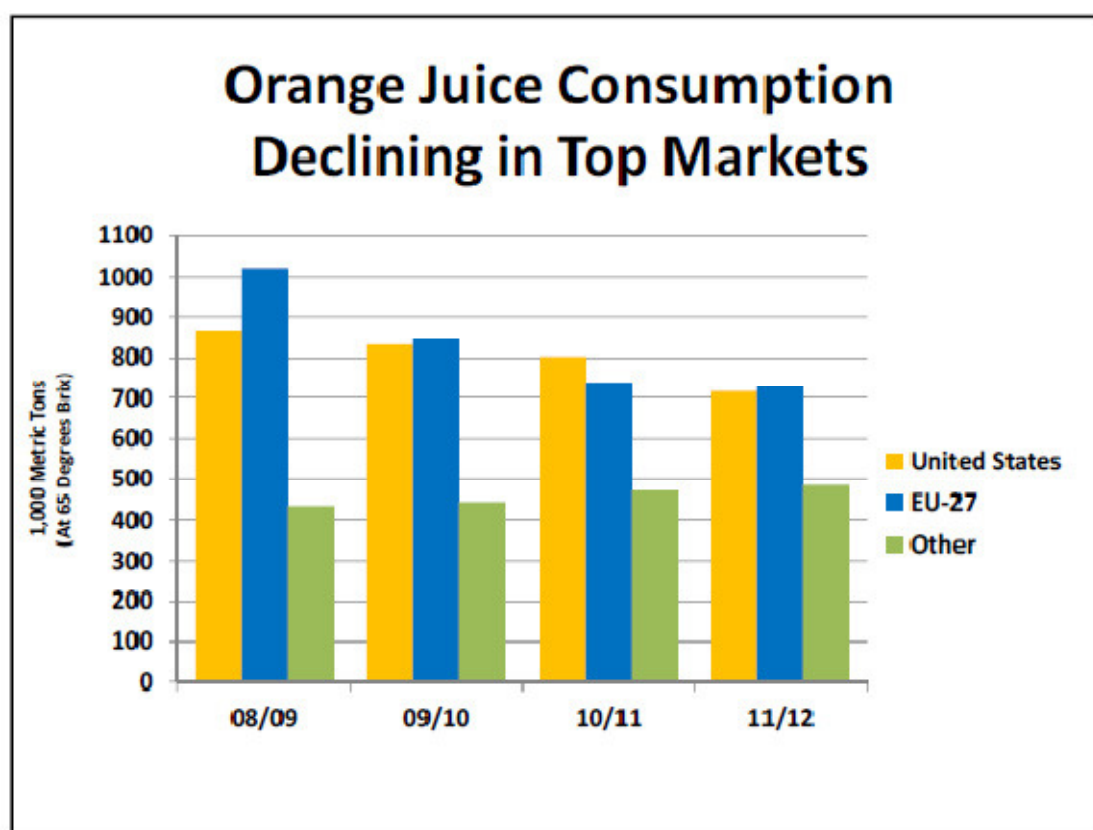


Figura I. 3. Variación del consumo de zumo de naranja [77].

La producción se ha reducido casi en un 12% en Europa. Debido a esta reducción, las exportaciones tuvieron una caída de 280000 toneladas de zumo, mientras que las

importaciones, principalmente de Sudafrica, Egipto y Marruecos, se estiman que alcanzaron las 900000 toneladas. El consumo se estima que se redujo en un 12% debido a la crisis económica que particularmente se ceba con los mayores países productores de naranja.

En la Tabla I. 1 se muestra la evolución de las producciones, exportaciones e importaciones del zumo de naranja de los principales grupos consumidores del mundo.

	2007/08	2008/09	2009/10	2010/11	Jan 2011/12	Jul 2011/12
Production						
Brazil	1,315	1,273	1,095	1,475	1,245	1,260
United States	830	761	603	660	677	687
EU-27	165	99	94	94	100	98
Mexico	102	105	88	116	70	70
China	18	14	16	14	25	25
Other	56	74	59	64	60	61
Total	2,486	2,326	1,954	2,423	2,176	2,202
Imports						
EU-27	855	963	796	694	700	680
United States	292	228	236	191	200	185
Canada	138	111	106	103	105	105
China	51	43	60	77	80	80
Japan	69	75	64	87	75	75
Other	156	129	137	147	148	148
Total	1,560	1,549	1,399	1,298	1,308	1,273
Exports						
Brazil	1,275	1,283	1,173	1,210	1,245	1,230
United States	98	90	106	154	125	110
Mexico	96	99	82	110	64	64
EU-27	44	40	45	49	50	50
South Africa	12	17	18	18	18	18
Other	28	29	26	30	29	32
Total	1,553	1,558	1,449	1,572	1,531	1,504
Domestic Consumption						
EU-27	970	1,022	845	738	750	728
United States	829	865	832	804	751	716
Canada	134	108	105	99	103	100
China	63	60	61	75	90	90
Japan	76	73	74	75	76	76
Other	221	193	205	222	217	219
Total	2,294	2,321	2,121	2,014	1,987	1,929
Ending Stocks						
United States	465	498	400	292	293	339
Brazil	172	128	15	240	163	228
China	12	4	15	25	34	34
EU-27	15	15	15	15	15	15
Japan	10	12	2	14	13	13
Other	7	19	13	8	6	8
Total	681	676	460	595	524	637

Tabla I. 1. Producción, importación y exportación. Años 2007-2012 [77]

I.2. Características y tipos de naranjas.

La naranja es un producto de temporada. Sin embargo, debido a la multitud de variantes, es posible tener naranja fresca prácticamente todo el año. En la Figura I. 4 se muestra la variación del tipo de naranja producido a lo largo del año.

Mes	Mar.	Abr.	May.	Jun.	Jul.	Ago.	Sept.	Oct.	Nov.	Dic.
Variedad										
Navelina										
New Hall										
Salustiana										
W. Navel										
Valencia										

Figura I. 4. Diagrama de producción de naranjas [78]

Existen numerosas variedades de naranjas con particularidades en su sabor, jugosidad, tamaño, condiciones de cultivo, etc. La naranja es una fruta de mesa, aunque también existen las de zumo.

Hay dos especies de naranjas principales, cada una con sus variedades que se diferencian entre sí por el sabor: las **naranjas dulces** son las naranjas de mesa, y las **naranjas amargas** son más ácidas y amargas, no se suelen consumir en crudo y se reservan para la elaboración de mermeladas y de aceites esenciales.

Hay 4 grandes grupos de naranjas dulces:

Grupo de naranjas Navel: las variedades de naranjas pertenecientes a este grupo se han adaptado a climas subtropicales y tienen en común que son frutos de gran tamaño, con un ombligo en la zona opuesta al pedúnculo, fáciles de pelar y sin pepitas. Como frutas frescas son de calidad, no son adecuadas para hacer zumos, por su sabor amargo, aparte de que proporcionan menor cantidad de jugo que otras variedades. El sabor amargo solo lo apreciamos cuando exprimimos naranjas, ya que al hacerlo se desprende la limonina, compuesto responsable de ese amargor tan característico.

-Naranja Navel: la corteza de estas naranjas son de color rojo vivo. La encontramos desde la primera quincena de noviembre y se mantiene hasta los últimos días de abril.

-Naranja Navelate: las naranjas Navelate son jugosas y muy dulces. Se pueden consumir desde finales de febrero hasta finales de mayo.

-Naranja Navelina: esta variedad es muy productiva y su sabor es muy dulce. Las naranjas Navelinas son ideales para tomar de postre. Se recogen durante los primeros días de octubre hasta mediados de febrero.

-Naranja Newhall: esta variedad se suele confundir con la Naranja Navelina, por qué sus características son prácticamente idénticas, pero su índice de madurez es más precoz.

-Naranja Washington o Naranja Bahía: esta variedad de naranja tiene una fuerte implantación en España, de buena coloración y excelente calidad. Suele ser consumida desde principios de febrero hasta mediados de abril.

Grupo de naranjas blancas: el grupo de naranjas blancas tienen una forma esférica achatada, de un tamaño medio a grande y sin ombligo. Estas naranjas tienen colores que van desde el amarillo, pasando al naranja y hasta naranja intenso. Algunas variedades tienen numerosas semillas interesantes para producir zumo.

-Naranja Ambersweet: la piel de esta variedad es firme y gruesa pero es fácil de pelar. Su pulpa es de un sabor parecido al de la mandarina Clementina.

-Naranja Hamlin: la naranja Hamlin es una variedad muy resistente al frío. Estas naranjas son muy pequeñas y muy difíciles de pelar, aún así son ricas en zumo, con un sabor dulce y algo insípido.

-Naranja salustiana: esta variedad de naranja tiene la corteza un poco rugosa y espesa. Las naranjas salustianas apenas contienen semillas y tienen un alto contenido de jugo dulce y sabroso, cosa que es ideal para consumirla en zumo. La recolección se hace a partir de diciembre y se prolonga hasta abril.

-Naranja Valencia Late: esta variedad es la más importante en el mundo entero. Esta naranja es un poco alargada, con corteza fina y consistente, la pulpa tiene muy buen color y elevado contenido en zumo. El sabor de las naranjas Valencia Late es muy ácido, y no contiene semillas. Su madurez es tardía, entre abril y julio.

Grupo de naranja sangre (sanguina o sanguigna): Las naranjas del Grupo Sangre son muy similares a las del grupo de las naranjas blancas, aunque se diferencian en que sintetizan pigmentos rojos en la pulpa y a veces en la piel. Este proceso solamente se produce si están sometidas a bajas temperaturas nocturnas, y las naranjas no adquieren la tonalidad rojiza hasta otoño o invierno, el zumo adquiere un sabor especial parecido al de las cerezas o las frambuesas. El grupo de naranjas sanguinas solamente se cultivan en la región mediterránea.

-Naranja Doble fina: ha sido la naranja de sangre más importante y la más antigua de España. Las naranjas tienen nula o intensa pigmentación en la cáscara como en la pulpa. Es una variedad de poco zumo pero con un característico sabor.

-Naranja Maltaise: esta variedad de naranja es de gran calidad. Estas naranjas tienen un color externo naranja o algo rojizo, su pulpa poco coloreada. Estas naranjas tienen un sabor dulce con un pequeño toque ácido, no contienen semillas. La naranja maltaise tiene alto contenido en zumo.

-Naranja sanguinelli: es una variedad española muy cultivada antiguamente. Estas naranjas son de corteza brillante y pigmentada, su pulpa tiene vetas rojas con un alto contenido en zumo, también rojizo, muy dulce y un poco ácido. Se recolecta desde mediados de enero hasta principios de marzo.

II. Métodos de tratamiento estudiados

II.1. Procesos de oxidación avanzada basados en el ozono

II.1.1. Ozono

II.1.1.1. Propiedades

El ozono es un elemento muy conocido por la protección que proporciona a los seres vivos frente a la radiación ultravioleta del sol. Su primera aplicación técnica se debe al francés De Meriteus en 1886. Desde 1906 se desinfecta mediante ozono el agua del río Vesubio, en Niza. En el siglo XX se extiende su uso no sólo a tratamientos de potabilización de aguas, sino también a tratamientos de aguas regeneradas, desinfección de equipos e instalaciones y aplicaciones en el sector farmacéutico, alimentario y hospitalario.

El ozono es un gas de tonalidad azul muy inestable que se descompone rápidamente produciendo oxígeno y que presenta un olor característico. Es un desinfectante muy eficiente y un potente oxidante. Actúa sobre todo tipo de bacterias, virus y protozoos y se estima que su eficacia de inactivación microbiana es alrededor de 3.000 veces superior a la del cloro. Su potencial de oxidación es 2,07 V y es diez veces más soluble en agua que el oxígeno.

Se genera “in situ” mediante un equipo denominado ozonizador a partir de aire u oxígeno, introduciéndose en el agua a través de difusores porosos, hidroinyectores o torres de contacto.

El ozono, además de ser un potente agente desinfectante, se utiliza en el tratamiento de las aguas con otros propósitos [21]:

- Controlar los compuestos responsables del sabor, color y olor.
- Oxidar el hierro, manganeso, sulfuros, fenoles.
- Mejorar el proceso de clarificación del agua y eliminar la turbidez.
- Prevenir el asentamiento de larvas de organismos acuáticos generadores de biofouling, como el mejillón cebra y la almeja asiática.

Entre sus principales ventajas sobre otros desinfectantes destaca la no generación de subproductos organohalogenados cancerígenos al reaccionar con la materia orgánica del agua, salvo si ésta contiene bromuros, formándose entonces compuestos organobromados y bromatos también peligrosos para la salud humana. Requiere tiempos de contacto muy cortos para conseguir una buena desinfección y su actividad no se ve influenciada por el pH.

Entre los inconvenientes, el ozono sólo va a poder ser usado como desinfectante primario en las etapas de preoxidación y oxidación intermedia ya que no tiene poder residual.

En la se pueden observar las propiedades físico-químicas del ozono.

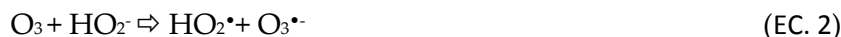
TEMPERATURA DE FUSIÓN	-192,5°C
Temperatura de ebullición	-111,9°C
Temperatura crítica	-12,1°C
Presión crítica	54,6 atm
Volumen crítico	111 mL/mol
Densidad absoluta en estado gaseoso	2,144 g/L
Densidad relativa en estado gaseoso	1,658 g/L
Calor de formación a 25°C	34,15 Kcal/mol
Energía libre de formación a 25°C	38,89 Kcal/mol

Tabla II. 1. Propiedades físico-químicas del ozono

II.1.2. Generación de especies reactivas de oxígeno (ROS)

II.1.2.1. Ecuaciones de formación de radicales hidroxilo mediante ozono

- Etapas de iniciación:



Los iniciadores son compuestos capaces de inducir la formación del ión radical superóxido (O_2^\bullet) a partir de una molécula de ozono. Estos compuestos pueden ser inorgánicos como iones hidroxilo (OH^-), radicales hidropéroxido (HO_2^\bullet) y algunos cationes, o bien orgánicos como el ácido glioxálico, ácido fórmico o sustancias húmicas [21].

- Etapas de propagación:



Los propagadores de las reacciones en cadena por radicales son todas las moléculas orgánicas e inorgánicas capaces de regenerar el ión radical superóxido (O_2^\bullet) a partir de un radical hidroxilo (OH^\bullet). En esta fase los radicales OH^\bullet se forman y son consumidos por la molécula de ozono. Los promotores orgánicos más comunes son los compuestos que incluyen grupos arilo, ácido fórmico, ácido glioxálico, alcoholes primarios y ácidos húmicos [21].

▪ Etapas de terminación:

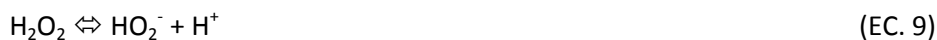
Comprende todas las reacciones que conducen a una ruptura de la cadena de reacciones.



Los inhibidores son compuestos capaces de consumir radicales hidroxilo (OH^\bullet) sin regenerar el anión superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$). Los inhibidores más comunes son los iones carbonato y bicarbonato, los grupos alquilo, alcoholes terciarios y sustancias húmicas [21].

En el proceso de ozonización se pueden añadir otros agentes como el peróxido de hidrógeno y la luz, mejorando la producción de ROS.

II.1.2.2. Ecuaciones de formación de radicales hidroxilo mediante el sistema peroxona ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)



II.1.2.3. Compuestos atrapadores de radicales

La ecuación 17 muestra como el peróxido de hidrógeno puede actuar como atrapador de radicales.



II.1.2.4. Ecuaciones de formación de radicales hidroxilo mediante el sistema peroxona (O_3/UV)



II.1.3. Proceso de ozonización

El equipo utilizado para la generación del ozono es un ozonizador FISCHER modelo 500. Este ozonizador contiene dos electrodos concéntricos, entre los que se establece un alto voltaje mientras fluye una corriente de oxígeno puro. En la descarga que se produce, se genera oxígeno atómico que se combina con el oxígeno molecular que circula entre los electrodos, formándose así la molécula de ozono. Esquemáticamente, la generación de ozono se presenta en la Figura II. 1.

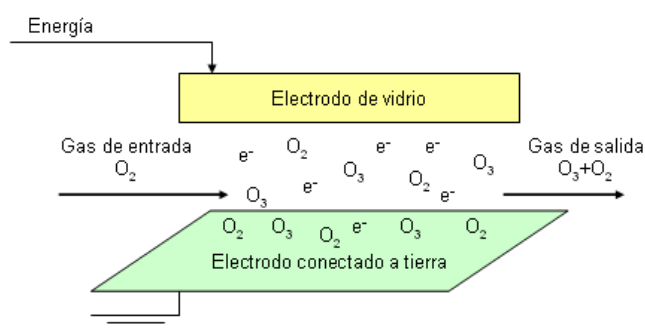


Figura II. 1 Esquema de la generación de ozono por descarga eléctrica

El esquema de la instalación completa utilizada para el tratamiento de muestras con ozono se muestra en la Figura II. 2

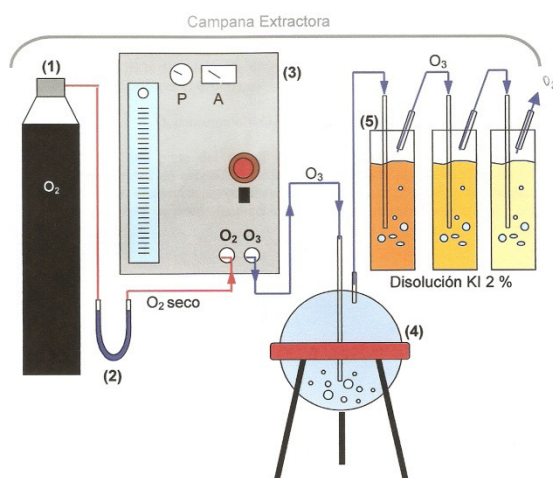


Figura II. 2 Esquema de la instalación para el tratamiento de muestras con ozono

El oxígeno se aporta desde una botella de O_2 (1) que se conecta directamente al ozonizador por lo que el aporte de gas se debe ajustar mediante la válvula reductora de presión hasta 1 bar como máximo. La generación de ozono aumenta con el caudal de oxígeno introducido, por lo que el flujo de oxígeno que entra al ozonizador se regula con la válvula acoplada al rotámetro situado en el frontal del equipo (3). Entre la botella de gas y el ozonizador se coloca un lecho de sílica gel (2) que debido a sus propiedades higroscópicas elimina la humedad de la corriente de O_2 antes de entrar en el ozonizador, ya que el gas de entrada siempre debe estar seco. Una vez accionado el interruptor principal transcurren unos breves segundos hasta que el amperímetro muestra la subida de corriente que indica que ha comenzado la ozonización.

El ozonizador se conecta a un reactor cerrado de vidrio (4) que funciona en régimen semicontinuo, continuo respecto al gas y discontinuo respecto al líquido. El ozono gas se transfiere a la muestra por la parte superior del reactor a través de un divisor poroso (O_3 introducido). La transferencia del ozono al agua produce un burbujeo que proporciona agitación a la muestra, favoreciendo el contacto ozono-agua.

No todo el ozono producido llega a consumirse en la reacción ya que parte queda en la fase gaseosa en la zona superior del reactor. Este ozono debe ser destruido (O_3 no consumido) por lo que se colocan tres borboteadores (5) en serie al reactor que contienen una disolución de yoduro potásico al 2%. El ozono reacciona con el yoduro potásico reduciéndose a oxígeno y liberándose a la atmósfera. El experimento debe llevarse a cabo en una campana extractora ya que el ozono es un elemento tóxico. La cantidad de O_3 no consumida se calcula por un método volumétrico con tiosulfato sódico.

Para determinar la cantidad de ozono que se produce por unidad de oxígeno introducida se realizan una serie de ensayos con un caudal de oxígeno de 50 L h^{-1} , y con diferentes intervalos de tiempo (1-30 min), determinándose en cada caso la cantidad de ozono generada.

Para ello se conectan directamente tres borboteadores en serie a la salida del ozonizador, cada uno con 250 mL de disolución de yoduro potásico al 2% en peso. Durante un tiempo fijado se hace pasar por el ozonizador un caudal de oxígeno determinado, midiéndose éste con el rotámetro que lleva el equipo. La potencia de ozonización utilizada es de 1.5 W y la presión de oxígeno aplicada es de 0.5 bares. El esquema de la instalación utilizada para la calibración del equipo se presenta en la Figura II. 3.

La cantidad de ozono producida se calcula por el método iodométrico. Este método consiste en tomar muestras de la disolución de KI de los borboteadores para cada uno de los caudales de oxígeno y de los intervalos de tiempo fijados y valorar con tiosulfato sódico el yodo que se produce al reaccionar el KI con el ozono.

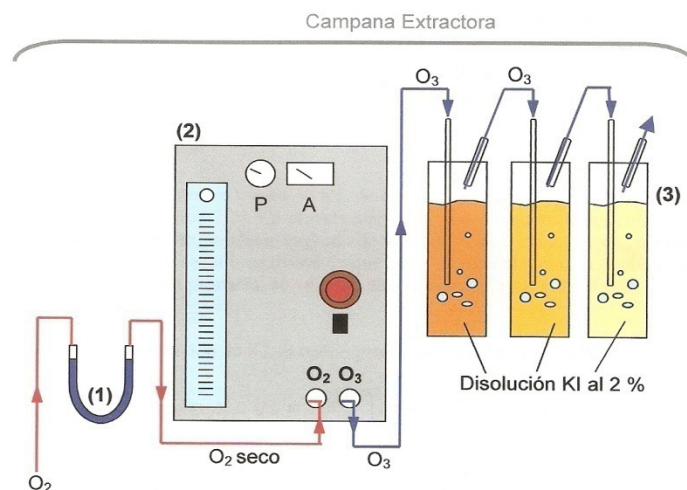
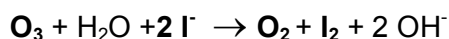
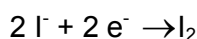


Figura II. 3 Esquema de la instalación utilizada para la calibración del equipo

El yodo generado corresponde estequiométricamente con la cantidad de ozono generada ya que conforme el O_3 alcanza la disolución de KI, el O_3 se reduce a O_2 y a su vez el yoduro se oxida a yodo:



Se toman alícuotas de 50 mL de cada borboteador y se añade 1 mL de HCl 1N ya que se requiere medio ácido para la valoración. Se comienza a valorar con tiosulfato sódico hasta que el color pardo rojizo que aparece como consecuencia del I_2 formado se torne amarillo pálido. En este momento se añade el indicador de almidón, puesto que si se añadiera a la muestra inicial, en la que la cantidad de yodo es muy superior, se formaría un complejo que impediría valorar correctamente. Al añadir el almidón aparece un color morado que virará a incoloro al continuar con la valoración, como consecuencia de alcanzar el punto de equivalencia.

El ozono generado, en $mg\ h^{-1}$, se calcula según la siguiente expresión:

$$mg\ O_3/h = V \cdot N \cdot \left(\frac{250}{V'} \right) \cdot 24 \cdot \left(\frac{60}{t} \right)$$

donde V es el volumen total de tiosulfato sódico consumido (agente valorante), N la normalidad de la disolución de tiosulfato sódico, V' el volumen de KI tomado para la valoración, t el tiempo de funcionamiento del ozonizador, en minutos y 24 el peso equivalente del ozono.

Como para el calibrado se trabaja con tres borboteadores, los $mg\ O_3\ h^{-1}$ totales será la suma de los $mg\ O_3\ h^{-1}$ individuales de cada borboteador.

El agente valorante, tiosulfato sódico, al no ser patrón primario, se debe estandarizar con dicromato potásico para determinar exactamente su concentración. Para ello se toman 80 mL de H_2O destilada a la que se añaden 1 mL de HCl 1N, 1 g de KI y 10 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0.1N. Esta mezcla debe permanecer 6 minutos en oscuridad antes de ser valorada con la disolución de

tiosulfato sódico que se va a estandarizar. Igualmente, se valora hasta que el color pardo rojizo pasa a amarillo y tras la adición del almidón, se valora hasta la desaparición del color morado. Por tanto, la normalidad real del tiosulfato sódico es:

$$N \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \frac{1}{mL \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

II.1.4. Recta de calibrado ozonizador

Mediante el método explicado en el apartado anterior se realizó la recta de calibrado. En la Figura II. 4.

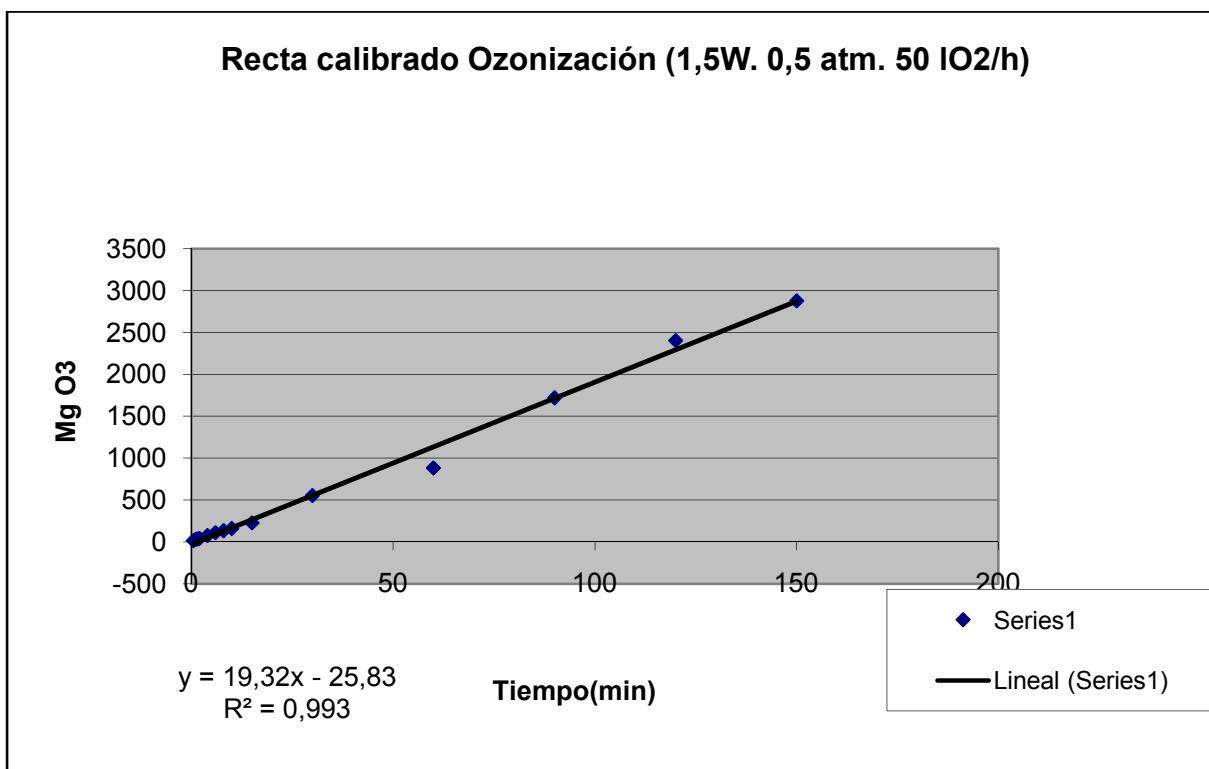


Figura II. 4. Recta de calibrado del ozonizador

II.2. Coagulación-Floculación

La Coagulación y Floculación son dos procesos dentro de la etapa de clarificación del agua. Ambos procesos se pueden resumir como una etapa en la cual las partículas se aglutinan en pequeñas masas llamadas flóculos tal que su peso específico supere a la del agua y puedan precipitar.

La coagulación se refiere al proceso de desestabilización de las partículas suspendidas de modo que se reduzcan las fuerzas de separación entre ellas.

La floculación tiene relación con los fenómenos de transporte dentro del líquido para que las partículas hagan contacto. Esto implica la formación de puentes químicos entre partículas de modo que se forme una malla de coágulos, la cual sería tridimensional y porosa. Así se formaría, mediante el crecimiento de partículas coaguladas, un flóculo suficientemente grande y pesado como para sedimentar.

El término coágulo se refiere a las reacciones que suceden al agregar un reactivo químico (coagulante) en agua, originando productos insolubles. La coagulación comienza al agregar el coagulante al agua y dura fracciones de segundo.

III. Desarrollo de la metodología analítica

III.1. pH

El pH es la medida del grado de acidez o alcalinidad de una disolución acuosa y se define como el logaritmo negativo de la concentración de iones H^+ . Para determinar el pH de las muestras acuosas se utiliza un pH-metro marca CRISON, modelo GLP 21, previamente calibrado con disoluciones tampón de pH 7,00 y 4,01. El método utilizado es el 4500-HB del Standard Methods [76].

III.2. Turbidez

Se define como la reducción de la transparencia de un líquido originada por la presencia de materias sin disolver.

Para medir la turbidez se utiliza un turbidímetro marca *HANNA Instruments* modelo *LP 2000*, de acuerdo a la norma ISO 7027:1999. Los turbidímetros constan de una fuente de luz para iluminar la muestra y detectores fotoeléctricos que miden la intensidad de la luz dispersada a 90° respecto a la fuente. El procedimiento consiste en medir la intensidad de la radiación dispersada por la muestra a una determinada longitud de onda y compararla con la de la disolución patrón. Los resultados se expresan en unidades nefelométricas de turbidez: UNT.

III.3. Conductividad

Es la expresión numérica de la capacidad de un agua para transportar la corriente eléctrica. Indica la concentración total de iones en el agua.

La determinación se realiza utilizando un conductímetro *CRISON* modelo *Basic 30*, provisto de una célula de dos electrodos (constante de la célula 1cm^{-1}) y de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 27888:1994. Para conocer la conductividad de una muestra se introduce la célula en ella, se agita y se espera unos minutos antes de tomar el valor. Los resultados se expresan en mS/cm o en $\mu\text{S/cm}$, según el rango de trabajo.

III.4. Sólidos en Suspensión Totales (SST)

Los sólidos en suspensión totales se analizan mediante un espectrofotómetro de marca *Hach Lange*, modelo *DR 2800*. Se emplea el método 2540D de Standard Methods [5]. Los sólidos en suspensión totales se miden a 810nm.

III.5. Hierro total

La determinación del hierro total se lleva a cabo mediante un fotómetro multiparámetro de sobremesa, marca *Hanna Instruments*, modelo *HI 83099*. El método empleado es una adaptación del método 3500-Fe B de Standard Methods [76].

La reacción entre el hierro y los reactivos origina una coloración naranja en la muestra. Para su medición se utiliza una lámpara de Tungsteno con filtro de interferencia de banda estrecha a 525nm.

III.6. Carbono Orgánico Total (COT)

Con objeto de cuantificar la materia orgánica presente en el agua se mide el Carbono Orgánico Total (COT) de acuerdo al método 5310B del Standard Methods [76]. Para ello se utiliza un equipo SHIMADZU, modelo TOC-V_{CSH} (Figura III. 1).



Figura III. 1 Analizador Carbono orgánico total

Fundamento del equipo

En el agua están presentes dos tipos de carbono: carbono orgánico y carbono inorgánico. El carbono orgánico (COT) corresponde a los compuestos orgánicos presentes en el agua, mientras que el carbono inorgánico (CI) se encuentra disuelto en el agua como CO_2 , o bien en forma de compuestos inorgánicos tales como los carbonatos y bicarbonatos. Conjuntamente, ambos tipos de carbonos constituyen el carbono total, CT, y por lo tanto cumplen la relación: $\text{COT} = \text{CT} - \text{CI}$. El equipo utilizado se basa en esta relación para medir el COT.

Material y reactivos

- Equipo SHIMADZU, modelo TOC-V_{CSH}.
- Viales de 50 ml
- Unidad de filtración de plástico de 250 ml.
- Filtros de 0,45µm de diámetro de poro.
- Ácido fosfórico.
- Ácido clorhídrico.
- Agua milli-Q.

Procedimiento y cálculo

Se filtra el agua a analizar por un filtro de 0,45µm para no obstruir la aguja de inyección de la muestra en el equipo. Una vez filtrada la muestra se introduce en los viales y se programa el equipo con las rectas de calibrado que mejor se ajusten, según los valores esperados de COT.

Las rectas de calibrado utilizadas para el análisis de las muestras son:

- Carbono Total →0-1000 mg CT/l.
- Carbono Inorgánico →0-50 mg CI/l

III.7. Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La DQO es la cantidad de oxígeno consumido por las especies reductoras presentes en el agua. Este parámetro se determina mediante una adaptación del Método 410.4 EPA, en un fotómetro multiparámetro marca *Hanna Instruments*, modelo *HI 83099*.

Este método se basa en que los compuestos orgánicos oxidables reducen el ión dicromato (naranja) a ión cromo (III) (verde). Se determina la cantidad de cromo formada, utilizando para ello una lámpara de tungsteno con filtro de interferencia de banda estrecha a 420nm.

Para los ensayos en los que se ha usado peróxido de hidrógeno como agente productor de radicales, es necesario eliminarlo para que no interfiera en la medida. Para esto, se mide la concentración de peróxido de hidrogeno y se añade hidrogeno sulfito de sodio. Se puede observar en la tabla la proporción añadida.

Concentración de H ₂ O ₂ (mg/l)	Volumen de Hidrogeno Sulfito de sodio (µl)
25	10

Tabla III. 1. Cantidad de hidrogeno sulfito de sodio

III.8. Peróxido de Hidrógeno (H₂O₂)

La concentración de peróxidos se determina semicuantitativamente por comparación colorimétrica mediante un test indicador de peróxidos marca Merckoquant®. La peroxidasa

transfiere el oxígeno del peróxido a un indicador redox orgánico, formándose un producto de oxidación azul (0-25mg/l) o amarillo (100-1000mg/l). La zona de reacción de la tira de ensayo se compara visualmente con una escala colorimétrica.

III.9. Color del agua

El color del agua se mide mediante el método platino-cobalto en un fotómetro marca *Hanna Instruments*, modelo *HI 83099*. Este método consiste en una colorimetría óptico-visual con una lámpara de tungsteno con un filtro de banda estrecha a 420nm de la coloración amarillenta de aguas frente a patrones de platino-cobalto simulados según Hazen.

Se separa en color real y color aparente:

- Medida del color aparente: Se analiza la muestra tal y como está introduciéndola en el fotómetro.
- Medida del color real: Primero se filtra la muestra por un filtro de 0,45µm. Posteriormente se analiza la muestra.

III.10. Acidez volátil % PV

La acidez volátil consiste en el conjunto de ácidos grasos de baja masa molecular relativa, como el ácido acético. El resultado se expresa en % de ácido acético.

La acidez volátil se determina a partir del método UNE 34-229-81. Se acidifica la muestra mediante la adición de ácido tartárico. Se destila y se valoran los ácidos volátiles extraídos mediante vapor de agua. La valoración se realiza con una solución titulada de hidróxido de sodio y fenolftaleína como indicador.

III.11. Acidez% PV

El % de acidez se determina utilizando un indicador coloreado, UNE 34-211- 81. Tras filtrar la muestra por un filtro de 0,45µm. Se calienta esta muestra mediante un baño de agua hirviendo durante 30 minutos. Posteriormente se deja enfriar y se valora mediante hidróxido de sodio y fenolftaleína como indicador.

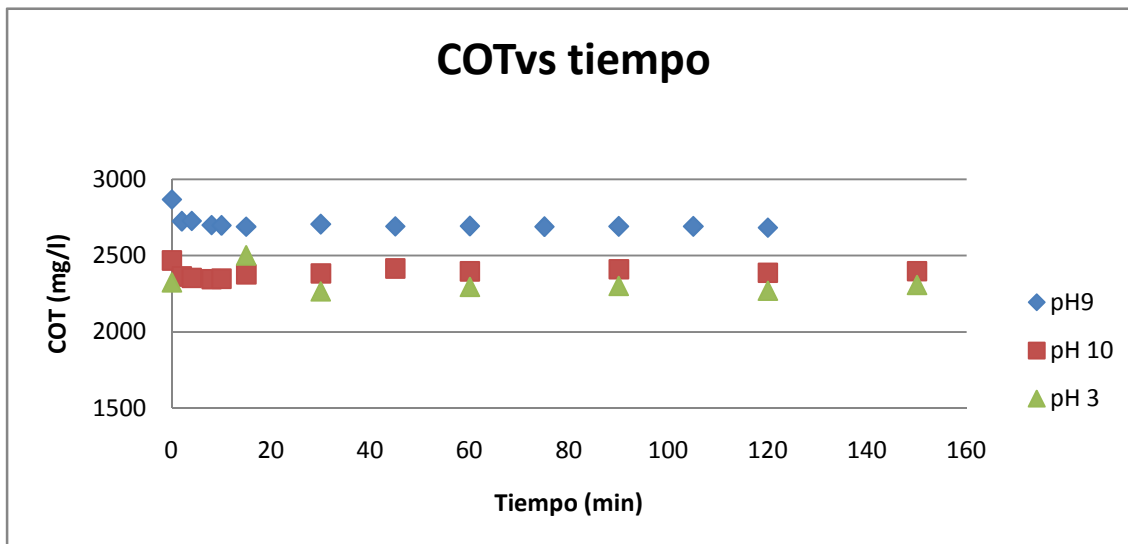
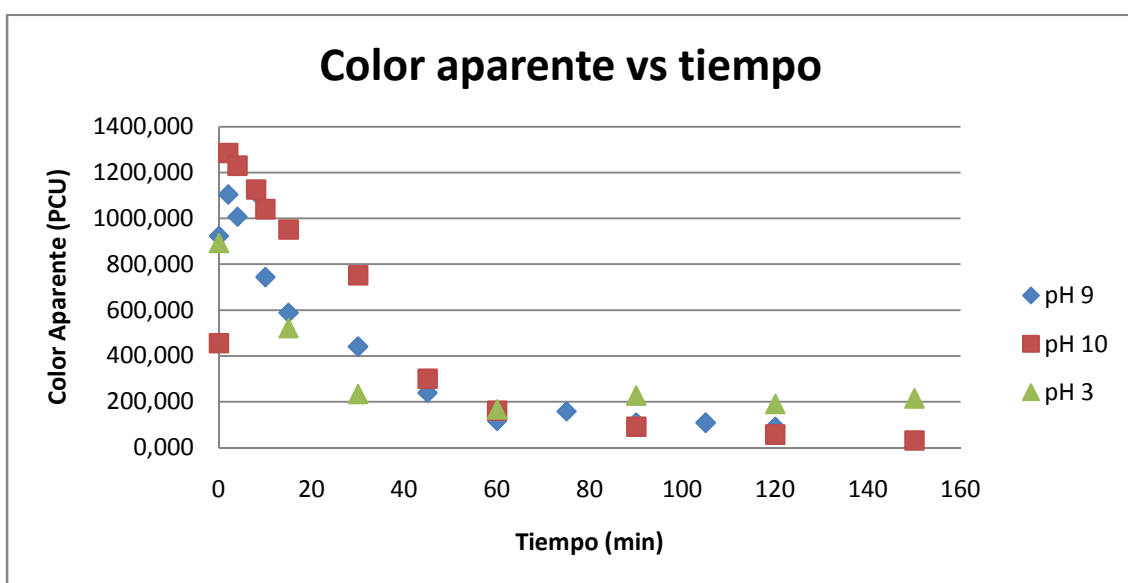
III.12. Demanda Biológica de Oxígeno

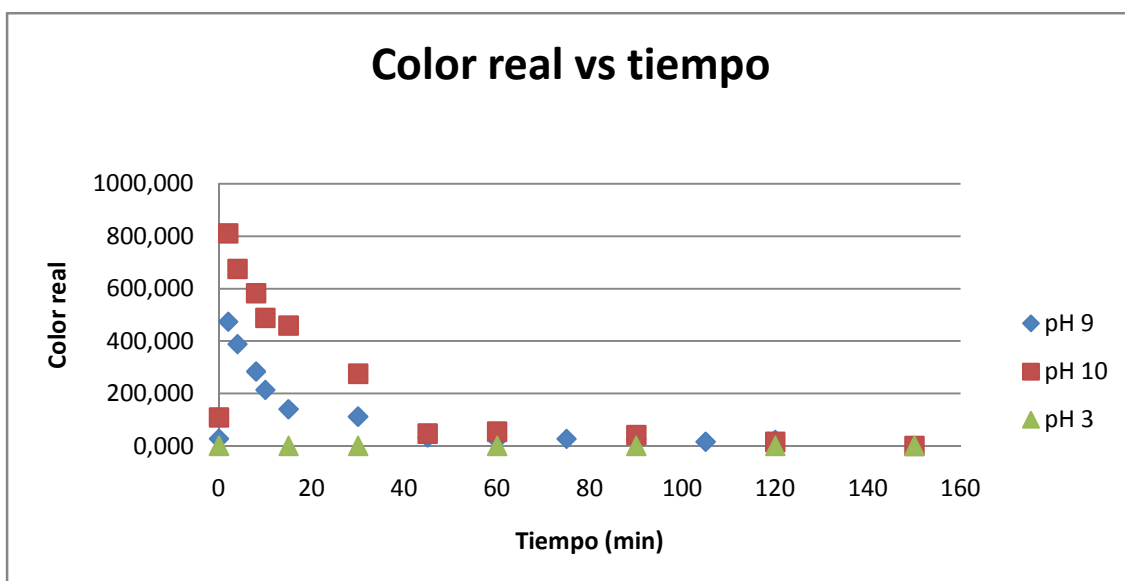
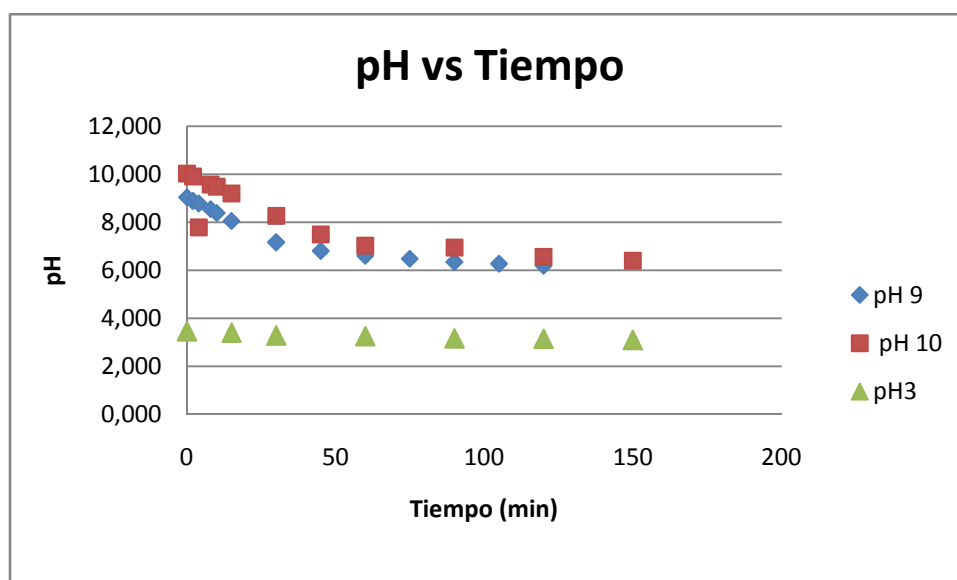
La Demanda Biológica Oxígeno (DBO) es la medida de la oxidación de los compuestos biodegradables contenidos. Se determina siguiendo el método 5210 del Standard Methods [76].

La muestra o una dilución adecuada de la misma se incuba durante 5 días a una temperatura de 20 C en la oscuridad. Se mide la concentración de oxígeno disuelto antes y después de la incubación y el consumo de oxígeno corresponde a la DBO. Esta medida se realiza utilizando el biómetro de la marca comercial VELP SCIENTIFICA.

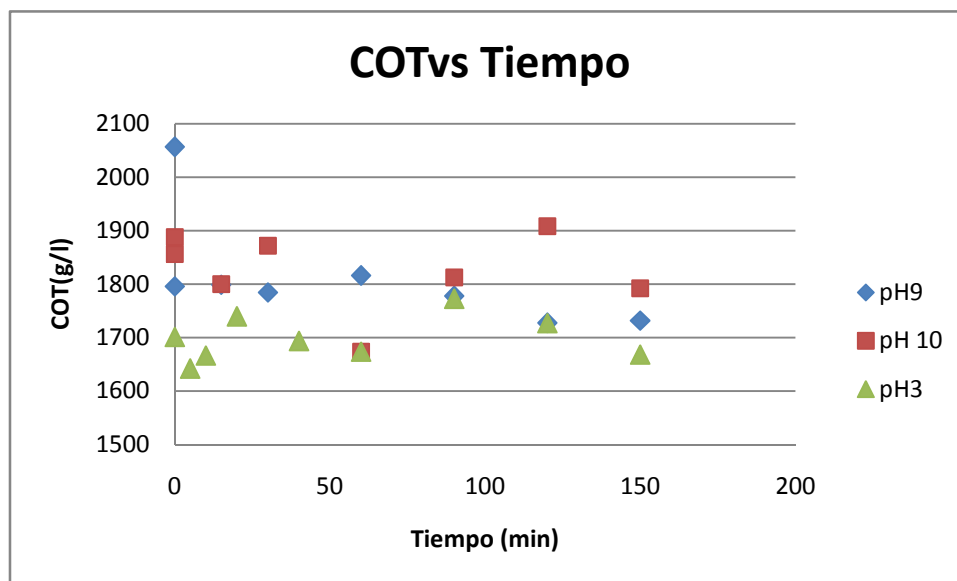
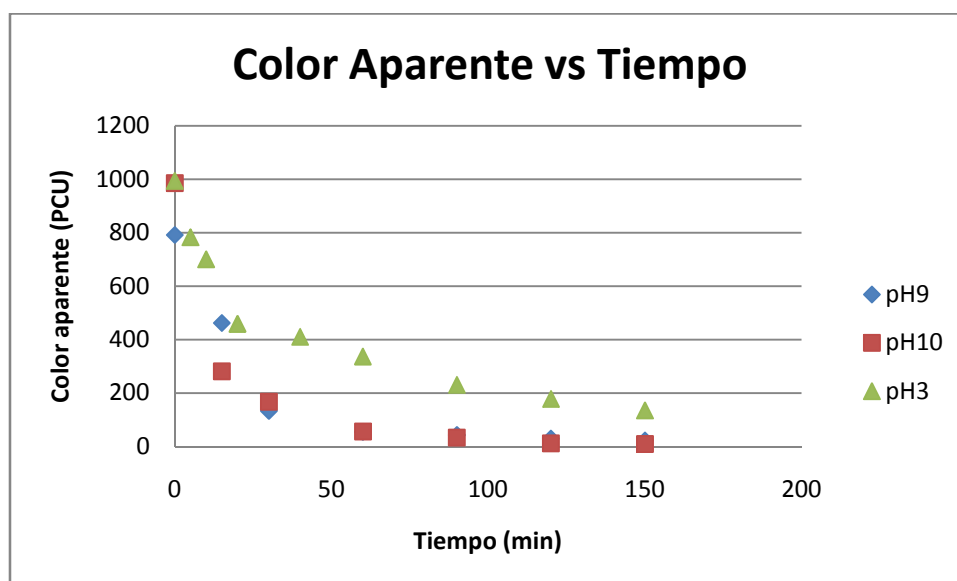
IV. Resultados

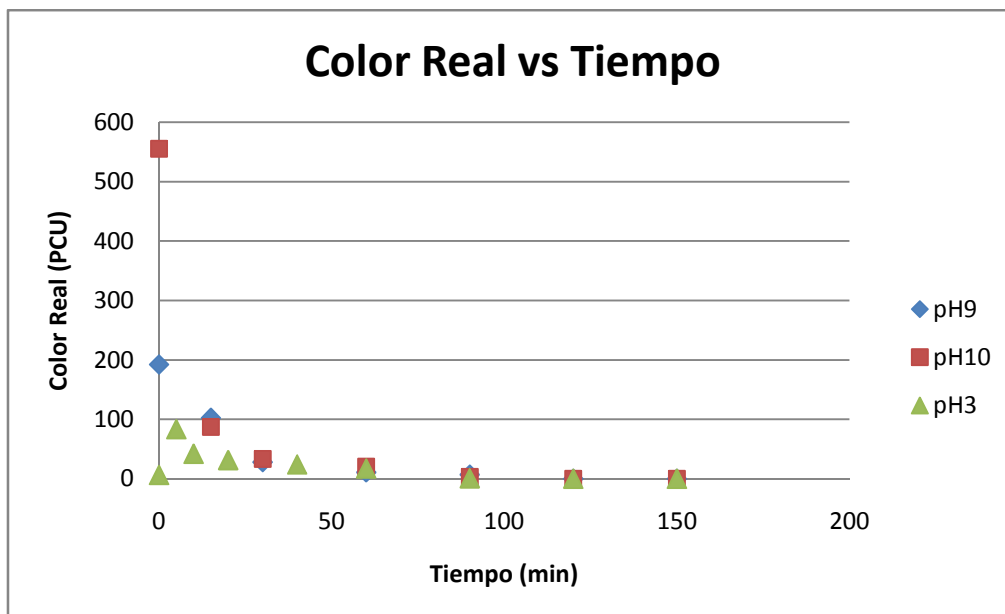
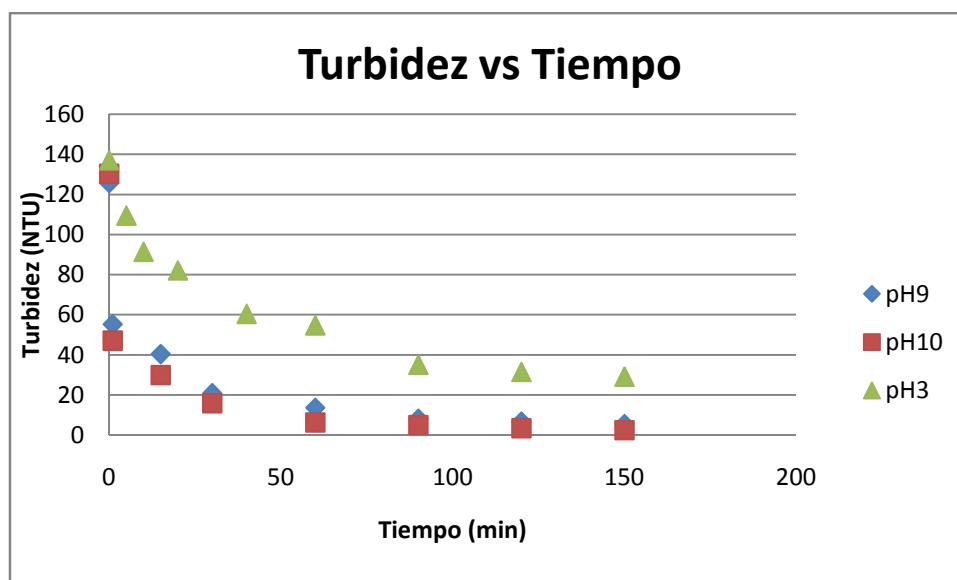
IV.1. Ozono (O_3)

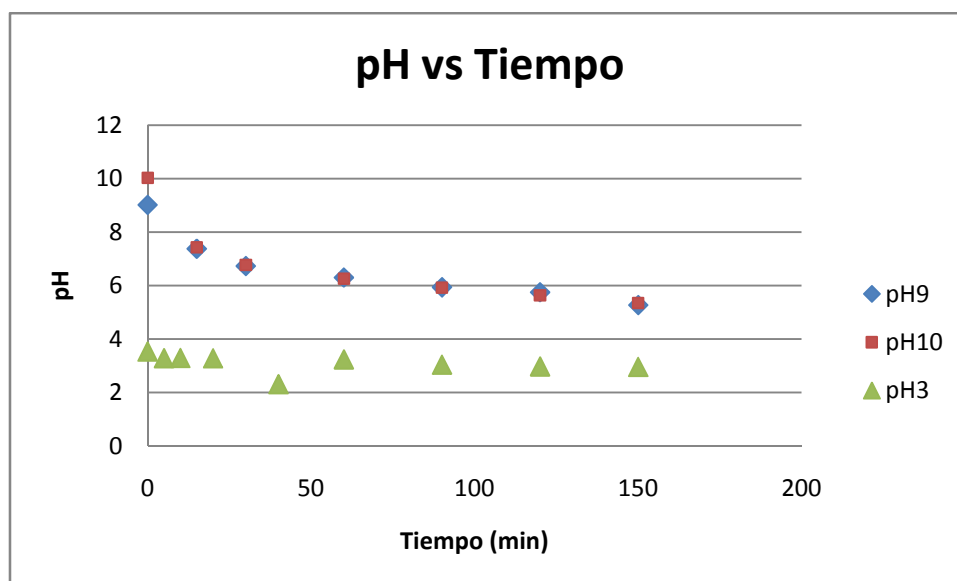
Figura IV. 1 COT vs Tiempo. O_3 Figura IV. 2. Color aparente vs tiempo. O_3

Figura IV. 3 Color real vs tiempo. O₃Figura IV. 4 pH vs tiempo. O₃

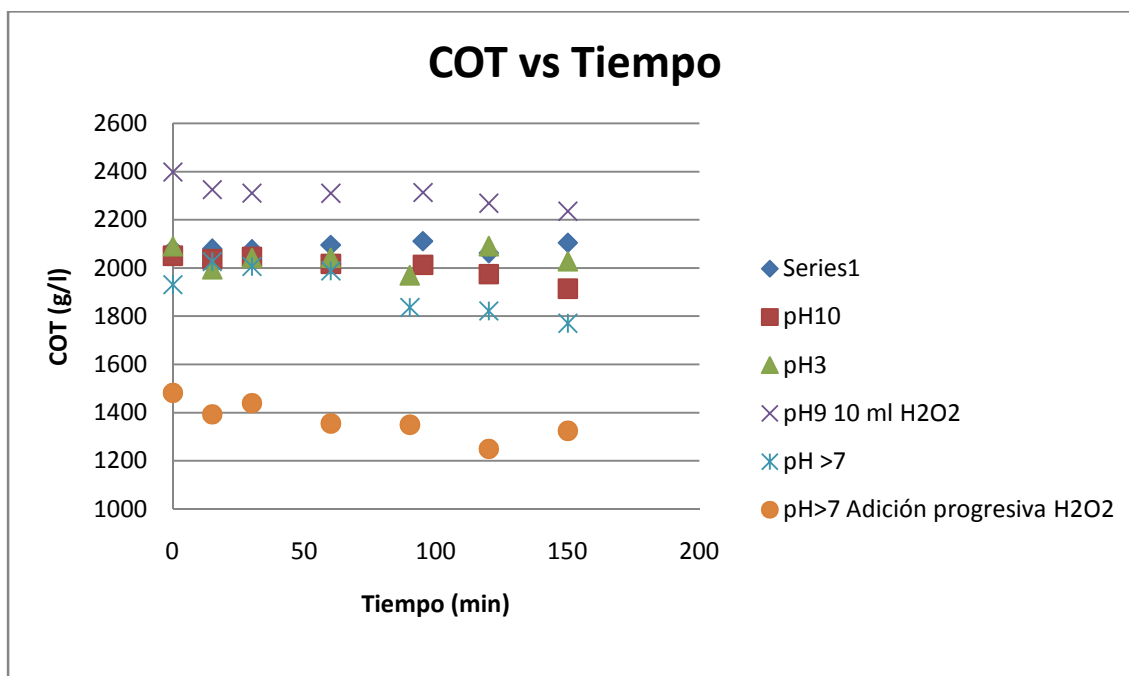
IV.2. Ozono con luz ultra violeta (O_3/UV)

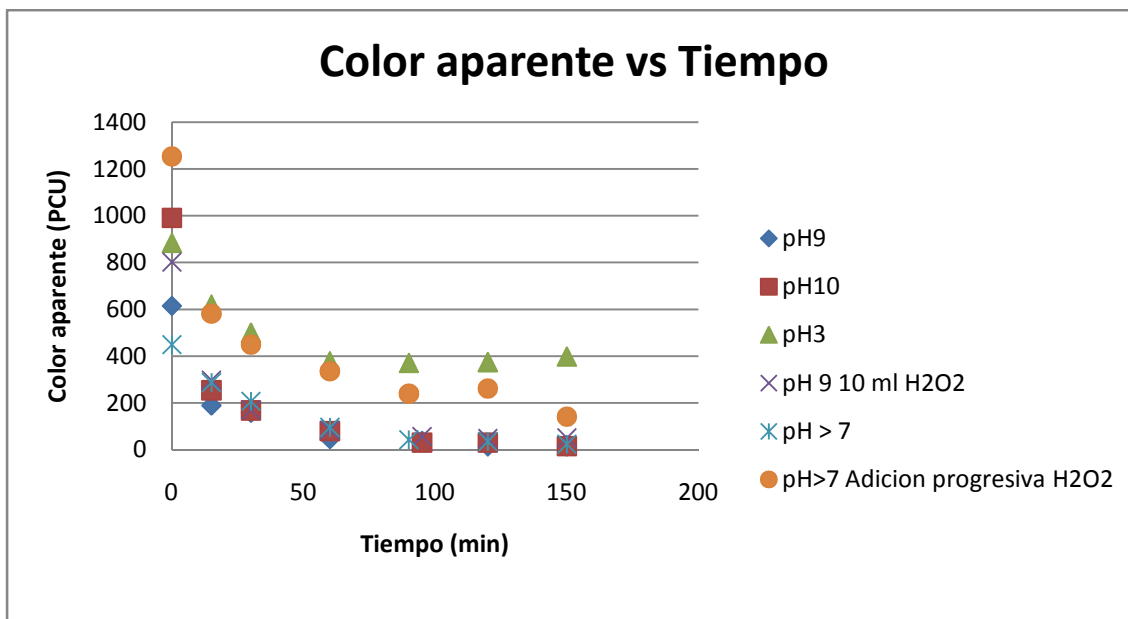
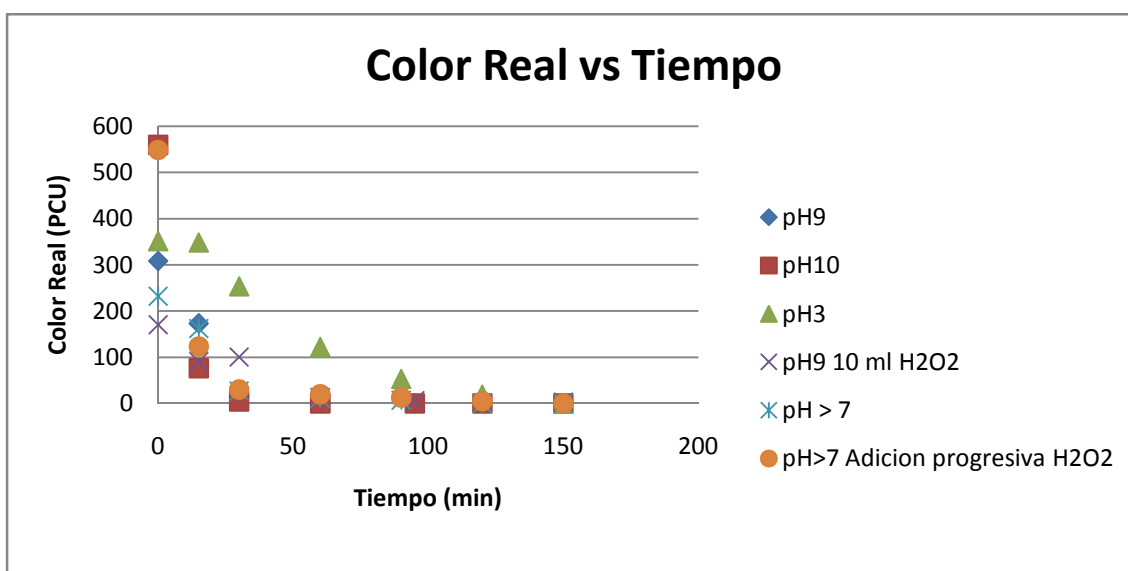
Figura IV. 5 COT vs Tiempo. O_3/UV Figura IV. 6. Color aparente vs Tiempo. O_3/UV

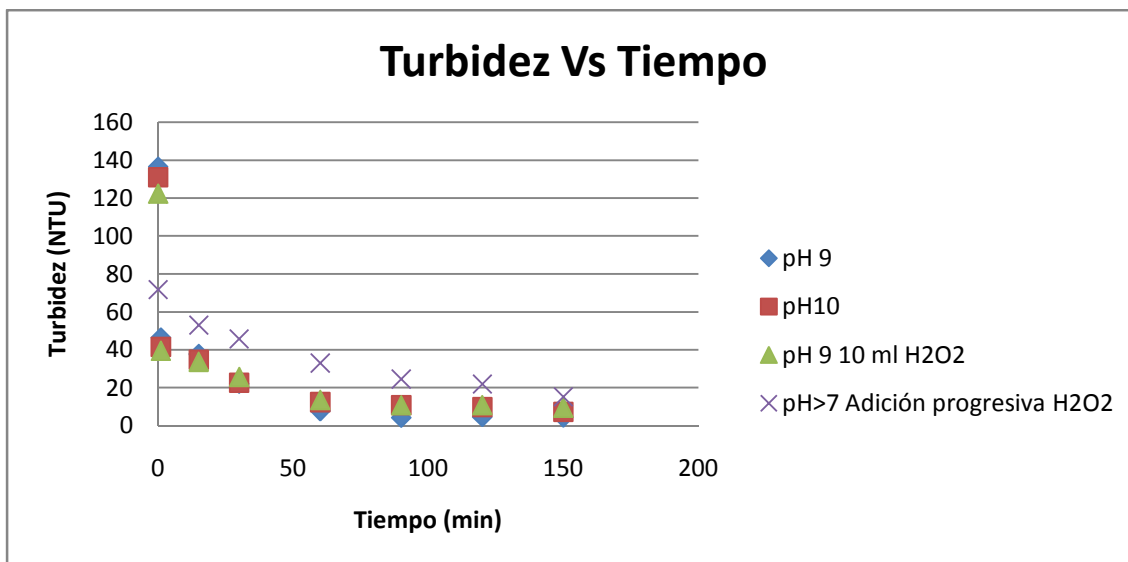
Figura IV. 7. Color real vs Tiempo. O₃/UVFigura IV. 8. Turbidez vs Tiempo. O₃/UV

Figura IV. 9. pH vs Tiempo. O₃/UV

IV.3. Ozono combinado con peróxido de hidrógeno y ultravioleta (O₃/H₂O₂/UV)

Figura IV. 10 COT vs Tiempo. O₃/H₂O₂/UV

Figura IV. 11. Color aparente vs Tiempo. $O_3/H_2O_2/UV$ Figura IV. 12. Color real vs Tiempo. $O_3/H_2O_2/UV$

Figura IV. 13 Turbidez vs Tiempo. $O_3/H_2O_2/UV$.

IV.4. Peróxido de hidrógeno residual

	O_3/H_2O_2 . Adición progresiva H_2O_2 30%	O_3/H_2O_2 . Adición única e inicial H_2O_2 30%
Mg/l H_2O_2	25	500

Tabla IV. 1. Concentración de peróxido de hidrógeno residual

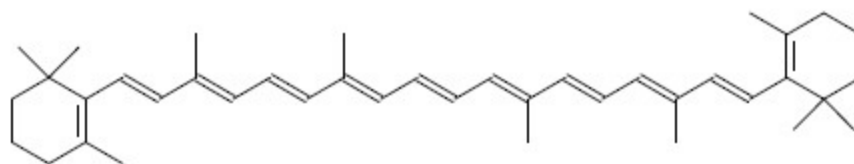
Se observa como la cantidad de peróxido residual mediante la adición única es muy superior al método progresivo o escalonado.

IV.5. Compuestos caroténidos

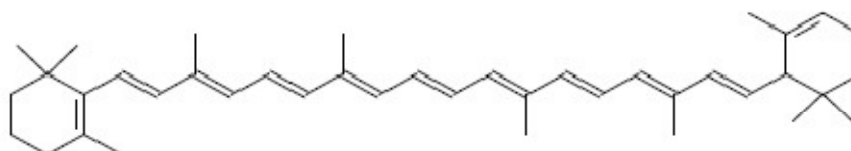
Se diferencian 2 clases principales de estos compuestos carotinoides, en función de que elementos estén compuestos:

- Carotenos: Cuya composición principal es carbono e hidrogeno
- Xantofilas: incluyendo a la cadena hidrogenocarbonada oxigeno

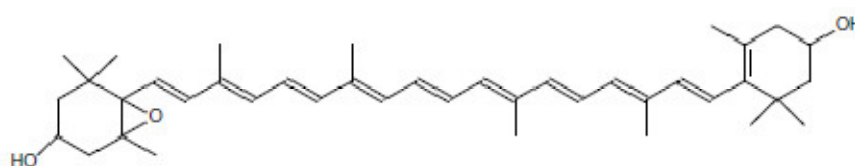
A continuación se muestran las estructuras atómicas de los compuestos caroténidos más importantes [68].



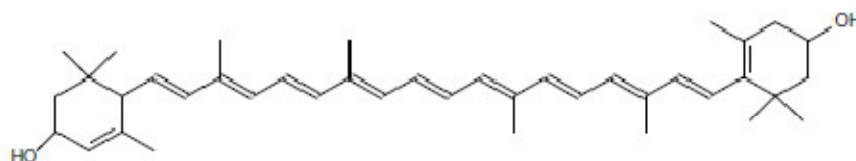
β-carotene (β,β-carotene)



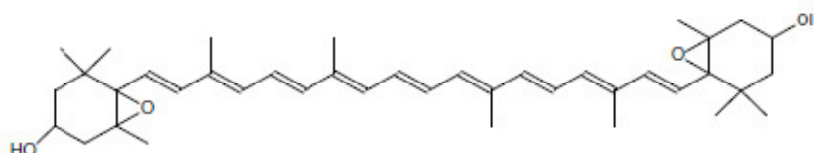
α-carotene (β,ε-carotene)



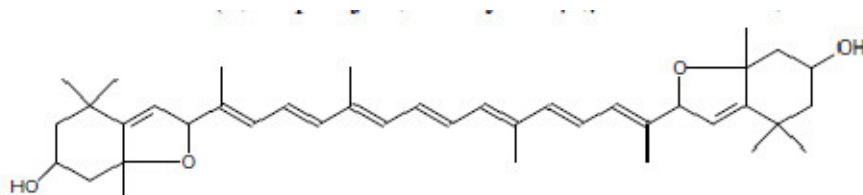
antheraxanthin (5,6-epoxy-5,6-dihydro-β,β-carotene-3,3'-diol)



lutein (β,ε-carotene-3,3'-diol)



violaxanthin (5,6:5',6'-diepoxy-5,6,5',6'-tetrahydro-β,β-carotene-3,3'-diol)



auroxanthin (5,8:5',8'-diepoxy-5,8,5',8'-tetrahydro-β,β-carotene-3,3'-diol)

IV.6. Optimización del proceso Fenton

Para una concentración de Fe^{3+} de 510 mg/l y variando la concentración de peróxido de hidrógeno, se obtienen los siguientes resultados:

Conc. H_2O_2 (M)	Conc. H_2O_2 (mg/L)	DQO (mg/L)	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}$	% COT
0	0	0	0,000	0,00
0,0125	425	6000	0,071	12,79
0,075	2550	6000	0,425	21,67
0,125	4250	6000	0,708	33,78
0,1875	6375	6000	1,063	41,22
0,281	9562,5	6000	1,594	61,95

Tabla IV. 2. Optimización del proceso Fenton. 510 mg/l Fe^{3+}

Como se observa, cuanto mayor es la relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}$ mayores rendimientos se obtienen. Se puede comprobar además, en la Figura IV. 14.

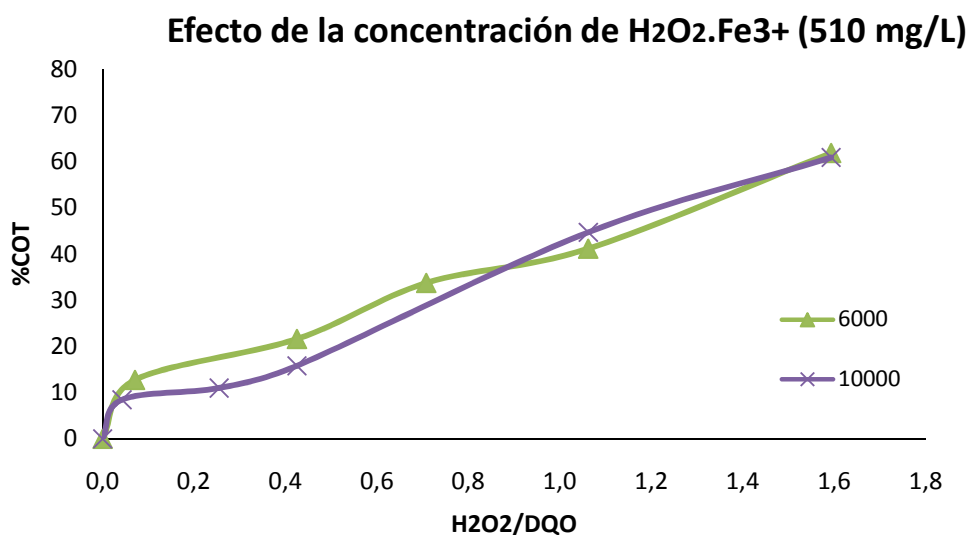


Figura IV. 14. Reducción de COT en función de la cantidad de H_2O_2 añadida

Sin embargo, se decide parar esto en la relación $\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO} = 1,6$ debido a que el proceso fenton se considera rentable cuando se obtienen rendimientos alrededor del 50%.

V. Cálculo de costes de los distintos procesos

- Ozonización: coste oxígeno (coste · dosis oxígeno · densidad) + coste electricidad:

$$- \text{Coste Del oxigeno} = \left(0,025 \frac{\text{€}}{\text{kg}} \cdot 50 \frac{\text{L}}{\text{h}} \cdot \frac{150 \text{ min}}{60 \text{ min}} \cdot 0,003 \frac{\text{kg}}{\text{L}} \right) = 0,00406 \text{ €}$$

$$- \text{Coste de electricidad} =$$

$$\left(0,153 \frac{\text{€}}{\text{Kw} \cdot \text{h}} \cdot 12 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Kw} \cdot \text{h}}{\text{go}_3} \cdot 2872,17 \text{ mg } O_3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) = 0,00791 \text{ €}$$

$$\text{Coste de ozonización} = \left(\frac{0,00791 \text{ €} + 0,00406 \text{ €}}{1,5 \text{ L}} \right) \cdot 1000 \frac{\text{L}}{\text{m}^3} = 9,33 \text{ €/m}^3$$

- H₂O₂: dosis · riqueza · coste:

Coste de peróxido de hidrogeno=

$$0,00102 \frac{\text{kg}}{\text{L}} \cdot \frac{100}{0,3} \cdot 0,21 \frac{\text{€}}{\text{L}} = 7,14 \cdot 10^{-3} \text{ €/L}; \frac{7,14 \cdot 10^{-3} \text{ €/L}}{1,5 \text{ L}} \cdot 1000 \frac{\text{L}}{\text{m}^3} = 56 \text{ €/m}^3$$

- NaOH: Coste · Cantidad:

55 ml NaOH 1M → 0.005 moles/litros → Masa = 0,0055 mol/litro · 39.99 g/mol = 2.2 g/l

$$0,0022 \frac{\text{kg}}{\text{L}} \cdot \frac{100}{0,04} \cdot 0,17 \frac{\text{€}}{\text{kg}} = 0,935 \text{ €/L}; \frac{0,935 \text{ €/L}}{1,5 \text{ L}} \cdot 1000 \frac{\text{L}}{\text{m}^3} = 62,3 \text{ €/m}^3$$

- UV: Consumo de lámpara · coste electricidad:

-Lámpara de laboratorio

$$0,017 \text{ Kw} \cdot 2,5 \text{ h} \cdot 0,153 \frac{\text{€}}{\text{Kwh}} = 0,0065 \text{ €}; \frac{0,0065 \text{ €}}{1,5 \text{ L}} = 0,004335 \text{ €/L}$$

-Lámpara de EPA

$$\left(\frac{0,097 \text{ Kw} \cdot 2,5 \text{ h}}{0,001 \text{ m}^3} \right) \cdot 0,153 \frac{\text{€}}{\text{Kwh}} = 37,1 \text{ €/m}^3$$

- Floculante 0,1% → 100mg para 100 ml → 1 g/l → 1kg/m³

$$\frac{0,1 \text{ g floculante}}{100 \text{ mL solució}} \cdot \frac{5 \text{ mL solución}}{1 \text{ L zumo}} \cdot \frac{10^3 \text{ L zumo}}{1 \text{ m}^3 \text{ zumo}} \cdot \frac{1 \text{ kg floculante}}{10^3 \text{ g floculante}} \cdot \frac{1,53 \text{ € floculante}}{1 \text{ kg floculante}} =$$

$$0,00765 \text{ €/m}^3$$

- Cal: $\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow 5\% \rightarrow 50 \text{ g para } 1000 \text{ ml} \rightarrow 50 \text{ g/l} \rightarrow 50 \text{ kg/m}^3$

$$\frac{50 \text{ g cal}}{1000 \text{ mL solució}} \cdot \frac{30 \text{ mL solució}}{1 \text{ L zumo}} \cdot \frac{10^3 \text{ L zumo}}{1 \text{ m}^3 \text{ zumo}} \cdot \frac{1 \text{ kg cal}}{10^3 \text{ mg cal}} \cdot \frac{0,15 \text{ € cal}}{1 \text{ kg cal}} =$$

$$0,225 \text{ €/m}^3$$

- Coagulante

$$\frac{0,875 \text{ ml}}{500 \text{ ml}} \cdot 1,44 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 2,52 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

