

José Guzmán Hidalgo

Prevención, reducción y control de
la contaminación generada por la
industria citrícola al medio
ambiente: depuración de efluentes
mediante procesos de oxidación
avanzada

Departamento
Ingeniería Química y Tecnologías del Medio
Ambiente

Director/es
Mosteo Abad, Rosa

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>

© Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

PREVENCIÓN, REDUCCIÓN Y CONTROL DE LA
CONTAMINACIÓN GENERADA POR LA INDUSTRIA
CITRÍCOLA AL MEDIO AMBIENTE: DEPURACIÓN
DE EFLUENTES MEDIANTE PROCESOS DE
OXIDACIÓN AVANZADA

Autor

José Guzmán Hidalgo

Director/es

Mosteo Abad, Rosa

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente

2015



**Departamento de Ingeniería
Química y Tecnologías
del Medio Ambiente
Universidad Zaragoza**

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

**PREVENCIÓN, REDUCCIÓN Y CONTROL DE LA
CONTAMINACIÓN GENERADA POR LA
INDUSTRIA CITRÍCOLA AL MEDIO AMBIENTE.
DEPURACIÓN DE EFLUENTES MEDIANTE
PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA.**

Memoria

para optar al Grado de Doctor
por la Universidad de Zaragoza

que presenta

D. JOSÉ GUZMÁN HIDALGO

Zaragoza, marzo de 2015

Dña. ROSA MOSTEO ABAD, Profesora Titular del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente en el Área de Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza

INFORMA,

Que el trabajo contenido en la presente Memoria de Tesis Doctoral titulada:

“Prevención, reducción y control de la contaminación generada por la industria citrícola al medio ambiente. Depuración de efluentes mediante Procesos de Oxidación Avanzada” realizada por **D. José Guzmán Hidalgo**, ha sido realizado bajo mi dirección y se corresponde y adecúa al proyecto de tesis aprobado por el Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza.

Y para que así conste, firmo este certificado en Zaragoza, a 26 de marzo de 2015.

Fdo. Prof.^a Dra. Rosa Mosteo

ÍNDICE GENERAL

Índice de figuras	VIII
Índice de tablas	XVI
Glosario de abreviaturas	XXIII

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

CAPÍTULO 2. LA INDUSTRIA DE PROCESAMIENTO DE CÍTRICOS.

2.1. Los cítricos en el mundo.	2-1
2.2. La industria citrícola cubana.	2-3
2.2.1. Reseña histórica de la citricultura en Cuba.	2-3
2.2.2. Situación actual de la citricultura en Cuba.	2-4
2.3. Procesamiento industrial.	2-6
2.4. Contaminación generada durante el procesamiento industrial de cítricos.	2-10
2.4.1. Aspectos generales.	2-10
2.4.2. Vertidos citrícolas.	2-11
2.4.2.1. Origen de los vertidos citrícolas.	2-11
2.4.2.2. Características de las aguas residuales.	2-15
2.4.2.3. Control de la contaminación al medio hídrico.	2-17
2.5. Marco regulatorio cubano en materia de aguas residuales.	2-23

CAPÍTULO 3. LA PRODUCCIÓN MÁS LIMPIA COMO HERRAMIENTA DE SOSTENIBILIDAD PARA LAS INDUSTRIAS PROCESADORAS DE CÍTRICOS EN CUBA.

3.1. Estrategia de Producción Más Limpia (PML).	3-1
3.2. Aplicación de la PML enfocada a la minimización del consumo de agua y la carga contaminante de los efluentes generados en el procesamiento industrial de cítricos.	3-4
3.2.1. Datos generales de la industria objeto de estudio.	3-4
3.2.2. Desarrollo de una metodología para la ejecución de las evaluaciones	

de PML, incluyendo el cálculo de eficiencia económica y ambiental.	3-14
3.2.3. Resultados prácticos de la aplicación de la estrategia de PML.	3-15
3.2.3.1. Identificación de opciones de mejoras económicas, ambientales y sociales.	3-15
3.2.3.2. Evaluación de las principales opciones de mejoras en el control de la contaminación al medio hídrico.	3-24
3.2.3.3. Impacto de las opciones implementadas en el sistema de gestión empresarial.	3-37

CAPÍTULO 4. TRATAMIENTO DE VERTIDOS CITRÍCOLAS MEDIANTE PROCESOS CONVENCIONALES.

4.1. Introducción.	4-1
4.2. Muestras objeto de estudio.	4-6
4.3. Métodos de análisis de parámetros físico-químicos.	4-8
4.4. Materiales y reactivos.	4-10
4.5. Tratamiento de vertidos citrícolas mediante coagulación-floculación-decantación (CFD).	4-11
4.5.1. Descripción de la instalación experimental.	4-11
4.5.2. Parámetros indicadores de la evolución del tratamiento.	4-12
4.5.3. Diseño de experimentos y análisis estadístico de resultados.	4-12
4.5.4. Procedimiento general de trabajo.	4-15
4.5.5. Resultados e interpretación.	4-16
4.5.5.1. Identificación de la influencia del pH y dosis de coagulante en el proceso de coagulación floculación decantación.	4-16
4.5.5.2. Evaluación del tratamiento de vertidos citrícolas mediante el proceso de CFD.	4-20
4.5.5.3. Efecto del uso de floculantes en el tratamiento de CFD Sobre vertidos citrícolas.	4-28
4.5.6. Aspectos generales para la selección del tratamiento de CFD aplicado	

a la depuración de aguas residuales citrícolas.	4-35
4.6. Tratamiento de vertidos citrícolas mediante lodos activos (SBR).	4-36
4.6.1. Descripción de la instalación experimental.	4-36
4.6.2. Parámetros indicadores de la evolución del tratamiento.	4-37
4.6.3. Procedimiento general de trabajo.	4-37
4.6.4. Resultados e interpretación.	4-41
4.6.4.1. Adaptación de los microorganismos y alcance del régimen estacionario.	4-41
4.6.4.2. Influencia de la concentración inicial de materia orgánica en el tratamiento biológico.	4-42
4.6.5. Problemas de explotación y propuestas para una depuración adecuada.	4-47

CAPÍTULO 5. ESTUDIO DEL TRATAMIENTO DE VERTIDOS CITRÍCOLAS MEDIANTE PROCESOS PSEUDO-FENTON.

5.1. Introducción.	5-1
5.2. Fundamento teórico de los procesos Fenton y pseudo-Fenton.	5-4
5.3. Procedimiento experimental.	5-13
5.3.1. Muestras objeto de estudio.	5-13
5.3.2. Métodos de análisis de parámetros físico-químicos.	5-14
5.3.3. Materiales y reactivos.	5-14
5.3.4. Fuente de radiación.	5-16
5.3.5. Parámetros indicadores de la evolución del tratamiento.	5-19
5.3.6. Diseño de experimentos y análisis estadístico de resultados.	5-19
5.3.6.1. Tratamiento estadístico de datos de los ensayos de determinación de ROS en procesos pseudo-Fenton.	5-20
5.3.6.2. Tratamiento estadístico de datos del tratamiento de vertidos citrícolas mediante procesos pseudo-Fenton.	5-22
5.3.7. Procedimiento general de trabajo.	5-24

5.4.	Resultados e interpretación.	5-26
5.4.1.	Determinación de Especies Reactivas del Oxígeno en procesos pseudo-Fenton.	5-26
5.4.1.1.	Ensayos preliminares.	5-26
5.4.1.2.	Influencia de variables de operación en la producción de ROS.	5-28
5.4.1.3.	Análisis de variabilidad de los resultados.	5-31
5.4.1.4.	Evolución de la producción de ROS en procesos pseudo-Fenton.	5-34
5.4.1.5.	Elección de las condiciones de operación de los procesos pseudo-Fenton considerando la mayor generación de ROS.	5-38
5.4.2.	Tratamiento pseudo-Fenton de vertidos citrícolas.	5-39
5.4.2.1.	Identificación de la influencia de la concentración de materia orgánica, hierro y H ₂ O ₂ en el proceso pseudo-Fenton.	5-39
5.4.2.2.	Optimización del reactivo Fenton sobre el rendimiento de degradación de la materia orgánica.	5-43
5.4.2.3.	Tratamiento pseudo-Fenton asistido con radiación solar natural.	5-55
5.4.2.4.	Aspectos tecnológicos asociados a las diferentes fuentes de radiación.	5-54
5.4.2.5.	Caracterización físico-química de los vertidos citrícolas tratados mediante proceso pseudo-Fenton.	5-58

CAPÍTULO 6. TRATAMIENTOS DE VERTIDOS CITRÍCOLAS MEDIANTE PROCESOS BASADOS EN EL OZONO.

6.1.	Introducción.	6-1
6.2.	Fundamento teórico de los procesos basados en el ozono.	6-3
6.2.1.	Aspectos generales.	6-3
6.2.2.	Sistema peroxona (O ₃ /H ₂ O ₂ y O ₃ /H ₂ O ₂ / HO ⁻).	6-7

6.2.3. Sistema O ₃ /UV.	6-9
6.2.4. Sistema O ₃ /H ₂ O ₂ /UV.	6-10
6.3. Procedimiento experimental.	6-11
6.3.1. Muestras objeto de estudio.	6-11
6.3.2. Métodos de análisis de parámetros físico-químicos.	6-11
6.3.3. Materiales y reactivos.	6-13
6.3.4. Descripción de la instalación experimental.	6-13
6.3.5. Parámetros indicadores de la evolución del tratamiento.	6-18
6.3.6. Diseño de experimentos y análisis estadístico de resultados.	6-19
6.3.7. Procedimiento general de trabajo.	6-20
6.4. Resultados e interpretación.	6-22
6.4.1. Identificación de la influencia del pH, concentración de H ₂ O ₂ y radiación UV en los procesos basados en el ozono.	6-22
6.4.2. Evolución de los parámetros de contaminación presentes en los vertidos citrícolas durante los procesos basados en el ozono.	6-24
6.4.2.1. Tratamiento de ozonización.	6-24
6.4.2.2. Tratamiento de peroxona.	6-27
6.4.2.3. Tratamientos asistidos con radiación UV.	6-31
6.4.3. Generalidades del tratamiento de vertidos citrícolas mediante procesos basados en el ozono.	5-35

CAPÍTULO 7. DEPURACIÓN DE VERTIDOS CITRÍCOLAS MEDIANTE TRATAMIENTOS COMBINADOS.

7.1. Introducción.	7-1
7.2. Estrategia general para el desarrollo de sistemas combinado de tratamiento.	7-4
7.3. Muestras objeto de estudio.	7-8
7.4. Métodos de análisis de parámetros físico-químicos.	7-8
7.5. Materiales y reactivos.	7-8

7.6.	Parámetros indicadores de la evolución del tratamiento.	7-9
7.7.	Sistema compuesto por coagulación-floculación-decantación y tratamiento pseudo-Fenton (CFD/PF).	7-10
7.7.1.	Procedimiento general de trabajo.	7-10
7.7.2.	Resultados e interpretación.	7-12
7.8.	Sistema compuesto por proceso pseudo-Fenton y coagulación-floculación-decantación (PF/CFD).	7-17
7.8.1.	Procedimiento general de trabajo.	7-17
7.8.2.	Resultados e interpretación.	7-19
7.9.	Sistema compuesto por proceso pseudo-Fenton y coagulación-floculación-decantación /tratamiento biológico de lodos activos (PF/CFD/SBR).	7-24
7.9.1.	Procedimiento general de trabajo.	7-24
7.9.2.	Resultados e interpretación.	7-26
7.9.2.1.	Puesta en marcha y adaptación de los microorganismos.	7-26
7.9.2.2.	Tratamiento de vertidos citrícolas parcialmente degradados mediante proceso pseudo-Fenton.	7-27
7.10.	Propuesta final de depuración.	7-31

CAPÍTULO 8. VALORACIÓN ECONÓMICA.

8.1.	Introducción.	8-1
8.2.	Aspectos generales para el desarrollo del estudio de costes.	8-2
8.2.1.	Costes Totales de Inversión (CTI).	8-3
8.2.2.	Costes de Producción Totales (CPT).	8-7
8.3.	Resultados del análisis de costes.	8-11
8.3.1.	Determinación de costes totales de producción.	8-12
8.3.2.	Estudio comparativo de costes.	8-16

CAPÍTULO 9. CONCLUSIONES.

CAPÍTULO 10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

ANEXOS

ANEXO I. Procesamiento industrial de los cítricos.

ANEXO II. Metodología para la implementación de la PML en el sector agroindustrial.

ANEXO III. Metodología analítica.

ANEXOIV. Datos de radiación solar y temperatura.

Índice de figuras

Capítulo 2

Figura 2.1.	Variación del consumo de zumo de naranja a nivel mundial, campañas 2008–2012.	2-2
Figura 2.2.	Producción y destino de los cítricos de Cuba, 1958–1994.	2-3
Figura 2.3.	Agroindustria citrícola de Cuba.	2-5
Figura 2.4.	Diagrama de flujo de proceso productivo.	2-9
Figura 2.5.	Diagrama resumido de flujo de agua.	2-12
Figura 2.6.	Esquema de estrategia actuación (minimización/depuración) para el control de la contaminación al medio hídrico.	2-17

Capítulo 3

Figura 3.1.	Estrategia de Producción Más Limpia.	3-3
Figura 3.2.	Organigrama de la empresa, Empresa Industrial de Cítricos “Héroes de Girón”.	3-5
Figura 3.3.	Análisis de Entrada/Salida del proceso de producción.	3-5
Figura 3.4.	Indicadores de producción: consumo de agua y volumen de efluentes industriales (m ³ /t de fruta procesada).	3-9
Figura 3.5.	Diagrama de flujo de procesos, línea de obtención de AEF.	3-10
Figura 3.6.	Esquema del flujo tecnológico para el tratamiento de aguas residuales. Empresa Industrial de Cítricos “Héroes de Girón”.	3-13
Figura 3.7.	Diagrama de flujo propuesto después de la aplicación de las herramientas de PML.	3-17
Figura 3.8.	Esquema tecnológico para el reuso del agua de condensado vegetal como agua de alimentación de la caldera.	3-36
Figura 3.9.	Concentración de materia orgánica, medida como DQO (mgO ₂ /L), de los efluentes industriales de la ECHG.	3-39
Figura 3.10.	Concentración de materia orgánica, medida como DQO (mgO ₂ /L), de los efluentes a la salida de la planta de tratamiento.	3-40

Capítulo 4

- Figura 4.1. Esquema de etapas en un reactor biológico secuencial (SBR) durante un ciclo de operación. 4-5
- Figura 4.2. Equipo Jar-Test SBS® empelado en los ensayos de coagulación-floculación-decantación. 4-11
- Figura 4.3. Influencia de las variables seleccionadas en los ensayos de coagulación-floculación-decantación con cloruro férrico. A ($DQO_{inicial} = 6000$ mgO_2/L); B ($DQO_{inicial} = 10000$ mgO_2/L). 4-17
- Figura 4.4. Representación gráfica de las interacciones entre variables en los ensayos de coagulación-floculación-decantación con cloruro férrico. A ($DQO_{inicial} = 6000$ mgO_2/L); B ($DQO_{inicial} = 10000$ mgO_2/L). 4-17
- Figura 4.5. Diagrama de Pareto de los efectos estandarizados en los ensayos de coagulación-floculación-decantación con cloruro férrico ($DQO_{inicial} = 6000$ mgO_2/L). 4-18
- Figura 4.6. Diagrama de Pareto de los efectos estandarizados en los ensayos de coagulación-floculación-decantación con cloruro férrico ($DQO_{inicial} = 10000$ mgO_2/L). 4-18
- Figura 4.7. Gráficos de superficie respuesta tridimensional. A ($DQO_{inicial} = 6000$ mgO_2/L); B ($DQO_{inicial} = 10000$ mgO_2/L). 4-19
- Figura 4.8. Influencia del pH sobre la reducción de la materia orgánica. A ($DQO_{inicial} = 6000$ mgO_2/L); B ($DQO_{inicial} = 10000$ mgO_2/L). 4-22
- Figura 4.9. Influencia del pH sobre la eliminación de los SST y la turbidez. A ($DQO_{inicial} = 6000$ mgO_2/L); B ($DQO_{inicial} = 10000$ mgO_2/L). 4-23
- Figura 4.10. Influencia del pH sobre los parámetros de sedimentabilidad. A ($DQO_{inicial} = 6000$ mgO_2/L); B ($DQO_{inicial} = 10000$ mgO_2/L). 4-24
- Figura 4.11. Influencia de la dosis de coagulante sobre la reducción de la materia orgánica. A ($DQO_{inicial} = 6000$ mgO_2/L); B ($DQO_{inicial} = 10000$ mgO_2/L). 4-25
- Figura 4.12. Influencia de la dosis de coagulante sobre la eliminación de los SST y la turbidez. A ($DQO_{inicial} = 6000$ mgO_2/L); B ($DQO_{inicial}$

- = 10000 mgO₂/L). 4-26
- Figura 4.13. Influencia de la dosis de coagulante sobre los parámetros de sedimentabilidad. A (DQO_{inicial} = 6000 mgO₂/L); B (DQO_{inicial} = 10000 mgO₂/L). 4-27
- Figura 4.14. Influencia de la dosis y tipo de floculante sobre la reducción de la materia orgánica (DQO_{inicial} = 6000 mgO₂/L). (A) Zona 1 de optimización; (B) Zona 2 de optimización. 4-31
- Figura 4.15. Influencia de la dosis y tipo de floculante sobre la reducción de la materia orgánica (DQO_{inicial} = 10000 mgO₂/L). (A) Zona 1 de optimización; (B) Zona 2 de optimización. 4-32
- Figura 4.16. Influencia de la dosis y tipo de floculante sobre la eliminación de los SST y turbidez (DQO_{inicial} = 6000 mgO₂/L). (A) Zona 1 de optimización; (B) Zona 2 de optimización. 4-32
- Figura 4.17. Influencia de la dosis y tipo de floculante sobre la eliminación de los SST y turbidez (DQO_{inicial} = 10000 mgO₂/L). (A) Zona 1 de optimización; (B) Zona 2 de optimización. 4-33
- Figura 4.18. Influencia de la dosis y tipo de floculante sobre los parámetros de sedimentabilidad (DQO_{inicial} = 6000 mgO₂/L). (A) Zona 1 de optimización; (B) Zona 2 de optimización. 4-33
- Figura 4.19. Influencia de la dosis y tipo de floculante sobre los parámetros de sedimentabilidad (DQO_{inicial} = 10000 mg/L). (A) Zona 1 de optimización; (B) Zona 2 de optimización. 4-34
- Figura 4.20. Esquema del reactor de metacrilato utilizado para los tratamientos Biológicos. (A) vista frontal de una sección; (B) vista lateral. 4-36
- Figura 4.21. Evolución de la DQO durante la puesta en marcha del SBR. 4-41
- Figura 4.22. Evolución temporal del rendimiento de eliminación de materia orgánica durante el tercer ciclo de operación del SBR (DQO_{inicial} = 2150 mgO₂/L). 4-43
- Figura 4.23. Evolución temporal del rendimiento de eliminación de materia orgánica durante el tercer ciclo de operación del SBR

	(DQO _{inicial} = 6000–10000 mgO ₂ /L).	4-44
Figura 4.24.	Microorganismos presentes en el reactor. (A) desarrollo de bulking filamentoso, contraste de fase 1000x, (B) Vorticellasp, contraste de fase 400x y (C) quiste (probablemente de V. aquadulcis), contraste de fase 400x.	4-45
Capítulo 5		
Figura 5.1.	Especies de Fe ³⁺ presentes en agua a una concentración de hierro total de 10 ⁻³ M, una fuerza iónica de 1 M y a 25 °C en función del pH (Gallard et al., 1999).	5-7
Figura 5.2.	Publicaciones relacionadas con los procesos Fenton y pseudo-Fenton desde el año 2002 hasta junio del 21013 (Fuente: www.sciencedirect.com palabras clave utilizada en la búsqueda: Fenton, photo-Fenton y solar photo-Fenton).	5-12
Figura 5.3.	Cámara solar ATLAS SUNTEST CPS+.	5-16
Figura 5.4.	Espectro electromagnético y luz visible.	5-17
Figura 5.5.	Distribución de la intensidad de radiación solar en la superficie terrestre. Fuente: www.cubaenergía.cu .	5-18
Figura 5.6.	Distribución de la irradiación solar media para el mes de septiembre recibido en España, año 2013. Fuente: www.satel-light.com .	5-19
Figura 5.7.	Influencia de las variables seleccionadas en los procesos pseudo-Fenton para la determinación de ROS.	5-29
Figura 5.8.	Representación gráfica de las interacciones entre variables en los procesos pseudo-Fenton para la determinación de ROS.	5-30
Figura 5.9.	Diagrama de Pareto de los efectos estandarizados sobre el factor respuesta en los procesos pseudo-Fenton para la determinación de ROS.	5-30
Figura 5.10.	Gráficos de Medias e intervalos de incertidumbre de variables en el análisis multifactorial de la varianza.	5-33
Figura 5.11.	Diagrama de efectos de interacciones entre variables significativas en el análisis multifactorial de la varianza.	5-33

- Figura 5.12. Degradación de cloroformo en los procesos pseudo-Fenton asistidos con radiación artificial; pH 4; Fe^{3+} : 1, 2, 5, 10 y 15 mg/L (COD₀ = 800 mg/L). 5-34
- Figura 5.13. Degradación de cloroformo en los proceso pseudo-Fenton asistidos con radiación artificial; pH 7; Fe^{3+} : 1, 2, 5, 10 y 15 mg/L (COD₀ = 800 mg/L). 5-34
- Figura 5.14. Consumo de peróxido de hidrógeno en los procesos pseudo-Fenton asistidos con radiación artificial; pH 4; Fe^{3+} : 1, 2, 5, 10 y 15 mg/L (COD₀ = 800 mg/L). 5-36
- Figura 5.15. Consumo de peróxido de hidrógeno en los procesos pseudo-Fenton asistidos con radiación artificial; pH 7; Fe^{3+} : 1, 2, 5, 10 y 15 mg/L (COD₀ = 800 mg/L). 5-36
- Figura 5.16. Comportamiento de la concentración de catalizador en los procesos pseudo-Fenton asistidos con radiación artificial. 5-37
- Figura 5.17. Influencia de las variables seleccionadas en el proceso pseudo-Fenton para el tratamiento de vertidos citrícolas. 5-40
- Figura 5.18. Representación gráfica de las interacciones entre variables en el proceso pseudo-Fenton para el tratamiento de vertidos citrícolas. 5-41
- Figura 5.19. Diagrama de Pareto de los efectos estandarizado sobre el factor respuesta en el proceso pseudo-Fenton para el tratamiento vertidos citrícolas. 5-41
- Figura 5.20. Gráfico de contorno del factor respuesta en el proceso pseudo-Fenton para vertidos citrícolas con DQO_{inicial} de 1000 mgO₂/L. 5-42
- Figura 5.21. Gráfico de contorno del factor respuesta en el proceso pseudo-Fenton para vertidos citrícolas con DQO_{inicial} de 6000 mg O₂/L. 5-43
- Figura 5.22. Gráfico de contorno del factor respuesta en el proceso pseudo-Fenton para vertidos citrícolas con DQO_{inicial} de 10000 mg O₂/L. 5-43
- Figura 5.23. Distribución normal de probabilidad (radiación artificial UV-vis / radiación solar natural). 5-56
- Figura 5.24. Gráficos de Cajas y Bigotes. DQO_{inicial} = 1000, 6000 y 10000 mgO₂/L. 5-58

Capítulo 6

Figura 6.1.	Esquema de un generador de ozono.	6-4
Figura 6.2.	Mecanismo de reacción del ozono (R radicales libres, M contaminante, S _i atrapadores de radicales, M _{oxidada} contaminante oxidado y P productos.	6-5
Figura 6.3.	Ozonizador Fischer Onzon 500.	6-14
Figura 6.4.	Descripción de la instalación de ozonización.	6-15
Figura 6.5.	Descripción de la instalación utilizada para la calibración del equipo.	6-16
Figura 6.6.	Equipo fotoquímico GR.E. UV 17F Helios Italquartz®.	6-18
Figura 6.7.	Influencia de las variables seleccionadas en los procesos basados en el ozono para el tratamiento de vertidos citrícolas.	6-23
Figura 6.8.	Representación gráfica de las interacciones entre variables en los procesos basados en el ozono para el tratamiento de vertidos citrícolas.	6-23
Figura 6.9.	Diagrama de Pareto de los efectos estandarizados sobre el factor respuesta en los procesos basados en el ozono para el tratamiento de vertidos citrícolas.	6-24
Figura 6.10.	Evolución del color con la aplicación del tratamiento de ozonización.	6-26
Figura 6.11.	Evolución de la turbidez con la aplicación del tratamiento de ozonización.	6-26
Figura 6.12.	Evolución del color con la aplicación del tratamiento O ₃ /H ₂ O ₂ .	6-29
Figura 6.13.	Evolución de la turbidez con la aplicación del tratamiento O ₃ /H ₂ O ₂ .	6-29
Figura 6.14.	Evolución del color con la aplicación del tratamiento O ₃ /UV.	6-33
Figura 6.15.	Evolución del color con la aplicación del tratamiento O ₃ /H ₂ O ₂ /UV.	6-33
Figura 6.16.	Evolución de la turbidez con la aplicación del tratamiento O ₃ /UV.	6-34
Figura 6.17.	Evolución de la turbidez con la aplicación del tratamiento O ₃ /H ₂ O ₂ /UV.	6-34

Capítulo 7

- Figura 7.1. Concepto de integración de POAs y sistemas biológicos. 7-7
- Figura 7.2. Reducción de la materia orgánica en el sistema combinado CFD/PF (DQO_{inicial} = 6000 mgO₂/L). (A) Zona 1 de optimización; (B) Zona 2 de optimización. 7-14
- Figura 7.3. Reducción de la materia orgánica en el sistema combinado CFD/PF (DQO_{inicial} = 10000 mgO₂/L). (A) Zona 1 de optimización; (B) Zona 2 de optimización. 7-15
- Figura 7.4. Influencia del pH sobre la reducción de la materia orgánica en el tratamiento combinado PF/CFD (pH: 8.0, 11.0 y 12.0). 7-21
- Figura 7.5. Evolución temporal del rendimiento de eliminación de materia orgánica durante el tercer ciclo de operación del SBR. 7-28
- Figura 7.6. Evolución temporal de la concentración de la acidez volátil durante el tercer ciclo de operación del SBR. 7-29

Anexo I

- Figura I.1. Sistema tecnológico FMC para extracción de componentes del fruto cítrico. AI-6
- Figura I.2. Sistema de recuperación de aceite, tecnología JBT Food Tech. AI-11

Anexo II

- Figura II.1. Gráfico para determinar pérdidas de vapor a diferentes presiones manométricas y diámetros del orificio de fuga. AII-12
- Figura II.2. Pérdidas de calor por convección y radiación de tuberías no aisladas. AII-13

Anexo III

- Figura III.1. Biómetros para la determinación de la DBO₅ dispuestos sobre un sistema de agitación. AIII-6
- Figura III.2. Equipo de destilación utilizado para la determinación de nitrógeno amoniacal. AIII-14

Anexo IV

- Figura IV.1. Distribución de la Irradiación Global Media Diaria en España (kWh/m^2).
Septiembre 2012. AIV-1
- Figura IV.2. Carácter de la temperatura en España. Septiembre 2012. AIV-2
- Figura IV.3. Radiación Global, Difusa y Directa (GL-DF-DT) en el intervalo de
integración horaria de 11:00–12:00 am, septiembre 2012. AIV-3

Índice de tablas**Capítulo 2**

Tabla 2.1.	Producción y destino de los cítricos en cuba en el período 1995–2000 (datos en miles de toneladas anuales).	2-4
Tabla 2.2.	Composición físico-química media del agua de condensado vegetal.	2-13
Tabla 2.3.	Límites máximos permisibles promedio para las descargas de aguas residuales según la clasificación del cuerpo receptor.	2-26

Capítulo 3

Tabla 3.1.	Balance de materiales en el proceso de obtención aceite exprimido en frío (AEF), campaña 2006/2007.	3-6
Tabla 3.2.	Resumen de la demanda del recurso agua por área, campaña 2006/2007.	3-7
Tabla 3.3.	Consumo de agua por operaciones en las diferentes áreas del proceso productivo.	3-8
Tabla 3.4.	Fracción de aceite en las diferentes corrientes de aguas residuales del proceso de AEF.	3-10
Tabla 3.5.	Caracterización físico-química y microbiológica de efluentes industriales, Empresa Industrial de Cítricos “Héroes de Girón”.	3-11
Tabla 3.6.	Identificación de opciones de PML en el procesamiento industrial de los cítricos.	3-18
Tabla 3.7.	Rendimiento de producción de aceites esenciales.	3-26
Tabla 3.8.	Tabla resumen de la evaluación técnica, económica y ambiental para la opción 1.	3-27
Tabla 3.9.	Tabla resumen de la evaluación técnica, económica y ambiental para la opción 2.	3-29
Tabla 3.10.	Tabla resumen de la evaluación técnica, económica y ambiental para la opción 3.	3-30
Tabla 3.11.	Tabla resumen de la evaluación técnica, económica y ambiental para la opción 4.	3-31

Tabla 3.12.	Tabla resumen de la evaluación técnica, económica y ambiental para la opción 5.	3-32
Tabla 3.13.	Tabla resumen de la evaluación técnica, económica y ambiental para la opción 6.	3-34
Tabla 3.14.	Tabla resumen de la evaluación técnica, económica y ambiental para la opción 6.	3-37
Tabla 3.15.	Comportamiento de la producción anual.	3-38

Capítulo 4

Tabla 4.1.	Caracterización físico-química de la muestra sintética inicial de vertidos citrícolas (valores medios).	4-7
Tabla 4.2.	Instrumentación, metodología, rango de medida y error para la caracterización físico-química.	4-9
Tabla 4.3.	Ficha técnica de coagulante empleado (FeCl_3).	4-10
Tabla 4.4.	Ficha técnica de floculantes empleados.	4-10
Tabla 4.5.	Variables y niveles estudiados.	4-14
Tabla 4.6.	Matriz de diseño y resultados de los ensayos de coagulación-floculación-decantación con cloruro férrico.	4-16
Tabla 4.7.	Condiciones óptimas de operación (en base a Y_{DQO}) por zonas y global.	4-20
Tabla 4.8.	Parámetros físico-químicos de las muestras objeto de estudio para las diferentes condiciones iniciales de pH de los ensayos de CFD.	4-20
Tabla 4.9.	Parámetros físico-químicos del tratamiento de coagulación-floculación-decantación con cloruro férrico a pH natural.	4-21
Tabla 4.10.	Parámetros físico-químicos del tratamiento de coagulación-floculación-decantación con cloruro férrico a pH 6.	4-21
Tabla 4.11.	Parámetros físico-químicos del tratamiento de coagulación-floculación-decantación con cloruro férrico a pH 8.	4-22
Tabla 4.12.	Ensayos de CFD con cloruro férrico y polímeros orgánicos sobre muestras sintéticas de aguas residuales citrícolas	

	(DQO _{inicial} = 6000 mgO ₂ /L).	4-28
Tabla 4.13.	Ensayos de CFD con cloruro férrico y polímeros orgánicos sobre muestras sintéticas de aguas residuales citrícolas (DQO _{inicial} = 10000 mgO ₂ /L).	4-28
Tabla 4.14.	Parámetros físico-químicos del tratamiento de CFD con cloruro férrico y polímeros orgánicos, zona 1 de optimización (DQO _{inicial} = 6000 mgO ₂ /L).	4-29
Tabla 4.15.	Parámetros físico-químicos del tratamiento de CFD con cloruro férrico y polímeros orgánicos, zona 2 de optimización (DQO _{inicial} = 6000 mgO ₂ /L).	4-29
Tabla 4.16.	Parámetros físico-químicos del tratamiento de CFD con cloruro férrico y polímeros orgánicos, zona 1 de optimización (DQO _{inicial} = 10000 mgO ₂ /L).	4-30
Tabla 4.17.	Parámetros físico-químicos del tratamiento de CFD con cloruro férrico y polímeros orgánicos, zona 2 de optimización (DQO _{inicial} = 10000 mgO ₂ /L).	4-30
Tabla 4.18.	Componentes del medio mineral empleado en la puesta en marcha y acondicionamiento de los reactores biológicos (Directiva 82/243/CEE).	4-39
Tabla 4.19.	Parámetros físico-químicos determinados al finalizar la etapa de decantación del tercer ciclo de operación de funcionamiento del SBR.	4-42

Capítulo 5

Tabla 5.1.	Instrumentación, metodología, rango de medida y error para la caracterización físico-química.	5-15
Tabla 5.2.	Variables y niveles estudiados del proceso pseudo-Fenton en la determinación de ROS.	5-21
Tabla 5.3.	Variables y niveles estudiados del proceso pseudo-Fenton en el tratamiento de vertidos citrícolas.	5-23
Tabla 5.4.	Condiciones de operación para la realización del estudio preliminar	

	de la influencia del pH, dosis de H ₂ O ₂ y el tipo de radiación en los procesos pseudo-Fenton.	5-26
Tabla 5.5.	Estudio de la influencia de la radiación, H ₂ O ₂ y pH en la generación de ROS.	5-27
Tabla 5.6.	Matriz de diseño y resultados del proceso pseudo-Fenton en la determinación de ROS.	5-29
Tabla 5.7.	Análisis de la Varianza para Y _{COD} 90 min. Sumas de Cuadrados de Tipo I.	5-31
Tabla 5.8.	Contraste Múltiple de Rangos para Y _{COD} 90 min.	5-32
Tabla 5.9.	Matriz de diseño de experimentos y resultados del tratamiento pseudo-Fenton en muestras sintéticas de aguas residuales citrícolas.	5-39
Tabla 5.10.	Condiciones de operación para el estudio de optimización del proceso pseudo-Fenton asistido con radiación artificial UV-vis.	5-44
Tabla 5.11.	Resultados del tratamiento pseudo-Fenton asistido con radiación artificial UV-vis. DQO _{inicial} = 1000 mgO ₂ /L.	5-45
Tabla 5.12.	Resultados del tratamiento pseudo-Fenton asistido con radiación artificial UV-vis. DQO _{inicial} = 6000 mgO ₂ /L.	5-46
Tabla 5.13.	Resultados del tratamiento pseudo-Fenton asistido con radiación artificial UV-vis. DQO _{inicial} = 10000 mgO ₂ /L.	5-46
Tabla 5.14.	Condiciones de operación para el estudio del tratamiento de vertidos citrícolas mediante proceso pseudo-Fenton asistido con radiación solar natural.	5-51
Tabla 5.15.	Resultados del tratamiento pseudo-Fenton asistido con radiación solar natural.	5-52
Tabla 5.16.	Resumen estadístico comparativo. DQO _{inicial} = 1000 mgO ₂ /L.	5-56
Tabla 5.17.	Resumen estadístico comparativo. DQO _{inicial} = 1000 mgO ₂ /L.	5-57
Tabla 5.18.	Resumen estadístico comparativo. DQO _{inicial} = 1000 mgO ₂ /L.	5-57
Tabla 5.19.	Condiciones de operación seleccionadas para aplicación del proceso pseudo-Fenton en el tratamiento de vertidos citrícolas.	5-59

Tabla 5.20.	Caracterización del efluente de salida del tratamiento pseudo-Fenton en las condiciones óptimas de operación seleccionadas. DQO _{inicial} = 1000 mgO ₂ /L.	5-59
Tabla 5.21.	Caracterización del efluente de salida del tratamiento pseudo-Fenton en las condiciones óptimas de operación seleccionadas. DQO _{inicial} = 6000 mgO ₂ /L.	5-60
Tabla 5.22.	Caracterización del efluente de salida del tratamiento pseudo-Fenton en las condiciones óptimas de operación seleccionadas. DQO _{inicial} = 10000 mgO ₂ /L.	5-60

Capítulo 6

Tabla 6.1.	Propiedades físico-químicas del ozono.	6-3
Tabla 6.2.	Instrumentación, metodología, rango de medida y error para la caracterización físico-química de las muestras.	6-12
Tabla 6.3.	Condiciones de operación del ozonizador.	6-13
Tabla 6.4.	Variables y niveles estudiados en los tratamientos basados en ozono.	6-20
Tabla 6.5.	Matriz de diseño y resultados de los procesos basados en el ozono en muestras sintéticas de aguas residuales citrícolas.	6-22
Tabla 6.6.	Resultado de los parámetros de control en el tratamiento de ozonización sobre vertidos citrícolas.	6-24
Tabla 6.7.	Resultado de los parámetros de control en el tratamiento de peroxona sobre vertidos citrícolas.	6-28
Tabla 6.8.	Concentración de peróxido de hidrógeno residual.	6-30
Tabla 6.9.	Resultado de los parámetros de control en el tratamiento O ₃ /UV sobre vertidos citrícolas.	6-31
Tabla 6.10.	Resultado de los parámetros de control en el tratamiento O ₃ /H ₂ O ₂ /UV sobre vertidos citrícolas.	6-32

Capítulo 7

Tabla 7.1.	Condiciones de operación en el tratamiento combinado CFD/PF.	7-11
Tabla 7.2.	Resultados del tratamiento combinado CFD/PF (DQO _{inicial} = 6000 XX	

	mgO ₂ /L), zona 1 de optimización del proceso CFD.	7-12
Tabla 7.3.	Resultados del tratamiento combinado CFD/PF (DQO _{inicial} = 6000 mgO ₂ /L), zona 2 de optimización del proceso CFD.	7-13
Tabla 7.4.	Resultados del tratamiento combinado CFD/PF (DQO _{inicial} = 10000 mgO ₂ /L), zona 1 de optimización del proceso CFD.	7-13
Tabla 7.5.	Resultados del tratamiento combinado CFD/PF (DQO _{inicial} = 10000 mgO ₂ /L), zona 2 de optimización del proceso CFD.	7-14
Tabla 7.6.	Condiciones de operación en el tratamiento combinado PF/CFD.	7-18
Tabla 7.7.	Resultados del tratamiento combinado PF/CFD (DQO _{inicial} = 10000 mgO ₂ /L).	7-20
Tabla 7.8.	Condiciones de operación en el tratamiento combinado PF/CFD/SBR.	7-25
Tabla 7.9.	Parámetros físico-químicos del efluente del proceso PF/CFD y carga másica alimentada al reactor biológico.	7-27

Capítulo 8

Tabla 8.1.	Porcentaje de cada uno de los ítems considerados en los costes directos.	8-4
Tabla 8.2.	Coste unitario de reactivos y servicios.	8-8
Tabla 8.3.	Costes de inversión totales de la alternativa propuesta.	8-13
Tabla 8.4.	Costes de producción totales.	8-14
Tabla 8.5.	Costes de operación de la planta de depuración ubicada en la Empresa Industrial de Cítricos “Héroes de Girón”.	8-16
Tabla 8.6.	Caracterización de los lodos biológicos.	8-17

Anexo I

Tabla I.1.	Productos y subproductos posibles a obtener en planta procesadora de cítricos.	AI-1
------------	--	------

Anexo II

Tabla II.1.	Modelo de registro de consumos diarios.	AII-3
-------------	---	-------

Tabla II.2.	Balance de flujo de agua. Ejemplo ilustrativo.	AII-5
Tabla II.3.	Generación de opciones de PML.	AII-6
Tabla II.4.	Objetivos, metas y acciones. Ejemplo ilustrativo.	AII-8
Tabla II.5.	Plan de acción. Ejemplo ilustrativo.	AII-9
Tabla II.6.	Factores de emisión de gases contaminantes.	AII-11
Tabla II.7.	Estimación de pérdidas de agua.	AII-11
Tabla II.8.	Estimación de pérdida de agua por fugas en líneas de conducción (presión en la línea 0.1 kPa).	AII-12

Anexo III

Tabla III.1.	Volumen total de muestra en función del rango de medida de DBO ₅ esperada.	AIII-5
--------------	---	--------

Anexo IV

Tabla IV.1.	Datos de Radiación Global (10 kJ/m ²).	AIV-5
Tabla IV.2.	Datos de Radiación Difusa (10 kJ/m ²).	AIV-6
Tabla IV.2.	Datos de Radiación Directa (10 kJ/m ²).	AIV-7

Glosario de abreviaturas

AEF	Aceite exprimido en frío
AEMET	Agencia Estatal de Meteorología
CFD	Coagulación-floculación-decantación
CIP	Clean in Face
Cm	Carga másica
COD	Carbono orgánico disuelto
DBO ₅	Demanda bioquímica de oxígeno
DOE	Design of Experiments
DQO	Demanda química de oxígeno
EAN	Estrategia Ambiental Nacional de Cuba
EDAR	Estación Depuradora de Aguas Residuales
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura
GEF	Grupo Empresarial Frutícola
HACCP	Hazard Analysis and Critical Control Points
ISO	International Organization for Standardization
JCCN	Jugo concentrado de naranja
JCCT	Jugo concentrado congelado de toronjo o pomelo
JS	Jugo simple
MINAGRI	Ministerio de Agricultura de Cuba
MLVSS	Concentración de microorganismos (SSV) en el licor de mezcla
ONUDI	Organización de las Naciones Unidas para el Desarrollo Industrial
PF	Pseudo-Fenton
PML	Producción Más Limpia
PNUMA	Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente
POA	Proceso de oxidación avanzada
ROS	Especies reactivas del oxígeno
SBR	Sequencing batch reactor
SGF	Sure Global Fair
SST	Sólidos suspendidos totales
SSV	Sólidos suspendidos volátiles
t _{RC}	Tiempo de retención celular

TRH	Tiempo de retención hidráulico
UE	Unión Europea
USADA	Departamento de Agricultura de Estados Unidos
UV	Ultravioleta
UV/VIS	Ultravioleta/Visible

Capítulo 1.

Introducción y objetivos

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

En la actualidad la contaminación del medio ambiente y la destrucción de los recursos naturales han suscitado una creciente preocupación y su debate alcanza a todos los sectores de la sociedad. Esto es debido, fundamentalmente, a la paulatina toma de conciencia en materia medioambiental, tratando de conseguir el equilibrio entre el desarrollo económico, social y ambiental, pilares fundamentales del desarrollo sostenible, por los peligros que la degradación del medio ambiente entraña para el presente y futuro de la humanidad.

En este ámbito, la industria juega un papel clave en la economía, así como también es uno de los contribuyentes esenciales para el desarrollo de los países. Sin embargo, los efectos producidos al medio ambiente por su actividad son innegables.

La mayor fuente de contaminación de las aguas se debe principalmente al aporte puntual de decenas de miles de metros cúbicos de aguas residuales derivados de actividades domésticas, urbanas, industriales y de la actividad agropecuaria. Según datos del informe de vigilancia tecnológica “*Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales*” (Rodríguez et al., 2006), el sector productivo no solo es el que más gasta, sino que además es el que más contamina.

El agua representa un recurso natural cada vez más escaso mundialmente, tanto a nivel superficial como subterráneo, que atesora no sólo un valor necesario para el desarrollo económico, sino también social y ambiental. Se prevé que en 2025 el consumo anual global de agua destinado a uso industrial supere la barrera de los 1.170 km³/año, cifra que en 1995 era de 752 km³/año (UNESCO-WWAP, 2003; Rodríguez et al., 2006).

En Cuba, el Programa Nacional de Lucha contra la Contaminación del Medio Ambiente 2009–2015 (Resolución No. 23/2009), identifica dentro de los principales problemas ambientales la carencia y dificultad con la disponibilidad y calidad del agua, así como la contaminación de las aguas interiores y costeras por falta de control de las fuentes contaminantes, entre otros aspectos. Uno de sus objetivos estratégicos propone el incremento del uso racional del agua, así como el desarrollo de estrategias y aplicación

de elementos regulatorios en el control de los vertidos mediante objetivos específicos como: prevenir, reducir y controlar la contaminación provocada por el vertido inadecuado, con énfasis en la aplicación de prácticas de Producción Más Limpia, el uso eficiente de los recursos y priorizando e incrementando la reutilización y un tratamiento adecuado.

El uso de herramientas de gestión para el consumo y la producción sostenible como la denominada estrategia de “*Producción Más Limpia*” (PML) permite identificar opciones de mejora desde un punto de vista económico, ambiental, social y tecnológico de las operaciones llevadas a cabo en determinado proceso, producto o servicio, aplicando tanto medidas preventivas como correctoras (ONUDI, 2004). En la investigación a desarrollar durante esta Tesis Doctoral, esta herramienta se aplica en una industria citrícola ubicada en Cuba y el estudio se centra en la minimización del consumo de agua y la reducción de la contaminación al medio hídrico de sus vertidos, tanto en volumen como en composición.

Los efluentes citrícolas se caracterizan por su marcado carácter estacional. Las aguas residuales citrícolas se generan fundamentalmente en las etapas de proceso de producción de zumos cítricos (simple o concentrado), en la extracción y purificación de aceites esenciales y procesamiento del hollejo cítrico como principales subproductos, y durante las operaciones de limpieza de equipos e instalaciones industriales (Prevéz y Sanchez-Osuna, 2007). El volumen de agua residual generado puede estar en torno a 1.96 m³ por tonelada de fruta procesada (World Bank et al., 1998).

A pesar de que se puedan aplicar medidas de minimización adecuadas para la reducción de volumen y contaminación de los efluentes en las industrias citrícolas, habitualmente sus aguas residuales todavía presentan cierta contaminación como para que sea necesario realizar tratamientos de depuración en las propias instalaciones industriales, de forma que se garantice un vertido adecuado al medio hídrico en cumplimiento de la normativa vigente. Tradicionalmente, para el tratamiento de estos efluentes se realiza en primer lugar un desbaste de los sólidos gruesos, seguido por una homogenización en balsas abiertas y una posterior neutralización como tratamiento previo a un sistema de depuración biológico.

Como tratamiento biológico para la depuración de los vertidos citrícolas se han utilizado como métodos más comunes los tratamientos aerobios (Kubiak y Dubuis, 1982). Sin embargo, estos tratamientos resultan a menudo deficientes debido a la elevada variabilidad de estos efluentes tanto en composición como en caudal; así como a los elevados tiempos de retención hidráulicos y superficies requeridas para su implantación y la defectuosa decantabilidad de los fangos por escasa densidad de los mismos (bulking) (Carrand y Bonef, 1992).

Como opciones de mejora para el funcionamiento de los sistemas de tratamiento de depuración biológico instalados en estas industrias, se han evaluado etapas previas basadas en la reducción de materia orgánica, eliminación de sólidos, turbidez, color, etc., a través de diferentes procesos, que permiten un incremento de la biodegradabilidad y accesibilidad de los sustratos. En esta línea, los de Procesos de Oxidación Avanzada (POAs), podrían ser empleados como complemento o alternativa a otros tratamientos convencionales utilizados.

Los POAs son técnicas basadas en la generación de Especies Reactivas del Oxígeno (ROS) muy reactivas y de ataque poco selectivo, con un elevado poder de oxidación y desinfección sobre los contaminantes y microorganismos presentes en el agua sin producir en un principio ningún subproducto peligroso (Ormad et al., 2006). Estas especies pueden ser generadas en distintos procesos haciendo uso de sustancias como el ozono, peróxido de hidrógeno, catalizadores metálicos, radiación artificial y solar, etc.

La aplicación de estas técnicas es aún restrictiva, debido fundamentalmente a los costes que habitualmente llevan asociados. En primer lugar, los costes de instalación y en segundo lugar, el coste de oxidante y energía eléctrica, relativamente alto si se pretende obtener la oxidación completa de las sustancias. Estos costes se pueden reducir con un empleo eficiente de reactivos, con el uso de la radiación solar natural como fuente energética en los procesos fotocatalíticos o mediante su uso como tratamiento parcial de depuración.

El grupo de investigación “*Calidad y Tratamiento de Aguas*” de la Universidad de Zaragoza (grupo consolidado de investigación por Resolución del Gobierno de Aragón-

T33) en el que se enmarca la presente Tesis Doctoral, tiene entre sus líneas de actuación prioritarias la investigación sobre técnicas de oxidación avanzada aplicadas a la eliminación de contaminantes orgánicos peligrosos o no peligrosos y gérmenes patógenos, tanto en aguas residuales como naturales y al desarrollo de tecnologías de tratamiento de aguas residuales (industriales y urbanas).

Dentro de los POAs más utilizados por el grupo de investigación se encuentran los procesos Fenton y los procesos basados en el ozono. Los procesos Fenton se comenzaron a aplicar como consecuencia de la concesión del proyecto CICYT-REN 2000-1410 “Tratamientos físico-químicos de las aguas residuales procedentes de la elaboración del vino: depuración a escala real y con técnica Fenton”. Desde este momento, una parte de la investigación del grupo se ha centrado en la aplicación de procesos Fenton/pseudo-Fenton en la degradación de organoclorados (Ormad et al., 2004), el tratamiento de lixiviados derivados del caucho (Sarasa et al., 2006), a vertidos que presentan altas concentraciones de sustancias refractarias (Watts et al., 2005; Mosteo et al., 2008), en la degradación de vertidos procedentes de la industria vinícola (Ormad et al., 2006; Mosteo et al., 2006, 2007, 2008; Lucas et al., 2009), utilizando este proceso como tratamiento único o como etapa previa a un proceso biológico y en la regeneración de aguas residuales urbanas (Rodríguez-Chueca, 2013; Rodríguez-Chueca et al., 2012, 2014). Por su parte, los tratamientos basados en el uso del ozono se han aplicado como alternativa o complemento a los procesos convencionales de desinfección de aguas naturales y residuales (Lanao, 2012) y en la eliminación de otros contaminantes orgánicos e inorgánicos perjudiciales para la salud humana (Miguel, 2010), enmarcado en los proyectos de investigación “Aplicación de Técnicas de Oxidación Avanzada en la Potabilización de Aguas Naturales de la Cuenca del Río Ebro” (CTM2005-04585/TECNO) y “Regeneración de aguas depuradas mediante procesos de oxidación avanzada”(CTM2008-01876/TECNO).

El presente trabajo de investigación, el cual constituye esta Tesis Doctoral, ha sido apoyado económicamente a través de DGA-FSE, por una ayuda de estudio de doctorado de la Universidad de Zaragoza en colaboración con el Banco Santander en el marco de la convocatoria de ayudas Universidad de Zaragoza-Santander para latinoamericanos, curso 2011-2012 (Tablón de anuncios No 44, 26/01/2011) y por el Campus Iberus a

partir de la convocatoria de Ayudas para Investigadores Invitados en Campus Iberus “Proyecto financiado por el Ministerio de Educación en el marco del Programa Campus de Excelencia Internacional” (CEF11-0017).

El objetivo principal de esta Tesis Doctoral es la prevención, reducción y control de la contaminación generada por la industria citrícola mediante la aplicación de la “*Producción Más Limpia*” y el estudio de nuevas alternativas de depuración mediante *Procesos de Oxidación Avanzada*, en concreto basados en la aplicación del reactivo de Fenton y el ozono, y sistemas combinados con procesos convencionales para el tratamiento de sus vertidos, que permita conocer su alcance, tanto a nivel técnico como económico en vista a establecer su aplicación a escala real.

Este objetivo principal se desglosa en los siguientes objetivos secundarios a alcanzar:

1. Minimizar la carga contaminante de los efluentes de las industrias citrícolas y el uso de los recursos que intervienen en el proceso a partir de la aplicación de la estrategia de Producción Más Limpia, con un énfasis hacia la minimización del consumo de agua, mejora de la productividad, el incremento de la eficiencia de los procesos de operación y la reducción del impacto en el medio ambiente.
2. Estudiar la aplicación de diferentes técnicas de tratamientos convencionales como tratamiento de aguas residuales de la industria citrícola (procesos de coagulación-floculación-decantación y tratamiento biológico). Se analizan las principales variables que influyen en los diferentes procesos aplicados.
3. Estudiar la aplicación de Procesos de Oxidación Avanzada como tratamiento de aguas residuales de la industria citrícola. Entre ellos se evalúan los procesos Fenton en fase homogénea y procesos basados en el ozono (O_3 , O_3/UV , O_3/H_2O_2 , $O_3/H_2O_2/UV$).
4. Estudiar la aplicación de sistemas de depuración compuestos por la combinación de procesos convencionales (proceso de coagulación-floculación y tratamiento biológico) y proceso Fenton para el tratamiento de las aguas residuales de la industria citrícola.

5. Realizar un estudio económico preliminar de la propuesta final de depuración para el tratamiento de vertidos de la industria cítrica.

La memoria de esta Tesis Doctoral se estructura en diez capítulos y cuatro anexos.

Tras el presente capítulo “**Introducción y objetivos**”, en el capítulo dos “**La industria de procesamiento de cítricos**” se realiza una exposición teórica de aspectos de interés del sector cítrico a nivel mundial y en el caso específico de Cuba. Se indican los aspectos generales de la contaminación hídrica generada durante el procesamiento industrial de los cítricos, así como la normativa vigente aplicable en materia de vertido de aguas residuales en el marco regulatorio cubano.

En el capítulo tres, “**La Producción Más Limpia como herramienta de sostenibilidad para las industrias procesadoras de cítricos en Cuba**”, se presentan los conceptos teóricos para la aplicación de la estrategia de Producción Más Limpia, así como los datos generales de la industria objeto de la evaluación. Así mismo, se propone una metodología para la ejecución de las evaluaciones de PML y se muestran los resultados prácticos obtenidos haciendo énfasis en las principales opciones de mejora relacionadas con el control de la contaminación al medio hídrico. Por último, se analiza el impacto de las opciones implementadas en el sistema de gestión empresarial.

En el cuarto capítulo, “**Tratamiento de vertidos cítricos mediante procesos convencionales**”, se determinan las condiciones óptimas del tratamiento por coagulación-floculación-decantación y se estudia la degradación de los vertidos cítricos mediante un tratamiento biológico de lodos activos en un reactor discontinuo secuencial (SBR) a escala de laboratorio, estableciéndose el rango de aplicación, relativo a concentración de materia orgánica, en el cual el sistema se desarrolla de manera eficaz y el funcionamiento es adecuado.

En el capítulo cinco, “**Estudio del tratamiento de vertidos cítricos mediante procesos pseudo-Fenton**”, en primer lugar se muestra un estudio relativo sobre las principales variables que afectan la generación de Especies Reactivas del Oxígeno (ROS) en procesos pseudo-Fenton. Posteriormente, se presentan los resultados de la

aplicación del proceso pseudo-Fenton en el tratamiento de vertidos citrícolas utilizando como fuente de radiación UV, luz solar artificial y natural. Además, se incluye un análisis de las variables más importantes implicadas en la degradación de la materia orgánica presente en estos vertidos.

En el capítulo seis, “**Tratamiento de vertidos citrícolas mediante procesos basados en el Ozono**”, se presenta el estudio del tratamiento de vertidos citrícolas a través de la aplicación de procesos basados en el ozono (O_3 , O_3/OH^{\cdot} , O_3/UV , O_3/H_2O_2 y $O_3/H_2O_2/UV$), a partir de la identificación de la influencia de las variables que pueden afectar al proceso/s y el análisis de la evolución de diferentes parámetros indicadores de contaminación.

El capítulo siete, “**Depuración de vertidos citrícolas mediante tratamientos combinados**”, ilustra el desarrollo de distintos sistemas combinados de depuración compuestos por proceso de coagulación-floculación-decantación, proceso pseudo-Fenton y tratamiento biológico de lodos activos en un reactor discontinuo secuencial. Finalmente, se realiza una propuesta de depuración de los vertidos citrícolas teniendo en cuenta la normativa vigente en Cuba.

En el capítulo ocho, “**Valoración económica**”, se realiza un estudio económico preliminar de la secuencia experimental de mayor interés, desde el punto de vista técnico, propuesta para el tratamiento de los vertidos de la industria cítrica.

Para finalizar, el capítulo nueve recoge las principales “**Conclusiones**” obtenidas consecuencia del trabajo desarrollado y el capítulo diez contiene las “**Referencias bibliográficas**”, consultadas y referenciadas a lo largo de la memoria. La memoria se completa con cuatro anexos.

El trabajo llevado a cabo durante esta Tesis Doctoral ha dado lugar a la publicación de artículos en revistas científicas (nacionales e internacionales), un capítulo de un libro, un libro completo y a contribuciones en diversos congresos publicadas casi todas ellas en Actas con ISBN, tal y como se muestra a continuación:

- Prévex L., Abreu S., Fernández C., Guzmán J., Moya R., Bello M. 2009. La PML como estrategia de sostenibilidad para la industria frutícola cubana. *Revista Citrifrut*, 25 (2), 3-6.
- Guzmán J., Menéndez C., Prévex L., Abreu S., Fernández C., Moya R., Bello M., Mesa J., Oliva M., Olivera L.A. 2011. Sostenibilidad del proceso de obtención de Aceite Esencial Cítrico. Aplicación de la producción Más Limpia (PML). *Ingeniería Química*, 499, 52-57.
- Leticia Prevez-Pascual, Liván González-Rodríguez, Sheyla Abreu-Saiz, José Guzmán-Hidalgo y Rogers Moya-González. 2011. Utilización del condensado vegetal como agua de alimentación de la caldera en el procesamiento industrial de cítricos. *Revista CENIC Ciencias Químicas*, 42 (1), 37-41.
- Guzmán J., Mosteo R., Ormad M.P, Ovelleiro J.L. 2015. Combined Photo-Fenton–SBR Processes for the Treatment of Wastewater from the Citrus Processing Industry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63 (2), 391–397.
- Guzmán J., Mosteo R., Alba J.A., Sarasa J., Ovelleiro J.L. Evaluation of photo-Fenton and ozone based processes as citrus wastewater pre-treatments. *Separation and Purification Technology*. **En proceso**.
- Guzmán J. Sostenibilidad del proceso de obtención de aceite esencial cítrico (Spanish Edition). Academic Publishing GmbH & Co. KG: Alemania, 2012. ISBN: 978-3-8484-5530-0.
- Leticia Prevez Pascual, Sheyla Abreu Saiz, Rogers Moya González, José Guzmán Hidalgo, Marilin Bello Álvarez, Biagio F. Giannetti. Experiences of the Cuban Cleaner Production Focal Point for Agro-industry. In *Advances in Cleaner Production. Volume 2*; Biagio F. Giannetti, Cecilia M.V.B. Almeida, Feni Agostinho, Eds.; Environmental Remediation Technologies, Regulations and Safety; Nova Science Publishers: São Paulo, Brazil, 2015. ISBN: 978-1-63463-848-7.
- Abreu S., Prévex L., Fernández C., Guzmán J., Moya R., Bello M., Pozo B., Gámez L., Villalón A., Barbería M A., Lobo J., Vitón D., Menéndez R., León Y. 2009. PML: Sostenibilidad para el sector Agroindustrial Cubano. *Actas de la VII Convención Internacional de Medio Ambiente y Desarrollo*. La Habana (Cuba). ISBN 978-959-304-003-7.

- Guzmán J., Menéndez C., Prévez L., Abreu S., Fernández C., Moya R., Bello M. 2011. Sostenibilidad del proceso de obtención de aceite esencial cítrico. Actas de la VIII Convención Internacional de Medio Ambiente y Desarrollo. La Habana (Cuba). ISBN 978-300-018-5.
- Leticia Prévez Pascual, Rogers Moya González, Sheyla Abreu Saíz, José Guzmán Hidalgo, Marilín Bello Rodríguez. 2012. Agroindustrias con fuentes de energía renovable solar para la contribución de la seguridad alimentaria a nivel local. Actas de la V Congreso Internacional de Mecanización Agropecuaria. La Habana (Cuba). ISBN 978-959-285-020-0.
- Guzmán J., Mosteo R., Abreu S., Moya R., Bello M. 2013. Degradación foto-Fenton UV/Solar de aguas residuales de la industria cítrica. Actas del IV Simposio Internacional de Fruticultura Tropical y Subtropical. La Habana (Cuba).
- Guzmán, J., Mosteo, R., Ovelleiro, J.L. 2013. Determinación de especies reactivas del oxígeno en procesos Fenton modificados. Actas de la III Jornadas del Instituto Universitario de Investigación en Ciencias Ambientales de Aragón. Zaragoza (España).
- J. Guzmán, R. Mosteo, M.P. Ormad, P. Valero. 2013. Combined photo-Fenton/SBR processes for the treatment of wastewater from the citrus processing industry. Actas de la 3rd European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes. EAAOP3. Almería (España). ISBN 978-84-15487-99-9.
- Guzmán J., Mosteo R., Ormad M.P, Ovelleiro J.L., Valero P. 2014. Tratamiento de vertidos cítricos mediante sistemas compuestos por procesos físico-químicos convencionales y proceso foto-Fenton. Actas de la XI Reunión de la Mesa Española de Tratamiento de Aguas, 370-373. Alicante (España). ISBN 978-84-616-9173-9.
- Guzmán J., Mosteo R., Alba J.A., Ormad M.P., Ovelleiro J.L. 2014. Evaluación de procesos basados en el ozono para el pretratamiento de vertidos cítricos. 6ª Jornada de jóvenes investigadores en Aragón. Zaragoza (España).

Capítulo 2.

La industria de procesamiento de cítricos

CAPÍTULO 2. LA INDUSTRIA DE PROCESAMIENTO DE CÍTRICOS.

2.1. LOS CÍTRICOS EN EL MUNDO.

Los cítricos son cultivos permanentes y se adaptan fácilmente a diversas condiciones climáticas, facilitando su cultivo en un gran número de países. Sin embargo, las regiones productoras por excelencia se localizan en el continente americano y en el occidente del continente europeo (Braddock, 1995; Aguiar et al., 2012), aunque en los últimos años resulta destacada la producción de cítricos en países emergentes como China e India. Los países del hemisferio norte son los mayores productores de cítricos, con el 58% de la producción mundial, siendo el restante proveniente de los países del hemisferio Sur.

Según los datos estadísticos de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO), la producción de cítricos en 2012 fue liderada por China (22.94 millones de toneladas), Brasil (22.71 millones de toneladas), Estados Unidos (10.45 millones de toneladas), India (8.27 millones de toneladas) México (6.74 millones de toneladas) y España (5.74 millones de toneladas). Por otro lado, España es el principal país exportador del mundo con casi 2.75 millones de toneladas, seguido de Sudáfrica con más de 1.1 millones de toneladas, EE.UU, Egipto, China y Argentina (FAO, 2012; MAGRAMA, 2012).

La producción de cítricos es en su mayoría de naranjas, que abarca un 54% del total según datos del Departamento de Agricultura de Estados Unidos (USADA, 2012); seguida de las mandarinas, tangerinas, clementinas e híbridos similares (25%), limas y limones (11%) y finalmente pomelos y otros (10%).

A nivel mundial, se estima que la naranja se consume en fresco en un 52% en los países productores, sólo un 8% se comercializa en fresco en los mercados mundiales y un 40% es destinado para consumo industrial interno y externo de los países (Espinal et al., 2005).

Con respecto al sector del zumo de naranja, cabe destacar que su producción global está en aumento en los últimos años. Este incremento se debe principalmente a la fuerte

demanda del área de países de la Unión Europea (UE), en donde la demanda del consumo está más orientada al zumo de naranja envasado que al fresco. En la UE, el zumo de naranja es la bebida más popular dentro del segmento general de zumos y de bebidas no alcohólicas (FEDERCITRUS, 2011). Además, ciertos subproductos derivados durante la obtención de los zumos cítricos, como los aceites esenciales, terpenos, hollejo deshidratados, entre otros, disponen de un mercado en desarrollo.

Datos de USADA (2012) sobre las importaciones de concentrado de jugo de naranja realizadas en el 2011, indican que la Unión Europea-27 es el principal importador de este producto, con una participación del 53.5%. Otros países importadores importantes son: Estados Unidos (15.3%), Canadá (8%), China (6.1%) y Japón (5.7%). Observándose un descenso del 3% en la zona europea para el mismo período durante el año 2012, debido a una disminución del consumo en un 12% por la crisis económica (Figura 2.1).

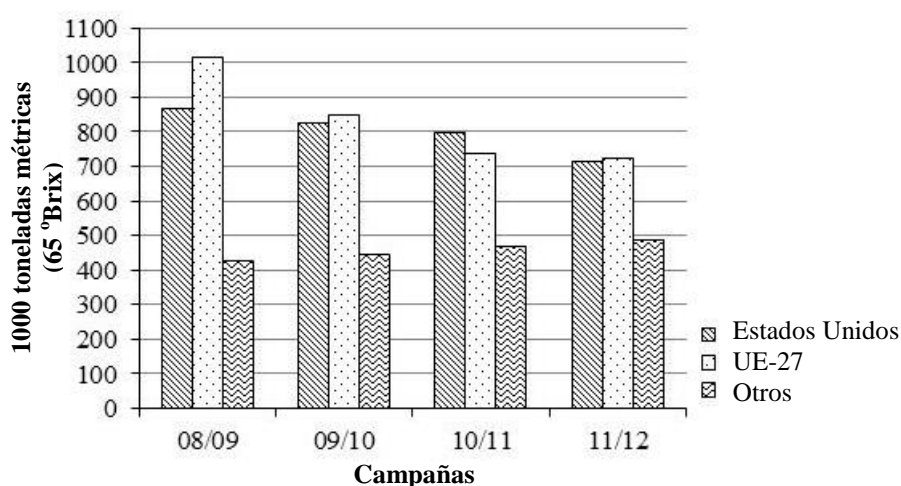


Figura 2.1. Variación del consumo de zumo de naranja a nivel mundial, campañas 2008–2012. (Fuente: Department of Agriculture Foreign Agricultural Service, 2012).

Desde el punto de vista económico, el desarrollo de la industria ha estado directamente vinculado a los precios de los productos en el mercado internacional. En Europa por ejemplo, para el caso de los zumos de naranja, cuyo mercado abastecedor ha estado dominado por países suramericanos, donde Argentina, Cuba, Brasil y México juegan un papel muy importante, el concentrado de naranja congelado de 66°Brix llega a alcanzar un coste de 2000–2100 USD\$/t libre en el transportista y de impuestos no pagados según datos de International Trade Centre (ITC) para el mes de diciembre del 2014

(ITC, 2014). De ahí, entre otras razones la relevancia de este sector para la economía de cada país productor.

2.2. LA INDUSTRIA CITRÍCOLA CUBANA.

2.2.1. Reseña histórica de la citricultura en Cuba.

La agroindustria citrícola cubana fue instituida a finales de la década de los sesenta. Su principal objetivo era el de abastecer el mercado de la Unión Soviética y los países socialistas de Europa del Este, con los que se tenía una estrecha relación económica. Se definió como objetivo principal del programa la exportación de naranjas y de pomelos frescos, la industrialización de la fruta no apta para la exportación en fresco y el abastecimiento interno de fruta fresca (MINAGRI- MINAL, 2000).

A partir de 1975 la producción de cítricos creció en un promedio anual del 14%. En 1990 alcanzó 1.02 millones de toneladas y un área de cultivo de 115000 ha. A finales de la década de los ochenta se exportaban alrededor de 500000 t por cinco puertos del país y más de 200000 t de fruta se procesaban en tres plantas industriales para la producción de jugos para la exportación. El consumo per cápita nacional superó los 25 kg/año. Sin embargo, la desaparición del mercado de los países del bloque socialista provocó grandes pérdidas en la citricultura cubana, que para 1994 había reducido su producción a menos de la mitad como se refleja en la Figura 2.2 (FAO, 2003).

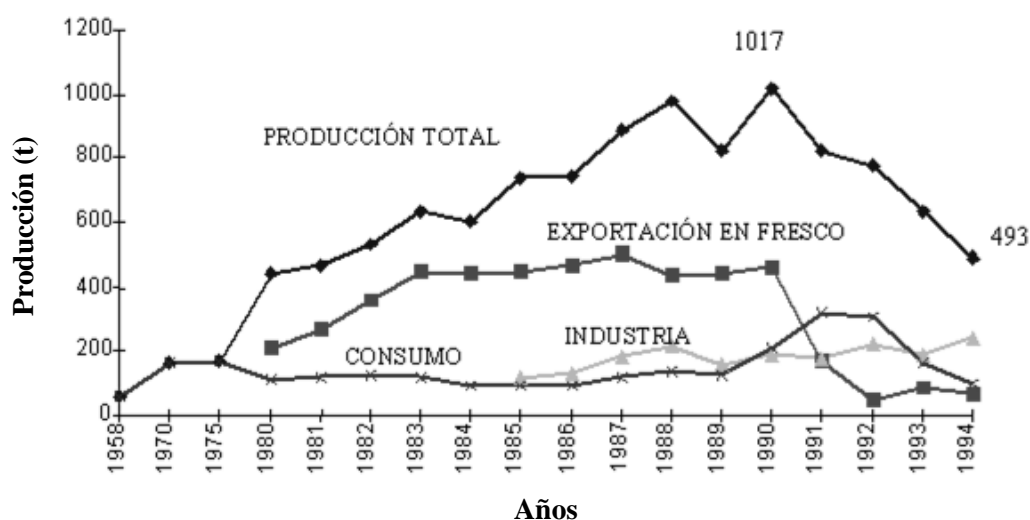


Figura 2.2. Producción y destino de los cítricos de Cuba, 1958–1994. (Fuente: Organización de Naciones Unidas para la alimentación y la Agricultura, 2003).

La reactivación del cultivo de cítricos comienza a ser evidente a partir de 1996. La producción en el año 2000 representa el 87% del récord histórico logrado en 1990 (Tabla 2.1) (FAO, 2003).

Tabla 2.1. Producción y destino de los cítricos en Cuba en el período 1995–2000 (datos en miles de toneladas anuales).

PRODUCCIÓN	1995/96	1996/97	1997/98	1998/99	1999/00	2000
Producción total	564.4	795.1	658.9	739.3	730.5	892.4
Industrial	366.5	527.1	478.8	599.9	620.3	675.3
Exportación (fruta fresca)	48.7	54.2	38.6	32.9	31.0	29.6
Consumo nacional	149.2	213.8	141.5	106.5	79.2	187.5

2.2.2. Situación actual de la citricultura en Cuba.

El cultivo de cítricos en Cuba ha pasado de las 112000 ha sembradas en la década de los 80 a poco más de 30000 ha en el año 2007, alcanzando una producción de 370000 t (Del Valle, 2008). Ante esta situación, actualmente se lleva a cabo el “Programa de Recuperación y Desarrollo de Cítrico” en el que se tiene previsto que para el año 2018 se alcance una producción de 756000 t de cítricos. El programa estima ingresos propios en los próximos 10 años de 527.6 millones de CUC (1CUC = 1USD a nivel empresarial), con un saldo favorable de 13.9 millones (MINAGRI-GEF, 2008).

La agroindustria frutícola destina un 4% de la fruta a exportación como fruta fresca, un 12% al consumo nacional y un 84% al procesado en industrias. Prácticamente, el 80% de la producción industrial se exporta al mercado europeo (Prévez y Sánchez-Osuna, 2007). Para el año 2015, la agroindustria prevé procesar 759000 t de materias primas agrícolas, con una participación de un 73% de frutas tropicales y cítricos.

La fluctuación de los precios en el mercado internacional para los productos cubanos ha sido durante el período 2001–2011 de 600–500 USD/t para los jugos simples (JS), de 800–2300 USD/t para los jugos concentrados de naranja (JCCN) y de 1931–1050 USD/t para el jugo concentrado congelado de toronjo o pomelo (JCCT). El precio del aceite exprimido en frío (AEF) ha variado entre 0.7 y 3.3 USD/kg (MINAGRI-GEF, 2008).

En Cuba, el procesamiento industrial de cítricos se realiza en cinco industrias, localizadas en las principales áreas productoras y distribuidas en las tres regiones del país (Figura 2.3):

- (1) Citrus Internacional S.A (Citrus), en Pinar del Río.
- (2) Empresa de Conservas Cítricas “Jesús Montané” (ECJM), en la Isla de la Juventud.
- (3) Empresa de Cítricos “Héroes de Girón” (ECHG), en Matanzas.
- (4) Empresa Industrial de Cítricos Ceballos (EIC Ceb), en Ciego de Ávila.
- (5) Empresa de Cítricos Contraamaestre (EIC Cont), en Santiago de Cuba.

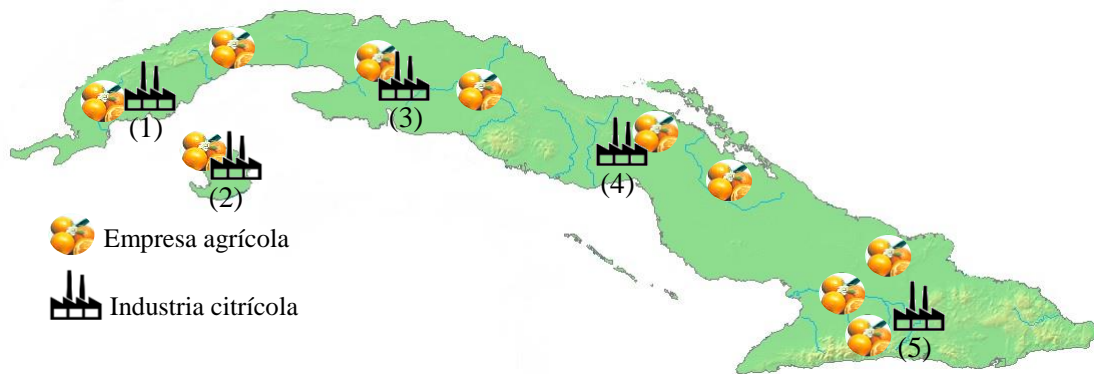


Figura 2.3. Agroindustria cítrica de Cuba.

Los productos principales obtenidos en la industria cítrica cubana son el jugo concentrado congelado y simple de naranja y toronja, y como subproductos, el aceite esencial exprimido en frío y el hollejo húmedo para la alimentación animal. Debido al carácter estacional de los cítricos y con el objetivo de ampliar el periodo de actividad de las plantas industriales se desarrollan estrategias para la diversificación de las materias primas utilizadas y por tanto de las producciones, a partir de la puesta en funcionamiento de nuevas líneas de procesamiento de otros frutales y vegetales, como son la línea de procesamiento de mango y la línea de producción de pasta de tomate (Valmaseda, 2010).

Las industrias vinculadas al sector del cítrico están certificadas dentro del sistema de normalización internacional de la ISO y la certificadora internacional SGF (Sure Global

Fair) para el control voluntario de autenticidad e higiene de las plantas de producción y dos de ellas, las industrias EIC Ceb y EIC Cont, han recibido la distinción del Premio Nacional del Medio Ambiente que otorga anualmente el Ministerio de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente de Cuba. En todas estas industrias se ha trabajado en una estrategia de **Producción Más Limpia**, que se desarrolla bajo la dirección de la Red Nacional de Producción Más Limpia de Cuba, auspiciado por el Programa Regional de la Organización de las Naciones Unidas para el Desarrollo Industrial (ONUDI) para Latinoamérica. En la actualidad se trabaja en la implementación del sistema HACCP (Hazard Analysis and Critical Control Points) en todas las industrias del sector.

2.3. PROCESAMIENTO INDUSTRIAL.

En principio, todas las partes del fruto cítrico pueden ser aprovechadas industrialmente, obteniendo como producto principal el zumo del cítrico en forma simple y concentrada. Le sigue en importancia los aceites esenciales, con el 31% del valor de la producción de la industria citrícola, y la cáscara deshidratada, con el 14%. Otros subproductos que se obtienen son las pectinas, celdillas, mieles cítricas, principios activos, suplementos dietéticos, etc.

En la Figura 2.4 se presenta un diagrama general del proceso tecnológico utilizado en plantas industriales de procesamiento de cítricos, donde para una mayor organización y comprensión se divide por fases o etapas de proceso (F). En el **Anexo I** de la presente memoria se muestra una descripción general, más detallada de los productos y procesos involucrados. A continuación se muestra un resumen del proceso habitualmente utilizado.

Las frutas son transportadas desde el campo hasta la industria, donde se procede a su pesaje en el basculador, continuando hasta el área de recepción para la descarga de la fruta. En este punto, comienza el procesamiento industrial de los cítricos, con el acondicionamiento de la fruta (**F1**). Desde el área de descarga los cítricos son transportados y elevados por cintas transportadoras y elevadores de cangilones hasta los silos, pasando por una mesa de preselección. Después de un almacenamiento temporal en los silos, la fruta es trasladada por cintas transportadoras hasta la lavadora para eliminar las impurezas orgánicas e inorgánicas que pueda contener, continuando su

recorrido hasta las tolvas de alimentación de las líneas de extractores mediante elevación por un elevador de cangilones. Desde estas tolvas las frutas se trasladan mediante cintas transportadoras hasta la mesa de selección donde se eliminan los objetos extraños (piedras, ramas, etc.) y frutas en mal estado, pasando posteriormente por una calibradora que calibra las fruta según su tamaño para enviarlas posteriormente a las línea de extracción que corresponda.

En la etapa de extracción (**F2**) se utilizan extractores, equipos específicos del procesamiento de cítricos que no precisan de trituración previa de la fruta, que son las encargadas de obtener por separado el jugo, la emulsión débil de aceite-agua y el hollejo. Si la fruta no es asimilada por el extractor regresa a las tolvas mediante cintas transportadoras de retorno. El jugo obtenido se almacena temporalmente en un tanque colector (**F3**) para ser refinado posteriormente mediante filtración o tamizado con el objetivo de extraer la pulpa y clarificado por efecto centrífugo en ciclones de alta presión. A partir de él se obtienen productos que siguen líneas de proceso diferente: Jugos Simples y Concentrados Congelados.

Obtención del jugo simple: Mediante un sistema de bombeo el jugo pasa a las centrífugas de desaceitado de jugo (**F3.1**), operación necesaria para disminuir la concentración de aceites esenciales en el jugo simple de naranja. Posteriormente, el jugo se somete a operaciones de conservación del producto como son el desaireado y la pasterización (98 °C) bajo un control estricto de temperatura y presión. A continuación se procede a la etapa de envasado, generalmente mediante sistemas de llenado aséptico, en bolsas y bidones para su almacenamiento en las cámaras frías a temperaturas de -20 °C.

Obtención del jugo concentrado congelado: El jugo que se procesará como jugo concentrado se va acumulando temporalmente en un tanque de gran volumen (**F3.2**), al cual se le incorpora el jugo con mayor contenido de aceite que sale de las centrífugas de desaceitado de jugo utilizadas en el proceso de obtención del jugo simple. De esos tanques el jugo pasa mediante una bomba de trasiego de producto a los evaporadores, en los que se elimina la mayor parte del contenido inicial de agua de los zumos. El concentrado obtenido posteriormente pasa a una etapa de enfriamiento y homogenización para su envasado en bidones. Para finalizar el jugo concentrado se

transporta en montacargas frontales hasta el frigorífico donde son almacenados a una temperatura de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La línea de proceso de **Hollejo**, generalmente está compuesta por un tornillo conductor de hollejo conectado a los extractores, los cuales conducen el residuo hasta la tolva de hollejo (**F4**). Esta tolva, traslada además otros residuos de las etapas del procesado de jugo, los cuales se llevan a diferentes procesos dependiendo de las características de la industria. Habitualmente la línea de hollejo se conecta con un sistema de distribución para el uso de los residuos como alimento animal o su secado en platos de secado.

Obtención de aceites esenciales por exprimido en frío: La emulsión débil agua-aceite generada en los extractores llega a un tambor rotatorio mediante un transportador helicoidal (**F5**), después de este primer filtrado pasa por unos filtros parabólicos y posteriormente se centrifuga (dos etapas). Existen dos tipos de centrifugas, desludadora y pulidora, en las primeras se obtiene lodo y agua amarilla. En algunas industrias, como parte del proceso, una parte de las aguas amarillas se filtran y se recirculan a la alimentación del sistema de recuperación de aceite de los extractores de jugo. El aceite clarificado obtenido en esta etapa se almacena en cámaras refrigeradas para lograr la formación y posterior decantación de ceras. El producto final se envasa en bidones y se transporta al almacén de productos terminados para su control de calidad y etiquetado.

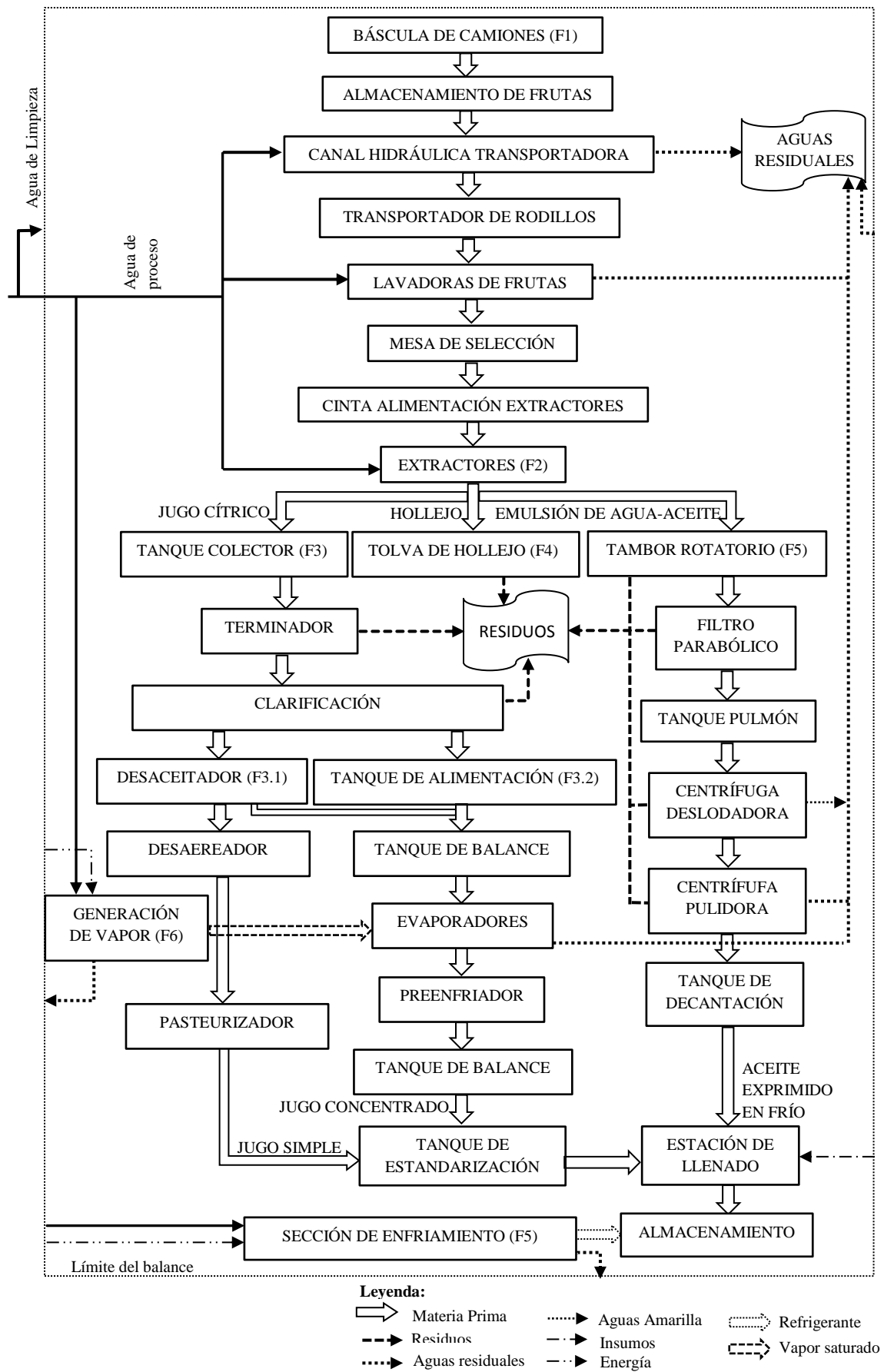


Figura 2.4. Diagrama de flujo de proceso productivo.

2.4. CONTAMINACIÓN GENERADA DURANTE EL PROCESAMIENTO INDUSTRIAL DE CÍTRICOS.

2.4.1. Aspectos generales.

El sector industrial es el principal motor del crecimiento económico y, por tanto, clave del desarrollo social. No obstante, la necesidad de maximizar el rendimiento de los procesos productivos excluye con frecuencia de la planificación la protección del medio ambiente. En este ámbito, la industria de procesamiento de cítricos se puede considerar una fuente importante de contaminación si no mantiene una adecuada disciplina tecnológica y se asegura un eficiente manejo de todos sus recursos (Kubiak y Dubuis, 1982; González-Ortega et al., 2011).

En las distintas actividades que se desarrollan dentro de la industria cítrica, se generan aguas residuales que proceden tanto del procesamiento de la fruta como de las operaciones de limpieza. El volumen de agua residual generado puede estar en torno a 11 m³ por tonelada de fruta procesada (World Bank et al., 1998; NCDENR, 2009; UNIDO, 2014).

Estos efluentes se caracterizan por su escasa homogeneidad respecto a caudal y composición, que dependerá de las operaciones de procesamiento de la fruta que se estén llevando a cabo, así como de los períodos de limpieza, necesarios en cualquier industria del sector agroalimentario (Prevéz y Sanchez-Osuna, 2007). Siendo posible determinarse vertidos parciales del proceso de naturaleza muy diluida a los que les corresponden a una proporción pequeña del total de material de desecho (Coll, 1998) y otros, como las melazas, las cuales constituyen un efluente de elevada carga orgánica obtenido por prensado y concentración de los azúcares de la cáscara de los cítricos.

El principal residuo de producción lo conforma el comúnmente llamado hollejo cítrico, compuesto por la cáscara, membranas, vesículas de jugo, pulpa y semillas del fruto (Grohmann et al., 1995). Se estima que un 50% del peso de la naranja se corresponde con la cantidad del hollejo húmedo producido (Kimball, 1999). La disposición final del hollejo y otros residuos de producción (ricos en azúcares, celulosa, hemicelulosa, lignina, fibras y otras sustancias) en lechos de secado han ocasionado varios problemas

ambientales como consecuencia de su fermentabilidad (Tripodo et al., 2004), ya que el lixiviado producido presenta una alta carga orgánica y su infiltración a través del suelo ocasiona grandes daños al manto acuífero de las zonas donde se encuentran ubicadas estas empresas agroindustriales (Prévez y Sánchez-Osuna, 2007). Entre los compuestos que forman parte de los lixiviados se encuentra el *d-Limoneno* que es el principal componente de los aceites esenciales. Se estima que aproximadamente una cuarta parte de este aceite permanece en los residuos después del proceso de extracción (Mira et al., 1999).

Las emisiones a la atmósfera se generan fundamentalmente en las calderas de producción de vapor necesarias para los procesos de concentración del jugo y durante el proceso de obtención de aceites. Otras fuentes de contaminación atmosférica se deben al elevado consumo de portadores energéticos en cámaras refrigeradas y compresores, así como del manejo de gases refrigerantes.

2.4.2. Vertidos citrícolas.

2.4.2.1. Origen de los vertidos citrícolas.

La industria citrícola se caracteriza por un consumo elevado de agua durante el proceso de elaboración de sus diferentes productos. Según González-Ortega et al. (2011), a partir de mediciones efectuadas en una empresa de este sector el índice de consumo de agua por tonelada métrica de producto terminado puede oscilar entre 9 y 29 m³/t, valor que resulta muy variable ya que depende de varios factores como por ejemplo, capacidad de producción de la industria y el uso de buenas prácticas de producción.

Si se analiza el uso del agua durante la producción de jugos cítricos se observa que para uso general se utiliza el 5%, en el lavado de la fruta el 15%, directa a la producción el 40%, para la limpieza tecnológica el 25%, en servicios auxiliares para enfriamiento el 5% y como agua blanda el 10% aproximadamente (Reimount, 2007).

En la industria citrícola se generan aguas de proceso ((i) operaciones de lavado, selección y transporte de la fruta, (ii) extracción, tratamiento y concentración de jugo, (iii) secado y tratamiento del hollejo cítrico y otros residuos, (iiii) purificación del aceite

esencial y (iiii) servicios auxiliares) y aguas de lavado procedentes de las operaciones de limpieza de la maquinaria y de la instalación industrial de manera general (UNIDO, 1969; Lithoral Citrus Plant Authorities, 2000; Guzmán et al., 2011; Prevéz y Sanchez-Osuna, 2007).

En la Figura 2.5 se muestran los usos generales del agua y los principales vertidos parciales generados durante el procesamiento de la fruta. La eficiencia de obtención de los diferentes componentes cítricos está dada en gran medida por un control adecuado del flujo de agua en los diferentes procesos involucrados, fundamentalmente en la etapa de extracción. Esta etapa, condiciona muchos de los parámetros operacionales del resto de los procesos, así como influye significativamente en las características de los vertidos generados. Principalmente, determina las operaciones del tratamiento de la emulsión agua-aceite para la obtención de aceites esenciales, línea de proceso que influye significativamente en el desempeño ambiental y empresarial de las industrias cítricas cubanas.

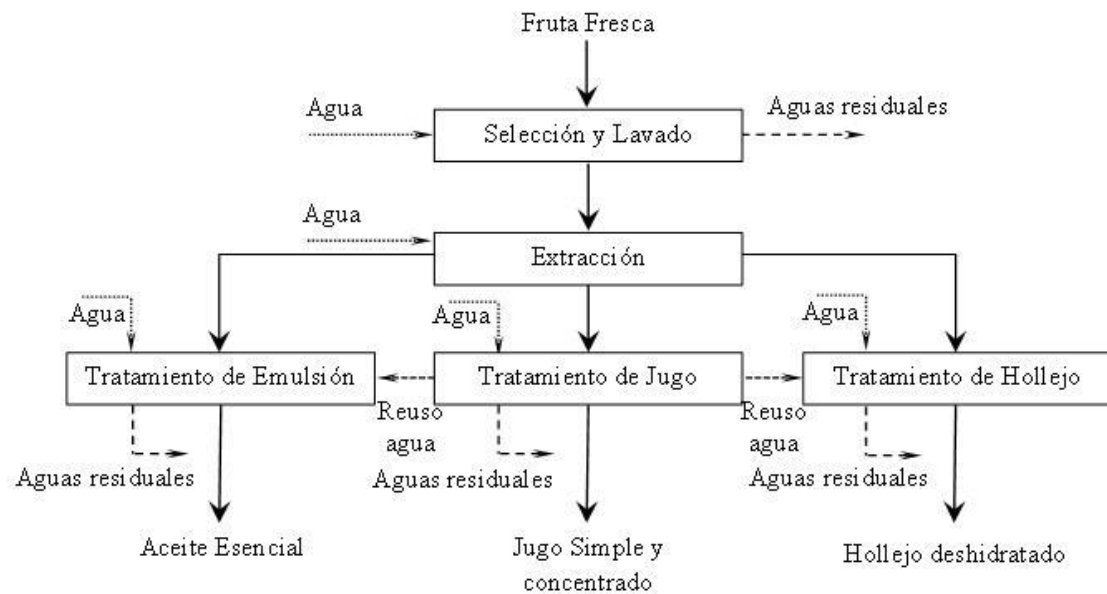


Figura 2.5. Diagrama resumido de flujo de agua.

Las principales corrientes de vertidos parciales generados en el proceso productivo se describen a continuación:

- Agua de lavado de materia prima.

En esta etapa se produce un elevado consumo de agua y por ello en Cuba se suele utilizar agua subterránea dado el considerable ahorro económico. De igual manera, los volúmenes de vertidos son elevados y caracterizados por presentar contaminantes tan variados como arenas, tierras, polvos, restos de detergentes y desinfectantes, etc., que le confieren un elevado contenido de sólidos suspendidos, carga microbiana y materia orgánica.

- Agua de condensado vegetal de los evaporadores de jugo.

Durante la concentración del jugo cítrico (Figura 2.4) se generan alrededor de 0.2–0.3 m³ de agua de condensado vegetal por tonelada de fruta procesada (Prevez et al., 2011). Las características físico-químicas de estas aguas (Tabla 2.2), hace posible su aprovechamiento en algunas etapas del proceso tecnológico, como por ejemplo para la sustitución parcial de agua en la limpieza de tanques, ultrafiltros, columnas de resinas, lavado de cáscaras, en la extracción de sólidos solubles de la pulpa del terminador de jugo (Abreu et al., 2009) y como sustituto parcial de agua tratada en la alimentación de caldera (Prevez et al., 2011). Sin embargo, una parte del agua de condensado vegetal se vierte por no disponer de las condiciones necesarias para su aprovechamiento en otras operaciones (Abreu et al., 2008; Prévez y Sánchez-Osuna, 2007).

Tabla 2.2. Composición físico-química media del agua de condensado vegetal.

Parámetro	Unidades	Condensado Vegetal
Temperatura	°C	60
pH	u	4.3
Acidez	%	0
Dureza	mg/L	0.0006
DQO	mg/L	96

- Descargas de centrifugas de la etapa de purificación de aceites esenciales.

Durante el proceso de obtención del aceite exprimido en frío (Figura 2.4) se generan aproximadamente 0.15 m³ de agua amarilla por tonelada de fruta. Esta aguas contienen aproximadamente un 0.1% v/v de aceite esencial, solidos solubles y una gran variedad de compuestos químicos constituyentes de los cítricos que le confieren una alta carga contaminante y un color específico, de ahí la denominación de esta corriente como aguas amarillas. Una práctica habitual es el desvío de parte de estas corrientes (fracción

semisólida) a la tolva de hollejo, con el objetivo de aportar nutrientes a este residuo cuando su destino final es alimento para el ganado. Esta práctica tiene la ventaja adicional de eliminar esta fracción de las aguas residuales, con el consiguiente impacto positivo en los sistemas de depuración (Prévez y Sánchez-Osuna, 2007).

La recirculación de una gran parte de las aguas amarillas en los extractores, reduce el consumo de agua y eleva los rendimientos de extracción de aceite esencial en un 10% lo que genera un valor económico adicional dado el precio de este producto en el mercado internacional. Otra ventaja de esta práctica es la disminución del volumen de aguas residuales y prácticamente el 40% de la concentración de la carga contaminante de los efluentes industriales (Kesterson y Braddock, 1976; Guzmán et al., 2011). Sin embargo, en ocasiones estas aguas se vierten como agua residual a los sistemas de tratamiento por no disponer de la instalación necesaria para su recirculación y/o indisciplinas tecnológicas.

- Agua de refrigeración y agua para la generación de vapor.

Este efluente solo se vierte cuando se realizan las purgas en el área de calderas, siendo necesario para la reposición del agua en esta área aplicar un tratamiento previo de descalcificación para evitar que se produzcan incrustaciones y obstrucciones en las conducciones de los equipos. El proceso de descalcificación se lleva a cabo por medio de resinas de intercambio iónico. La regeneración de la resina produce una importante cantidad de sales que ocasionan puntualmente un aumento considerable en la conductividad de los efluentes. El agua que se utiliza, es habitualmente agua subterránea procedente de pozos y en algunas ocasiones agua potable de la red de distribución.

- Agua de limpieza tecnológica.

Los vertidos generados como consecuencia de la limpieza tecnológica (agua de lavado de maquinaria y derrames efectuados en el proceso) presentan una alta carga orgánica tanto disuelta como en suspensión, un contenido elevado de sólidos en suspensión (pieles, restos de material vegetal) y un pH ácido. Puntualmente, por esta actividad se generan vertidos con elevada carga contaminante debido al empleo de detergentes, desincrustantes y productos químicos de desinfección, que ocasionan grandes fluctuaciones en el pH de los efluentes. Por lo que, estos vertidos se consideran como

unos de los más importantes de todos los efluentes generados durante el procesamiento del cítrico, tanto por su volumen como por el nivel de contaminación que representan.

2.4.2.2. Características de las aguas residuales.

Las características de las aguas residuales cítricas dependen de varios factores, entre los que se encuentra el flujo de materiales seguido en el proceso productivo, operaciones unitarias, productos de interés y prácticas de producción específico de cada industria.

Estas aguas residuales originan una contaminación al medio hídrico, que si bien puede clasificarse como no tóxica, presenta en su composición sustancias no biodegradables, posee un alto contenido en materia orgánica disuelta, pudiendo alcanzar valores de 26000 mO₂/L (medido como DQO), y una alta concentración de sólidos en suspensión; así como un pH ácido en la mayoría de los casos (Prévez y Correa, 2001). Según datos reportados por World Bank et al., (1998) la contaminación presente en las aguas residuales cítricas por unidad de producto terminado puede llegar a alcanzar 3.2 kg/t (medidos como DBO₅) y 1.3 kg/t de SST.

De manera general, los efluentes generados presentan en su composición los compuestos propios de las frutas cítricas, por lo que existe una elevada variabilidad ya que depende de muchos factores como por ejemplo: la especie de cítrico, la fracción de la fruta, el estado de madurez, la procedencia geográfica y el sistema empleado para la extracción del jugo. Desde este punto de vista se pueden encontrar en las aguas residuales:

- Alcanos, aldehídos y ácidos grasos ya que son los componentes principales de la cera epicuticular cítrica, así como otros constituyentes menores como alcoholes primarios y triterpenoides.
- Pigmentos y aceites esenciales, como elementos más importantes del flavelo.
- Carotenoides, los cuales le confieren el color amarillo-naranja a las frutas cítricas. En productos cítricos, los carotinoides son una mezcla compleja de más de 110 especies distintas (Lee et al., 2001). Son compuestos de cadenas de más de 40 átomos de carbonos con múltiples dobles enlaces que se encuentran en forma de cristales o en el

interior de proteínas. Entre estos compuestos, los más representativos en la cáscara de la naranja son: Neocromo (1.6%), β -citraurina (10.0%), Luteoxantina (2.9%), 9Z-Violaxantina (33.8%), Luteina (6.6%) y β -criptoxantina (3.5%) (Agócs, 2007) y en la pulpa: violaxantina (65%), β -criptoxantina (4–15%) y anteraxantina (6–40%) (Dhuique-Mayer et al., 2005). Como propiedades principales, además de su color característico, presentan baja solubilidad en agua, e inestabilidad química (Cortés et al., 2006).

- Los aceites esenciales cítricos, que son mezclas complejas de compuestos terpénicos que contienen alrededor de 100 componentes en su composición normal (Ojeda et al., 1991), entre ellos el d-Limoneno como compuesto mayoritario con una concentración que oscila entre el 79 y 83% del total de los compuestos volátiles (Kimball, 1991; Valdés et al., 1994). Los aceites esenciales en su mayor parte son insolubles en agua y solubles en disolventes orgánicos, aunque una buena parte del aceite se disuelve en agua para proporcionar un intenso olor a la solución. Los aceites esenciales que están presentes en los efluentes cítricos, que constituyen una fracción de compuestos no biodegradables, pueden influir en el funcionamiento de las plantas de tratamiento de aguas residuales de estas industrias. Valdés et al., (1994) determinaron que valores de 0.008% v/v de d-Limoneno son tóxicos y tienen efecto inhibitorio en los procesos de depuración biológica aplicados al tratamiento de efluentes industriales cítricos.
- Los flavonoides y pectina, como constituyentes principales del albedo. Entre los flavonoides más abundantes se encuentran aquellos pertenecientes a los grupos de las flavonas, flavanonas, chalconas y dihidrochalconas (Tiwari, 2001). Por otro lado, las pectinas, son un polímero del ácido galacturónico cuya estructura depende de los grupos carboxílicos esterificados en la cadena. La presencia de pectinas en las aguas residuales cítricas puede interferir en la sedimentación de los sólidos suspendidos.
- Otros compuestos, como los limonoides, que se encuentran libres (agliconas) o unidos a azúcares (glicósidos). Existen alrededor de 50 agliconas y 17 glicósidos citados hasta ahora, de las cuales cerca de 36 agliconas fueron aisladas de plantas del género *Citrus* y géneros relacionados (Manners, 2007). Así como azúcares como dextrosa, levulosa y sacarosa, ácidos orgánicos de bajo peso molecular (el ácido cítrico como compuesto característico y predominante de los zumos cítricos (Kelebek, 2010)), junto con oxiácidos, componentes colorantes, enzimas, etc.,

contenidos en la pulpa comestible o endocarpio que el jugo transporta en su extracción.

2.4.2.3. Control de la contaminación al medio hídrico.

Actualmente, la prevención, la minimización y la gestión de la contaminación son conceptos que han calado en la filosofía y la conciencia ambiental del sector industrial, como medio de adaptación a las presiones externas que sufren las empresas y como instrumento para transformar el medio ambiente en un factor de competitividad para obtener ventajas frente a competidores menos activos.

Las aguas residuales son uno de los aspectos ambientales más significativos de la industria agroalimentaria, por lo que existen diversas estrategias de actuación para disminuir su impacto, tanto a nivel de volumen de generación como de carga contaminante. El conjunto de estas estrategias se pueden clasificar en preventivas (enfocadas a la minimización) y correctoras, dirigidas a la depuración de las aguas residuales generadas (Figura 2.6). En la industria procesadora de cítricos, por las características del proceso tecnológico y las condiciones de higiene que se exigen, es importante mantener una limpieza extrema de los equipos, áreas y líneas productivas, por lo que la idea de minimizar, recuperar y reutilizar todas las corrientes hídricas es de gran interés para los empresarios (Rivera et al., 2007).

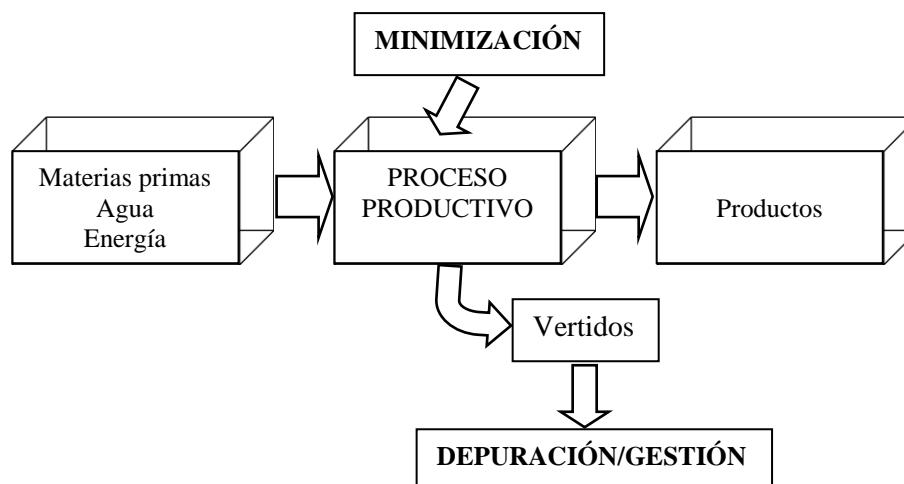


Figura 2.6. Esquema de estrategia actuación (minimización/depuración) para el control de la contaminación al medio hídrico.

No resulta fácil establecer una metodología universal para la ejecución de una estrategia de actuación puesto que la misma depende en gran parte del tipo de industria de que se trate y del tamaño y estructura de la misma. En la práctica, existen tres alternativas de gestión de la contaminación para la industria, habiéndose demostrado que hay una clara jerarquización respecto al orden en que éstas deben aplicarse, por sus ventajas y desventajas (Castillo et al., 2000). En orden de conveniencia, es posible distinguir las siguientes alternativas: reducción en el origen, reciclaje y reuso de corrientes como estrategias preventivas, y tecnologías de control como estrategia correctiva, que se aplica al final del proceso («end of pipe») y que comprende el tratamiento de los vertidos y su disposición.

La solución de los problemas ambientales se debe buscar a través de la aplicación secuencial de las alternativas señaladas, en el mismo orden descrito. Las dos primeras alternativas pueden generar importantes beneficios para la industria, que se traducen en una mayor productividad y competitividad. En cambio, el tratamiento y disposición final sólo involucra costes (Beckel, 1995).

– **Reducción en origen.**

La reducción en el origen permite una disminución del volumen de agua consumido y del volumen del efluente generado a partir de una optimización y uso racional de este recurso en el proceso. Se considera una de las alternativas menos costosas para la solución de problemas ambientales, pues en ella se generan rentabilidades atractivas y bajos niveles de inversión, obteniéndose productos de mejor calidad y amigables con el medio ambiente (Stenum-ONUUDI, 2002). Algunas de las modalidades de esta práctica involucran aplicación de buenas prácticas de producción, cambios en los productos, modificaciones en los procesos productivos, cambios tecnológicos y recuperación de subproductos.

Algunas pautas generales a aplicar en el sector citrícola y que contribuyen además a un buen funcionamiento del proceso industrial son (Prévez y Sánchez-Osuna, 2007; Abreu et al., 2008; Olivera, 2006; Reimount, 2007):

Buenas prácticas de producción, enfocadas básicamente para establecer:

- Sistema de inspección en todos los procesos críticos de la producción y muestreos planificados para reducir las pérdidas y derrames de materias primas y productos.
- Programa de mantenimiento preventivo planificado en todas las áreas para evitar pérdidas de agua y mantener la tecnología instalada en condiciones óptimas.
- Disciplina tecnológica para asegurar el buen funcionamiento de todas las operaciones y el eficiente uso del agua en el proceso productivo.
- Sistemas de Gestión y certificaciones para las producciones, tales como las normas NC-ISO 9001:2001, NC-ISO 14000 en la que puede actuar como certificadora la Sociedad Bureau Veritas, la certificación Kosher que abarca la comercialización en el mercado Israelí, la certificación BioInspecta para las producciones ecológicas y los certificados emitidos por la compañía independiente SGF que ejecuta auditorías de Sistemas de Gestión de la Calidad e Higiene de los Alimentos, con alcance internacional para los productos que se comercializan en la Comunidad Europea, entre otras. Estas certificaciones además de elevar la calidad y el mercado para la comercialización de las producciones elevan el compromiso de la empresa con la gestión ambiental, la contaminación y uso sostenible de los recursos, no solo el agua, si no todos los que intervienen en el proceso productivo.

Cambios de tecnología: van dirigidos básicamente a las exigencias del mercado por una parte y hacia la adquisición de tecnologías menos consumidoras de recursos (agua, energía, materias primas, etc.) y más respetuosas con el ecosistema, es decir, tecnologías menos generadoras de efluentes en cuanto a volumen y contaminación. Algunas medidas desarrolladas e implementadas con este enfoque se relacionan a continuación:

- Instalación de control de nivel en el foso de lavadoras de frutas con válvulas de sistemas on-off.
- Instalación de válvulas de accionamiento automático en las mangueras para garantizar presión y cierre automático una vez terminada la limpieza tecnológica.

- Adquisición de una estación de limpieza CIP (clean in place) para el área de estandarización y envasado de jugo.
- Sustitución de las torres de enfriamiento por un condensador evaporativo.
- Sustitución de sistema de filtración de emulsión de aceite “finisher” por uno tipo tambor rotatorio.

Cambios en las prácticas de operación: se basan en la aplicación de una serie de procedimientos y/o políticas organizativas y administrativas destinadas a mejorar, optimizar el uso del agua en los procesos productivos y a promover prácticas destinadas a lograr la minimización de los efluentes industriales. Entre estas medidas se puede citar:

- Selección correcta de la calidad y distribución de fruta por calibres en la línea de los extractores, que posibilita reducir el volumen de aguas residuales, el tiempo de limpieza tecnológica y una mayor productividad.
- Desconexión automática o manual de extractores sin frutas y regulación de flujo en sistemas de duchas de extracción para evitar un consumo excesivo de agua y un exceso de dilución en la emulsión de aceites esenciales que trae consigo la generación de gran volumen de aguas residuales durante la etapa de purificación y refinado de los aceites esenciales.
- Segregación de corrientes y aplicación de sistemas mecánicos de limpieza para recogida de sólidos que habitualmente se vierten en las corrientes de aguas residuales.
- Planificación de la producción en aras de evitar cambios de frutas en las campañas de producción por períodos cortos para reducir consumo de agua durante la limpieza tecnológica.

Recuperación de subproductos. En el procesamiento de los cítricos, se generan subproductos y residuos que pueden ser recuperados y procesados para obtener otros productos de un alto valor agregado (Kesterson y Braddock, 1976). Además su recuperación permite reducir la carga orgánica de los efluentes. Entre las prácticas habituales para la recuperación de subproductos y residuos que se producen en la industria cítrica se encuentran:

- Producción de aceites destilados a partir de los lodos y agua amarilla procedente del proceso de obtención de aceite exprimido en frío para evitar el vertido de una fracción de aceite esencial cítrico (Olivera, 2006).
- Recuperación de la celdilla para su comercialización como subproductos con gran aceptación en la reconstitución de jugos.
- Recuperación de los aromas (Lafuente, 1980) y esencias del jugo en el evaporador.
- Recuperación de residuos de filtrado y su incorporación a la línea del de hollejo cítrico, subproducto cuyo destino más generalizado entre las industrias del sector es para la obtención de piensos como alimento alternativo de animales (Bampidis y Robinson, 2006; Tripodo, 2004).
- Recuperación de pectina cítrica. En los cítricos, los componentes químicos de la fibra son: pectina, lignina, celulosa y hemicelulosa. La pectina cítrica tiene mejor calidad que otras fuentes de fibra dietética debido a la presencia de compuestos bioactivos asociados (flavonoides y vitamina C) con propiedades antioxidantes, que pueden ejercer efectos biológicos benéficos (Marín, 2007).

– **Reutilización y reciclaje.**

Una vez agotadas todas las alternativas de reducción en el origen, se debe poner atención a las posibilidades de reutilizar o reciclar aguas con baja contaminación en otras actividades dentro del proceso. Aunque la reutilización y el reciclaje generalmente no son tan efectivos como la reducción en el origen, tienen un retorno económico que puede exceder o no los costes involucrados (Mapfre, 1994; Stenum-ONUDI, 2002).

Entre las opciones para la reutilización y el reciclaje de ciertas corrientes de aguas residuales en la industria citrícola se pueden encontrar (Prévez y Sánchez-Osuna, 2007; Thevendiraraj et al., 2003): instalación de sistema de filtración para la recirculación del agua en la canal hidráulica empleada en muchas de las instalaciones para el transporte y lavado de frutas, utilización del agua procedente de los efectos secundarios del concentrador para el lavado de las frutas y operaciones de limpieza, recuperación del agua blanda del sello mecánico de las bombas de vacío de los evaporadores para su reuso en el propio sistema, incorporación del agua de lavado de celdillas en la línea de producción de jugos concentrados para obtener mayores rendimientos de este producto,

recuperación de soluciones de limpieza de los evaporadores para su uso en otras operaciones de limpieza antes de su vertido final, acondicionamiento de las aguas amarillas para su utilización en la etapa de extracción de jugo con el objetivo de elevar la eficiencia de recuperación de los aceite esencial y disminuir el consumo de agua fresca en el proceso productivo, y la utilización del agua del condensado vegetal del primer efecto del concentrador de jugo como agua de alimentación del área de calderas para la generación de vapor, lo que permite reducir el consumo de portadores energéticos y el consumo de agua blanda, entre otras.

– **Tratamiento de aguas residuales.**

Sólo al final del proceso, una vez aplicadas las medidas de minimización oportunas para la reducción de volumen y contaminación de los efluentes citrícolas y cuando ya no es posible ni el reciclaje o reutilización, se procede a su depuración para cumplir los límites marcados por la normativa en materia de aguas.

Como se muestra en el presente capítulo, los efluentes procedentes de las industrias citrícolas presentan una considerable carga orgánica con una alta concentración de sólidos en suspensión, así como valores de pH ácidos. Por ello, para el tratamiento de estos efluentes se realiza habitualmente en primer lugar un desbaste de sólidos gruesos, seguido por una homogenización del vertido en balsas abiertas y neutralización del pH para su posterior tratamiento mediante un sistema biológico.

Como métodos para reducir la materia orgánica disuelta presente en las aguas residuales citrícolas, habitualmente se utilizan sistemas de tratamientos biológicos de lagunaje, compuesto por sistemas aerobios, anaerobios y facultativos, sistemas aerobios por fangos activos de aireación prolongada o procesos de digestión anaerobia (Valdés et al., 1994; Prevez et al., 2010) y la tecnología de filtros biológicos de lecho inundado (Torres, 2007). Otros tratamientos aplicados son los humedales artificiales, el reparto agrícola controlado mediante la técnica de filtrirrigación, la mezcla con residuos para el compostaje (Van Heerden et al., 2002), procesos físico-químicos de osmosis inversa y sistema de evaporación de múltiple efecto para el tratamiento de los lixiviados cítricos (García-Castello et al., 2006).

La industria cítrica cubana utiliza sistemas de lagunas de oxidación en las empresas ubicadas en La Isla de la Juventud, Pinar del Río y Contramaestre, y tratamiento biológico de lodos activos en plantas depuradoras ubicadas en las empresas de Jagüey Grande y Ceballos (Valdés et al., 1994, Prévex y Sánchez-Osuna, 2007).

2.5. MARCO REGULATORIO CUBANO EN MATERIA DE AGUAS RESIDUALES.

Corresponde al Estado cubano el ejercicio de los derechos soberanos sobre el medio ambiente y los recursos naturales del país, y así queda reflejado en Artículo 27 de la Constitución de la República: *“El Estado protege al Medio Ambiente y los recursos naturales del país. Reconoce su estrecha vinculación con el desarrollo económico y social sostenible para hacer más racional la vida humana y asegurar la supervivencia, el bienestar y la seguridad de las generaciones actuales y futuras. Corresponde a los órganos competentes aplicar ésta política. Es deber de los ciudadanos contribuir a la protección del agua, la atmósfera, la conservación del suelo, la flora, la fauna y de todo el uso potencial de la naturaleza”* (Gaceta Oficial de la República de Cuba, 2003). A partir de esa función estadual y a través de los órganos de gobierno, el Estado proyecta la política y la gestión ambiental.

En este modelo multidimensional de desarrollo, la dimensión ambiental y la actividad agroindustrial son elementos de alta prioridad para el país. Las políticas en este sentido están encaminadas a fomentar un uso eficiente de todos los recursos (energía, agua, materias primas, insumos y equipos en general), lo que se refleja en procesos productivos más limpios y en servicios cada vez más amigables con el medio ambiente.

En el ordenamiento jurídico cubano, las disposiciones que regulan la conservación, protección, mejoramiento y transformación del medio ambiente, así como el uso racional de los recursos naturales, se caracterizan por tener diferentes rangos que van desde las leyes hasta las normas técnicas.

La Ley 81 de 1997 “Del medio ambiente” (Gaceta Oficial de la República de Cuba, 1997), concebida como ley marco, responsabiliza al estado, los ciudadanos y la sociedad en general, con la conservación y protección del medio ambiente, así como la

lucha sistemática contra las causas que originan su deterioro y la prevención de los impactos ambientales negativos. Derivado de la misma, se ha desarrollado un sistema regulatorio integrado por diversas disposiciones jurídicas y normas técnicas, algunas de reciente elaboración, y otras que existían anteriormente a su promulgación. Las relacionadas con la gestión de aguas residuales son las siguientes:

- *Decreto-Ley No. 138 de 1993*, “De las aguas terrestres”. Impone la obligación de contar con instalaciones destinadas al tratamiento y disposición final de aguas residuales por parte de quién la genere, así como de controlar y garantizar su funcionamiento, a fin de proteger la calidad de las aguas terrestres.
- *Decreto-Ley No. 200 de 1999*, “De las Contravenciones en materia de medio ambiente”. Impone sanciones para los casos de violaciones de las normas vigentes, que en su mayoría, están dirigidas a la protección de los recursos naturales o establecen niveles máximos permisibles de emisiones contaminantes y límites de calidad ambiental en las aguas, el aire y el suelo.
- *Decreto No. 211 de 1996*, “Contravenciones para los servicios de acueducto y Alcantarillado”. Establece multas para el que realice vertidos no autorizados al alcantarillado público.
- *Decreto No. 199 de 1995*. “Contravenciones de regulaciones para la protección y el uso racional de los recursos hidráulicos”. Establece el pago de multas para quién no opere correctamente o no ejecute el mantenimiento correspondiente de los órganos y sistemas de tratamiento de aguas residuales, así como para quién efectúe vertidos directos o indirectos que conlleven o puedan conllevar a la contaminación de las aguas terrestres.
- *Decreto-Ley No. 212 del 2000*, “Gestión de la zona costera”. En su artículo 16 prohíbe el vertido de aguas residuales a la zona costera que no cumplan la norma de vertimiento.
- *Resolución No. 132 del 2009*, del Ministerio de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente: Reglamento del proceso de Evaluación de Impacto Ambiental.
- *Resolución No. 23 del 2009*, del Ministerio de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente: Pone en vigor el Programa Nacional de Lucha Contra la Contaminación del Medio Ambiente 2009–2015, con el objetivo de

proporcionar un marco integrado de política y gestión para enfrentar la problemática de la contaminación ambiental y dar cumplimiento a las metas y acciones contempladas en la *Estrategia Ambiental Nacional de Cuba* (EAN), puesta en marcha a partir de su publicación en la Gaceta Oficial el 18 de abril de 2007 (Gaceta Oficial de la República de Cuba, 2007), orientadas a preservar y proteger los componentes del medio ambiente, la salud y la calidad de vida de la población cubana.

La EAN es el documento rector de la política ambiental del país y herramienta clave del quehacer ambiental. En ella, está identificado dentro de los principales problemas ambientales la carencia y dificultades con la disponibilidad y calidad del agua, así como la contaminación de las aguas interiores y costeras por falta de control de las fuentes contaminantes, entre otros aspectos. Por lo que, el Programa Nacional de Lucha Contra la Contaminación Ambiental (Gaceta Oficial de la República de Cuba, 2010) propone como uno de sus objetivos estratégicos el de prevenir, reducir y controlar la contaminación provocada por la generación y manejo inadecuado de las aguas residuales, así como el desarrollo de estrategias y aplicación de elementos regulatorios en el control de los vertidos mediante objetivos específicos como:

- Minimizar en las fuentes de origen la generación de carga contaminante por concepto de las aguas residuales, con énfasis en la aplicación de prácticas de **Producción Más Limpia**, el uso eficiente de los recursos y priorizando e incrementando el reuso y tratamiento.
- Lograr el manejo adecuado de los residuales líquidos en el ámbito nacional mediante la inclusión, en los nuevos proyectos de inversiones, de las medidas y tecnologías que garanticen el tratamiento de aguas residuales y consiga la reducción de impactos y adecuada protección al medio ambiente.
- *Norma cubana NC 27:1999*: Vertido de aguas residuales a las aguas terrestres y alcantarillado. Especificaciones (obligatoria experimental). Constituye el elemento legal para garantizar la descarga de las aguas residuales, es aplicable a todas las aguas residuales generadas por las actividades sociales y económicas como son las domésticas, municipales, industriales, agropecuarias y de cualquier otro tipo. Según esta norma y atendiendo a los cuerpos receptores, las industrias

de procesamiento de cítricos en Cuba se clasifican indistintamente en las tres clases cualitativas (A, B ó C) establecidas a tales efectos (Tabla 2.3).

Tabla 2.3. Límites máximos permisibles promedio para las descargas de aguas residuales según la clasificación del cuerpo receptor.

Parámetros	UM	Ríos y Embalses			Acuífero vertimiento en el suelo y zonas saturada de 5 m			Acuífero vertimiento directo a la zona saturada		
		(A)	(B)	(C)	(A)	(B)	(C)	(A)	(B)	(C)
pH	u	6.5-8.5	6-9	6-9	6-9	6-9	6-10	6-9	6-9	6-10
Conductividad	$\mu\text{S/cm}$	1400	2000	3500	1500	2000	4000	1500	2000	4000
Temperatura	$^{\circ}\text{C}$	40	40	50	40	40	50	40	40	50
Grasas y Aceites	mg/L	10	10	30	5	10	30	A	10	20
M. flotante	-	A	A	-	A	A	A	A	-	A
SST	mL/L	1	2	5	1.0	3.0	5.0	0.5	1.0	5.0
DBO ₅	mg/L	30	40	60	40	60	100	30	50	100
DQO	mg/L	70	90	120	90	160	250	70	140	250
NT (Kjd)	mg/L	5	10	20	5	10	15	5	10	15
P Total	mg/L	2	4	10	5	5	10	5	5	10

- *Norma cubana NC 521:2007*: Vertido de aguas residuales a la zona costera y aguas marinas. Especificaciones (obligatoria). Establece los límites máximos permisibles que deben tener las aguas residuales para su descarga a la zona costera y a los cuerpos receptores marinos, en términos de concentración de contaminantes, según la clasificación de los cuerpos receptores. En ninguno de los casos, las empresas citrícolas cubanas vierten sus aguas residuales al medio marino, por lo que esta norma no es de aplicación.

Capítulo 3.

**La Producción Más Limpia como herramienta de
sostenibilidad para las industrias procesadoras de
cítricos en Cuba**

CAPÍTULO 3. LA PRODUCCIÓN MÁS LIMPIA COMO HERRAMIENTA DE SOSTENIBILIDAD PARA LAS INDUSTRIAS PROCESADORAS DE CÍTRICOS EN CUBA.

3.1. ESTRATEGIA DE PRODUCCIÓN MÁS LIMPIA (PML).

Los primeros pasos para un cambio de paradigmas en el modo de enfrentar la problemática ambiental tiene como una de sus expresiones pioneras, la introducción en 1989 del concepto de “Producción Más Limpia” (PML) por el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), una declaración internacional en la que Cuba actualmente también es signataria (Balkau, 2002). Por su parte, la Organización de las Naciones Unidas para el Desarrollo Industrial (ONUDI) ejecuta en este sentido, desde 1994 y con la participación de más de 40 países, el programa de PML en el ámbito internacional orientado a brindar a los países en vía de desarrollo y con economías en transición mayores ventajas competitivas en los sectores industriales (UNIDO, 2006).

Según la definición del PNUMA en su declaración internacional de Producción Más Limpia en la década de los 90's, entendido como protocolo público de adhesión voluntaria, la PML es *“La aplicación continua de una estrategia integrada de prevención ambiental a los procesos y productos, con el fin de reducir los riesgos en los seres humanos y en el medio ambiente”* (<http://www.uneptie.org/pc/cp/declaration/home.htm>).

Este concepto fue definido sobre la base de cuatro criterios: puesta en práctica de una estrategia ambiental preventiva; conservación de materias primas y energía, la eliminación de los materiales tóxicos, y la reducción de la cantidad y toxicidad de todas las emisiones y residuos antes de que se concluya el proceso productivo; reducción de los impactos en todo el ciclo de vida del producto, es decir desde que se extraen las materias primas hasta su destino final; así como la constante aplicación de conocimientos, mejora de la tecnología y cambio de actitudes (Serrano et al., 2006).

La “Producción Más Limpia” tiene un gran reconocimiento por su aplicación continua como una estrategia económica, ambiental, social y tecnológica, integrada a los procesos y productos, que induce la innovación dentro de las empresas en aras de lograr

un desarrollo económico sostenible (Stenum, 2002). Sin embargo, la PML no es exclusivamente un concepto técnico ni equivalente a “tecnologías limpias” sino que involucra cambios en las actitudes y prácticas de gestión, la aplicación del conocimiento y la mejora o modificación de las tecnologías (Bauman et al., 2007).

La aplicación de la estrategia de PML debe dirigirse hacia la identificación de opciones de mejora y aplicación de técnicas para minimizar las emisiones en el origen así como su reciclaje dentro o fuera de los procesos productivos. En la Figura 3.1, se muestran diferentes alternativas de prevención de la contaminación a través de la estrategia de PML a partir de un esquema general por niveles de actuación.

En el “*nivel 1*” se aborda la solución de los problemas en la fuente donde se originan. En este nivel las inversiones son prácticamente nulas pero se logran ahorros económicos de importancia. Algunas estadísticas muestran, que el 50% de los desechos pueden evitarse con simples medidas de gestión y cambios menores en los procesos (ONUDI-RNPML, 2003). Con la implementación de acciones de buenas prácticas organizativas y medidas internas se puede alcanzar, por ejemplo, un ahorro promedio del 15–20% del consumo de agua realizando gastos mínimos de inversión (Terry, 2005).

El reciclaje interno “*nivel 2*” concibe que los residuos y/o emisiones que no pueden evitarse, deben reintegrarse al proceso de producción de la empresa siempre que sea posible. Esto puede significar (Serrano et al., 2006):

- Reincorporar al proceso de producción original.
- Reincorporar como productos a ser usados como material de insumo en otro proceso de producción.
- Recuperación y uso parcial de residuos y aguas residuales.

La valoración de proponer opciones en el segundo nivel requiere de recursos financieros para adquirir las tecnologías necesarias y lograr el reciclaje interno, pero la inversión se recupera rápidamente ya que se agrega valor a la producción principal y se reducen los costes de producción al usar o reusar los recursos en los procesos (ONUDI, 2004).

El “*nivel 3*”, referido al reciclaje externo y a la reintegración a los ciclos biogénicos como la producción de abono orgánico y otros, también se considera en función de la organización que promueva la PML. El programa de la ONUDI lo incluye como una opción, aunque para su implementación se depende de terceros y los costes de tratamientos y eliminación de la contaminación no se recuperan rápidamente. El coste total de tratamiento de los residuos es a menudo 5–20 veces superior al coste de su eliminación y puede oscilar entre el 5% y el 20% de los costes de producción (Stenum-ONUUDI, 2005).

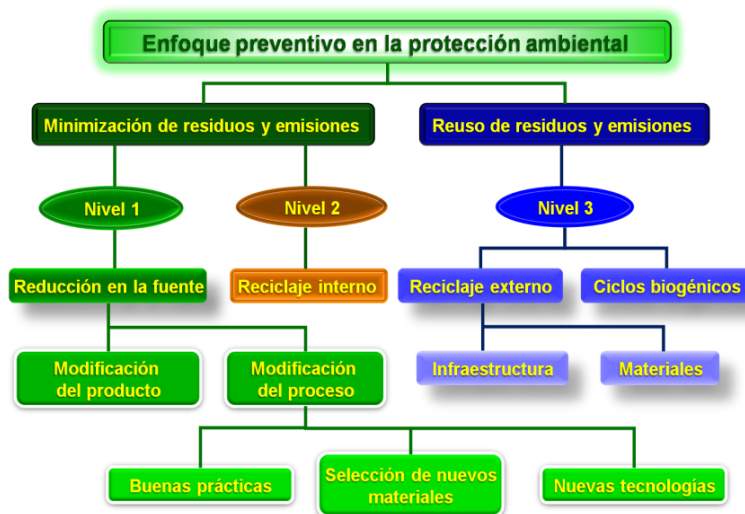


Figura 3.1. Estrategia de Producción Más Limpia.

En Cuba, un conjunto de acciones realizadas desde 1976 a 1992 crearon las bases para la introducción de esta estrategia. En 1993, el *Programa Nacional de Medio Ambiente y Desarrollo*, incluyó un capítulo de PML y posteriormente se contempló en la *Ley No. 81 de Medio Ambiente* y en la *Estrategia Ambiental Nacional*, institucionalizándose en el año 2004 para su introducción en la gestión ambiental empresarial (CITMA-CIGEA, 2004).

La Red Nacional de PML (RNPML), creada en Cuba en el año 2003, ha introducido y aplicado la PML en sectores prioritarios de la economía del país. Entre sus logros más importantes se destaca el ahorro de 23972423 CUC por las medidas implementadas en las empresas donde se realizaron asesorías durante el período 2003–2007, con repercusión ambiental en la reducción del consumo de agua en 5652495 m³, en la contaminación orgánica de las aguas residuales en 65589 tO₂/m³ (medidas como DQO) y de residuos en 53 t (Prévez y Sánchez-Osuna, 2007).

Resulta de gran importancia los impactos económicos, ambientales y sociales obtenidos por la introducción de la estrategia de PML en el sistema de gestión empresarial en las plantas procesadoras de cítricos cubanas (Morales, 2006; Prévez y Sánchez-Osuna, 2007; Prévez et al., 2005, 2009; Guzmán et al., 2011), lo cual se demuestra a través de los resultados obtenidos a partir de evaluaciones rápidas y mediante la elaboración de políticas ambientales sobre la base de la ISO 14001: 2004.

Un análisis de los resultados de las medidas implementadas desde el punto de vista de minimización de la contaminación, muestran que empresas como CITRUS INTERNACIONAL S.A. en tres años de aplicación de la estrategia de Producción Más Limpia mejoró las características de las aguas residuales industriales, ya que generó la disminución del 50% de la carga orgánica. Esta industria, aumentó el rendimiento de recuperación de aceites esenciales en un 82% a partir de una disminución de las pérdidas de producción, trayendo consigo una disminución de la concentración de este subproducto en sus vertidos (González, 2007; Prevés et al., 2005, 2009).

3.2. APLICACIÓN DE LA PML ENFOCADA A LA MINIMIZACIÓN DEL CONSUMO DE AGUA Y LA CARGA CONTAMINANTE DE LOS EFLUENTES GENERADOS EN EL PROCESAMIENTO INDUSTRIAL DE LOS CITRÍCOS.

3.2.1. Datos generales de la industria objeto de estudio.

El estudio se realiza en la Empresa Industrial de Cítricos “Héroes de Girón” (ECHG) del municipio Jagüey Grande Provincia Matanzas (Cuba), durante un período de cuatro campañas de producción. Esta empresa es la mayor planta procesadora de cítricos del país con una capacidad anual aproximadamente de 400000 t de frutas cítricas (naranja y toronja) para la producción de jugos concentrados, jugo simple y aceite esencial exprimido en frío. Desde 1994 esta empresa es miembro de la Asociación Internacional de Productores de Jugo (IFU) y pertenece desde 1997 a la SGF (Sure Global Fair). La empresa certificó su Sistema de Calidad según ISO 9002 en abril del 2001, posteriormente en abril del 2004 lo certificó según las ISO 9001:2000 y desde el año 2003 las producciones tienen la Certificación KOSHER (para la venta de productos en la comunidad judía).

La empresa cuenta con 520 trabajadores, distribuidos en ocho áreas (Figura 3.2). La Unidad Empresarial de Base (UEB) Planta de Producción, está diseñada para procesar 2500 t/día de fruta cítrica, en tres líneas de extractores las cuales procesan unas 100 t/h de fruta en 20 h de trabajo durante aproximadamente 255 días al año.

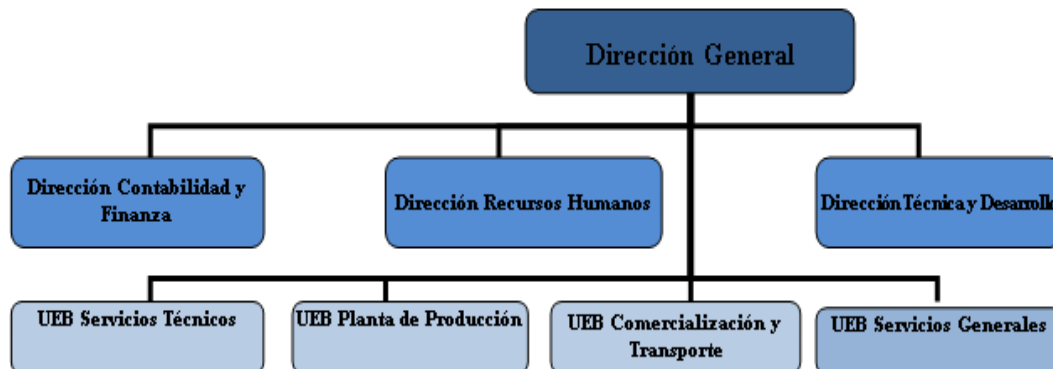


Figura 3.2. Organigrama de la empresa, Empresa Industrial de Cítricos “Héroes de Girón”.

A partir de un análisis de entrada/salida de proceso en la industria (Figura 3.3) y de un balance de masa en la línea de obtención de Aceite Exprimido en Frío (AEF) (Tabla 3.1), ya que durante este proceso se producen los mayores problemas productivos de las industrias cítrica cubanas y donde se genera la mayor carga contaminante de sus vertidos, se puede constatar que durante la producción existe una pérdidas de AEF de toronja de 0.025 t/t de fruta y de 0.112 t/t de fruta en la producción de AEF de naranja, calculados a partir de análisis estadísticos realizados a los datos suministrados por el departamento de producción de la empresa.

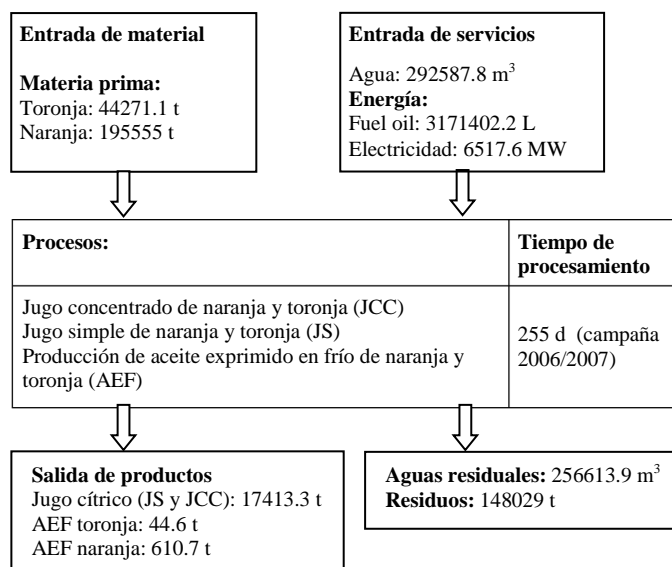


Figura 3.3. Análisis de Entrada/Salida del proceso de producción.

Tabla 3.1. Balance de materiales en el proceso de obtención aceite exprimido en frío (AEF), campaña 2006/2007.

Proceso: Producción de Aceite Exprimido en Frío.					
Entradas		Fuente:	Salidas		Fuente:
Toronja	44271.1 t	Empresa de cítrico	AEF toronja	44.6 t	Dpto de economía
Naranja	195555.5 t	Empresa de cítrico	AEF naranja:	610.7 t	Dpto de economía
		Dpto de economía	Residuos		
			Toronja:	30899.1 t	Dpto de economía
			Naranja:	117130 t	Dpto de economía
			Pérdidas		
			AEF toronja	0.025 t/ t de fruta	Calculado
			AEF naranja	0.112 t/t de fruta	Calculado

Mediante un análisis del consumo de agua en las diferentes áreas de la empresa que integran el proceso productivo, se puede determinar que la mayor demanda se centra en las etapas de acondicionamiento de la fruta y extracción (Tabla 3.2). El área de extracción está formada por tres líneas de producción en paralelo, con un total de 34 equipos extractores marca Centenario O.I.C de 3 t/h de capacidad de operación unitaria. La mayor parte del volumen de agua demandada en esta etapa es utilizada en la extracción de los aceites esenciales cítricos (Tabla 3.3), de ahí que este proceso requiera una gran atención y revisión en aras de mejorar las operaciones involucradas y los parámetros de eficiencia, ya que de ellos dependerán otras etapas del proceso global. También resulta relevante el consumo de agua destinado a la limpieza tecnológica, algunos estudios (Pagan y Prasad, 2007; UNIDO, 2014) estiman un 15% del consumo total de agua dedicado a estas actividades en industrias de procesamiento de frutas. Siendo necesario adoptar una serie de técnicas y buenas prácticas de limpieza que permiten reducir los consumos de agua y aparejado a ello el consumo de energía y productos de limpieza, así como los volúmenes y carga contaminante de los vertidos correspondientes a dichas actividades.

Tabla 3.2. Resumen de la demanda del recurso agua por área, campaña 2006/2007.

Área	Consumo del recurso agua (m ³ /d)					
	Menos 10	10–30	30–50	50–80	80–100	Más 100
Recepción y almacenamiento de materia prima	X					
Acondicionamiento de la materia prima						X
Extracción						X
Tamizado de jugo	X					
Tamizado de emulsión de aceite						
Evaporación			X			
Pasteurizador	X					
Homogenización	X					
Envase	Se utilizan los mismos elementos de limpieza que para el tanque de homogenización					
Centrifugación	X					
Limpieza tecnológica						X
Servicios industriales						
Vapor			X			
Sistema de enfriamiento		X				
Servicios administrativos						
Baños Cocina-comedor Laboratorio	X					

Tabla 3.3. Consumo de agua por operaciones en las diferentes áreas del proceso productivo.

Área/Equipo	Consumo m ³ /h	Consumo m ³ /día (8 horas)
<i>Recepción y almacenamiento de materia prima.</i> Limpieza de equipos y pavimento.		1.3
<i>Acondicionamiento de la materia prima</i> Canal hidráulica Cepilladora Limpieza de equipos y pavimento	7.0	20.0 45.5 1.3
<i>Extracción</i> Recuperación de aceite esencial Limpieza de equipos y pavimento	13.5	87.8 12.0
<i>Tamizado de jugo</i> Terminador Enfriamiento de sello	0.07	0.45
<i>Tamizado de emulsión de aceite</i>		
<i>Evaporación</i> Estabilización de proceso Enfriamiento, sellos de bombas Limpieza tecnológica	2.7	6.0 21.6 10.0
<i>Pasteurizador</i> Estabilización de proceso Limpieza tecnológica		2.0 2.7
<i>Homogenización</i> Limpieza tecnológica		4.5
<i>Envase</i>	Se utilizan los mismos elementos de limpieza que para el tanque de homogenización	
<i>Centrifugación</i> Deslodadora Estabilización de proceso Limpieza tecnológica	0.24	1.3 4.0
<i>Centrifugación</i> Pulidora Estabilización de proceso Limpieza tecnológica	0.2	0.7 4.0
Servicios Industriales		
<i>Vapor</i> Evaporador CIP Pasteurizador	4.5 0.7	31.2 0.8 4.6
<i>Sistema de enfriamiento</i> Torre evaporativa	2.0	16.0
<i>Limpieza tecnológica general</i>		10.0
Total		288.0

En la Figura 3.4 se muestra el comportamiento de los indicadores de consumo de agua (m^3/t de fruta procesada) y volumen de aguas residuales (m^3/t de fruta procesada) durante el período 2004–2007, los cuales se encuentran por encima de los valores habituales para este tipo de industrias según Nonino (1996). Estos valores de consumo de agua, por encima de $16 \text{ m}^3/\text{t}$ de producto terminado (referido a zumo cítrico según datos del departamento de economía de la empresa durante la campaña 2006/2007) frente a los $6.5 \text{ m}^3/\text{t}$ de producto terminado citados cuando se emplean métodos de reducción y reciclaje interno en este tipo de industrias (BKH Consulting Engineers y World Bank, 1994; UNIDO, 2014), se traducen en la generación de un elevado volumen de aguas residuales y se reflejan en los indicadores de producción relacionados con este parámetro.

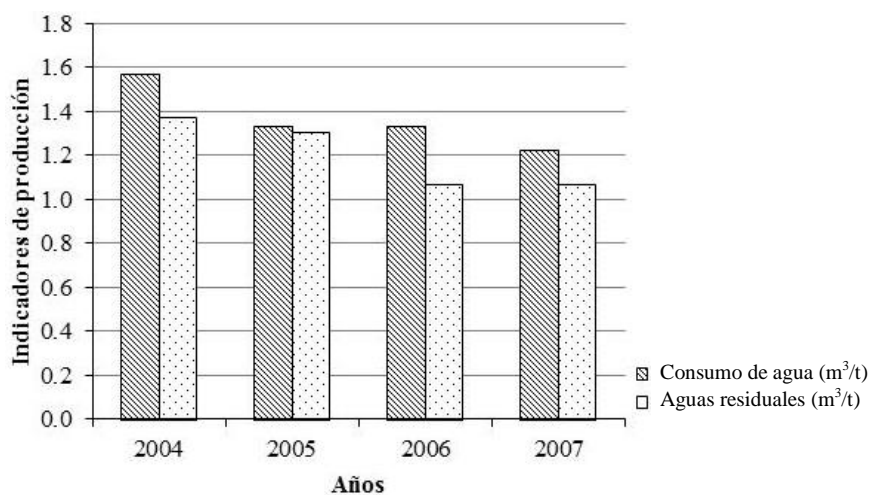


Figura 3.4. Indicadores de producción: consumo de agua y volumen de efluentes industriales (m^3/t de fruta procesada).

El mayor aporte de carga contaminante a las aguas residuales se encuentra en las etapas de centrifugación del proceso de obtención de AEF (Figura 3.5), donde un gran volumen de aguas amarillas y descargas de lodos son vertidos directamente a los sistemas de tratamiento sin considerar una estrategia de minimización y/o segregación de estas corrientes. Tal y como se muestra en la Tabla 3.4, el contenido de aceite esenciales en estas corrientes es muy superior a los valores establecidos para estas operaciones.

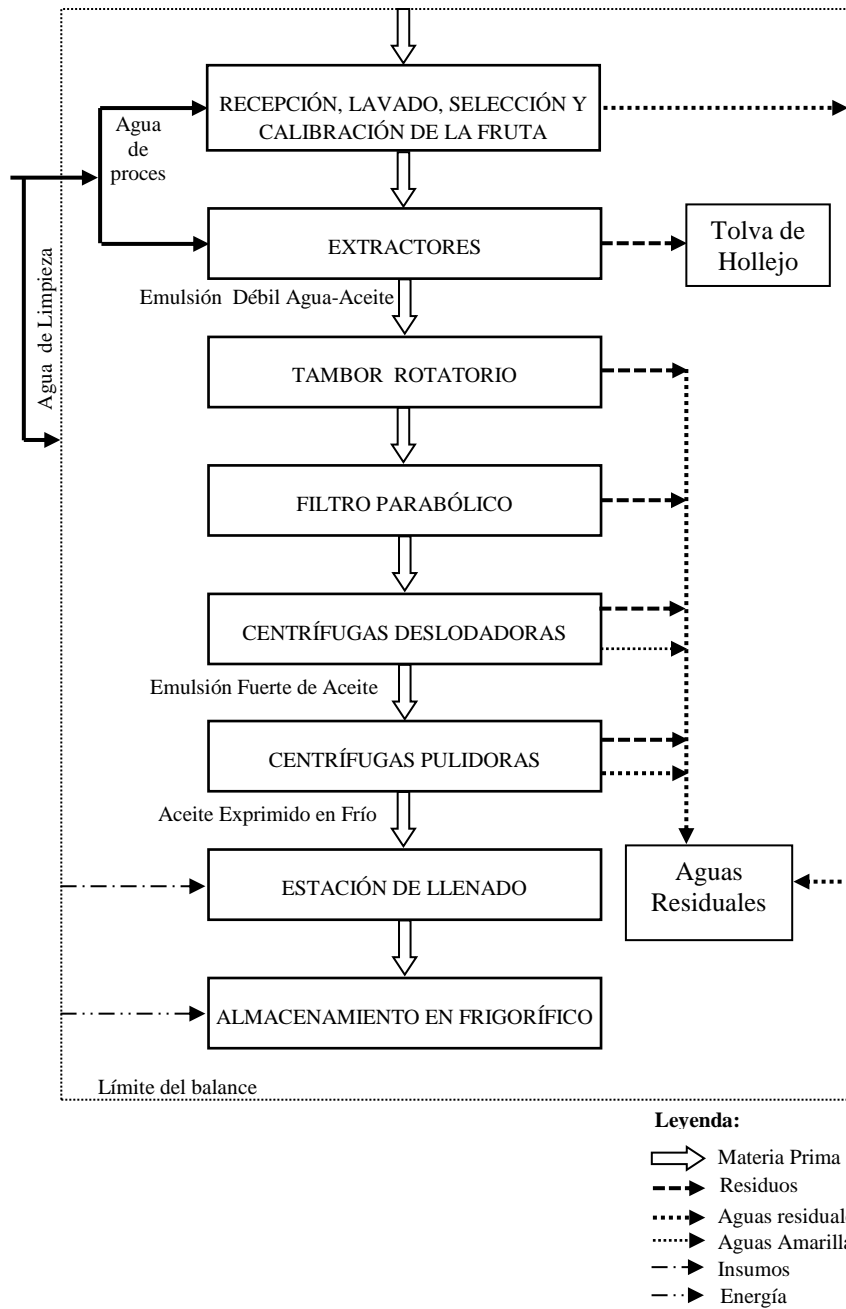


Figura 3.5. Diagrama de flujo de procesos, línea de obtención de AEF.

Tabla 3.4. Fracción de aceite en las diferentes corrientes de aguas residuales del proceso de AEF.

Corriente	Concentración de aceites esenciales (% v/v)	Valor máximo ^a
Agua amarilla	0.16	0.1–0.15
Lodo de la centrífuga deslodadora	3.4	0.25
Lodo de la centrífuga pulidora	13.4	0.25
Mezcla de todas las corrientes	6	0.25

^aValor máximo recomendado por diseño de equipos.

Principalmente, estas prácticas inadecuadas de producción dentro de la empresa son las responsables de que el sistema de tratamiento de aguas residuales funcione de manera ineficiente y no sea capaz de asimilar el gran volumen y la alta carga de contaminantes que se recibe. Es importante tener en cuenta, por lo que representan para los sistemas biológicos de tratamiento, las características tóxicas e inhibidoras de los compuestos presentes en estos efluentes (Guzmán, 2012).

En la Tabla 3.5, se muestran los resultados de la caracterización de las aguas residuales realizada por una empresa externa certificada, a partir de un muestreo compuesto en dos puntos de la planta durante 24 horas: (1) afluente, en la arqueta de bombeo, (2) muestras en el pozo de recarga; caudal medio durante el muestreo: 154 m³/h (ENAST, 2009). Atendiendo a los resultados físico-químicos y microbiológicos de los principales parámetros que caracterizan a estos vertidos, se puede decir que en los efluentes de esta industria están presente fundamentalmente altas concentraciones de materia orgánica y sólidos, así como un pH ácido.

Tabla 3.5. Caracterización físico-química y microbiológica de efluentes industriales, Empresa Industrial de Cítricos “Héroes de Girón”.

Indicadores	Punto 1 de muestreo	Punto 2 de muestreo
pH	3.8	3.8
Conductividad (μS/cm 25°C)	998	1057
Temperatura (°C)	35.0	26.2
Turbiedad (F.T.U)	668	885
Oxígeno disuelto (mg/L)	0	0
Nitrógeno total (mg/L)	6.5	28.1
Sólidos totales (mg/L)	4195	5484
Sólidos suspendidos totales (mg/L)	777	1280
Sólidos disueltos totales (mg/L)	3379	4407
Sólidos sedimentables totales (mg/L)	175	225
Fósforo total (mg/L)	3.4	3.8
Grasas y aceites (mg/L)	0.009	0.009
M. flotante (mg/L)	Ausente	Ausente
DBO ₅ (mg/L)	6618	12730
DQO (mg/L)	10019	17612
Coliformes totales (NMP/100 mL)	11000	1600
Coliformes fecales (NMP/100 mL)	11000	1600

Los vertidos citrícolas superan los límites máximos permitidos de concentración de contaminantes para su vertido directo (NC 27:1999), por lo que es necesario un tratamiento de los efluentes previo a la descarga. Por las características del clima en Cuba y por el desarrollo alcanzado en la eficiencia de los sistemas aerobios (Valdés et al., 1994; Kubiak y Dubuis, 1997) éstos se instalaron en todas las plantas citrícolas del país. Estos sistemas requieren amplias áreas para su instalación y largos tiempos de retención hidráulicos para cumplir con la eficiencia prevista, a lo que se adiciona un aumento de los costes de operación en los sistemas de lodos activados debido a la alta demanda de energía en el proceso de aireación.

En la Figura 3.6, se muestra el flujo tecnológico de la planta de tratamiento de aguas residuales instalada en la Empresa Industrial de Cítricos “Héroes de Girón”, cuyo sistema básico está compuesto por una etapa de pretratamiento mediante métodos físicos como la filtración para la separación de sólidos y químicos para la neutralización del pH y la reducción parcial de la materia orgánica suspendida, seguido de un tratamiento biológico de lodos activados. Las aguas residuales de esta industria presentan habitualmente una carga contaminante superior a la de diseño del sistema de tratamiento como consecuencia de malas prácticas de operación, lo que se traduce frecuentemente en graves desórdenes en el funcionamiento de la depuración y que los efluentes tratados no cumplan con la normativa vigente para su vertido a las aguas terrestres y/o alcantarillado (NC 27: 1999).

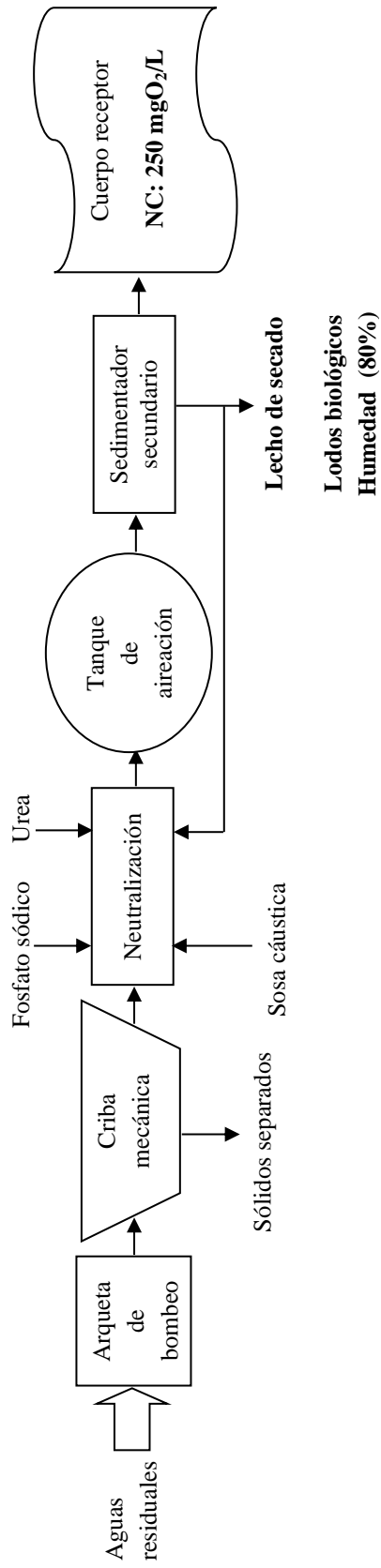


Figura 3.6. Esquema del flujo tecnológico para el tratamiento de aguas residuales. Empresa Industrial de Cítricos ‘Héroes de Girón’.

3.2.2. Desarrollo de una metodología para la ejecución de las evaluaciones de PML, incluyendo el cálculo de eficiencia económica y ambiental.

El desarrollo de la metodología propuesta surge del trabajo continuo y la experiencia práctica adquirida por los técnicos y especialistas que participaron en la implementación de la estrategia de PML en las plantas procesadoras de cítricos en Cuba, ajustando la metodología de la Organización de las Naciones Unidas para el Desarrollo Industrial a las condiciones locales. En el Anexo II, se presenta una descripción detallada de la metodología propuesta para una evaluación en planta de PML ajustable a la agroindustria cubana.

Por la experiencia adquirida, se comprobó que no era factible definir una política ambiental, objetivos y metas coherentes para el establecimiento de un Sistema de Gestión Ambiental acorde a la ISO 14001:2004 a partir de una visita rápida o diagnóstico inicial. Para que estos objetivos y metas sean reales y alcanzables es necesaria una evaluación que conlleve un análisis de proceso como instrumento de la gestión empresarial, como lo que se propone mediante las herramientas de PML. Además, como elementos de incentivación y motivación que hacen más eficaz la gestión de las empresas, la metodología de PML incluye la contabilización de las eventuales pérdidas y su repercusión económica, así como métodos de cálculos, indicadores, tablas estadísticas y de control, fórmulas con variables medibles y herramientas simples para su determinación ante la falta de medios de medición, aspecto que resulta relevante en la agroindustria cubana, que pueden ser utilizados por todo el personal vinculado al sistema productivo.

La formación de un equipo ambiental multidisciplinario, concebido en la metodología para llevar a cabo la introducción, evaluaciones e implementación de la estrategia de PML, permite una mejor organización del trabajo con una visión más integral de los diferentes aspectos del desempeño de la empresa. Como resultado se logra la elaboración de un plan de acción, con objetivos y metas concretas que permiten establecer un orden de prioridad a la hora de la toma de decisiones basado en el período de recuperación simple de la inversión y ajustar el presupuesto empresarial a condiciones reales.

Para definir las posibles transformaciones tecnológicas y opciones de mejora en la industria en materia de aguas, la metodología concibe la ejecución de las evaluaciones de PML teniendo en cuenta aspectos como:

- La composición cualitativa y cuantitativa de las corrientes de aguas residuales.
- El estado del equipamiento y el nivel de optimización de los procesos.
- El uso racional de los recursos y portadores energéticos.
- El reciclaje y la segregación de corrientes de aguas residuales.
- Los procedimientos de operación y las mejores técnicas de producción.

Como herramientas de trabajo se emplea el diagrama de flujo del proceso y el balance de masa y energía para determinar: (i) las pérdidas de productos y materias primas; (ii) cuáles, dónde y por qué se generan las aguas residuales y residuos; (iii) profundizar en la caracterización de los flujos de procesos y reflexionar sobre los puntos críticos encontrados, el uso de la materia prima, cerrar ciclos para aprovechar los flujos antes de que abandonen el proceso, etc.

Las opciones de mejora se resumen en una tabla donde se catalogan como prioridad económica (PE) a partir del análisis de pérdida monetaria en las corrientes de aguas residuales así como por el potencial del incremento productivo que representa, prioridad ambiental (PA) teniendo en cuenta el volumen y composición de los vertidos parciales y la prioridad social (PS) enfocado hacia los beneficios a la salud y la economía que produce cada opción para los trabajadores. Entre las consideraciones técnicas se analiza la disponibilidad y confiabilidad de equipos; requerimiento de utilidades, monitoreo, control del proceso, espacio, mantenimiento y habilidades técnicas de operadores y técnicos.

3.2.3. Resultados prácticos de la aplicación de la estrategia de PML.

3.2.3.1. Identificación de opciones de mejoras económicas, ambientales y sociales.

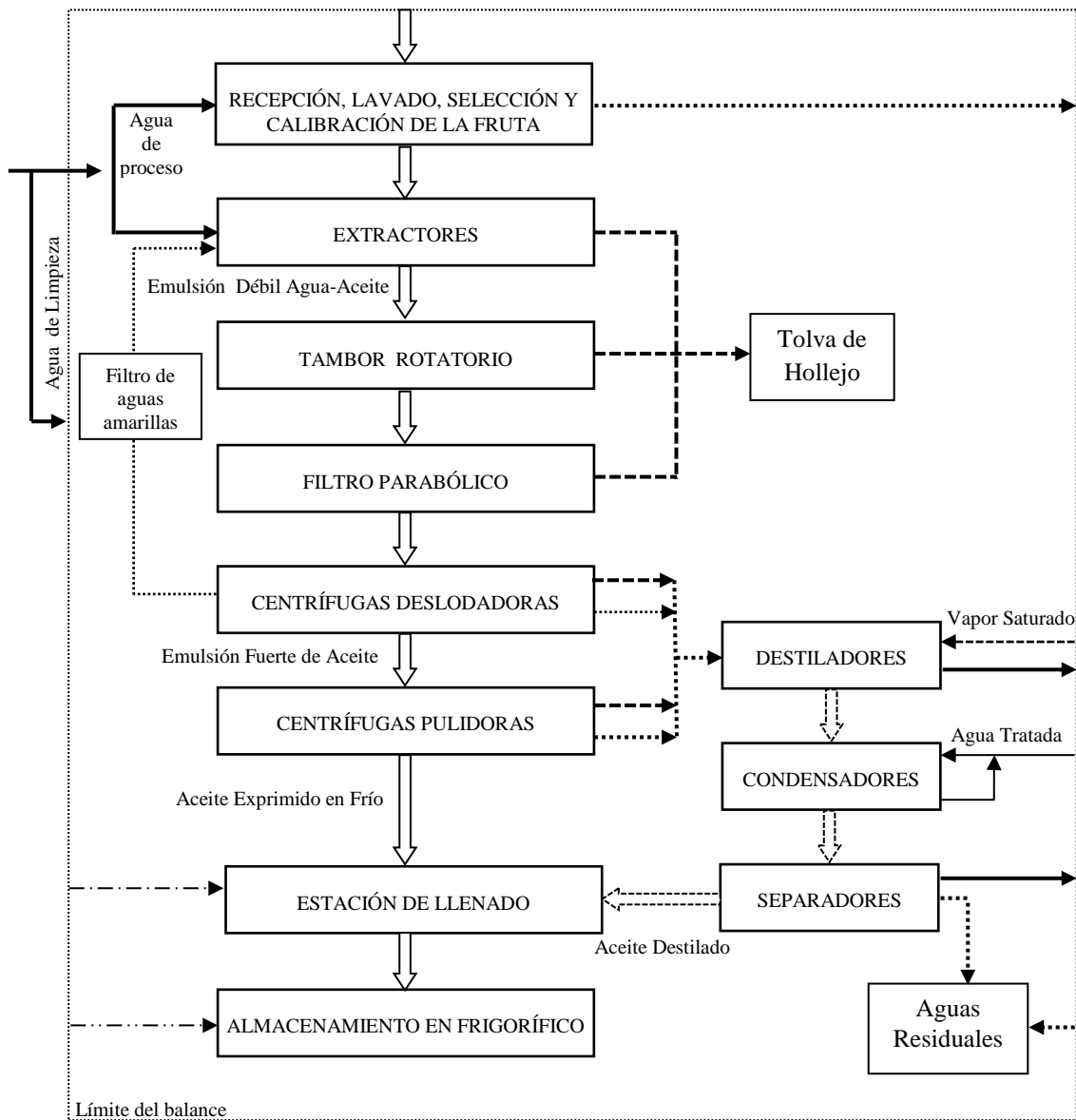
La evaluación completa de PML llevada a cabo en toda la planta industrial, se profundiza en el proceso de producción de Aceite Exprimido en Frío por ser el de

mayor inestabilidad en los índices de producción y generar la mayor carga de contaminación de los efluentes, sin dejar de tener en cuenta otras etapas y actividades del proceso general que dada su estrecha relación es imposible no considerar. Los factores de éxito, dado los intereses del trabajo realizado, se basan fundamentalmente en un enfoque hacia la reducción del consumo de agua, el volumen de aguas residuales y la carga contaminante. Otros factores de impacto de la estrategia de PML como la reducción de consumo de recursos energéticos, costes de implementación y el desarrollo de las innovaciones, cuya vinculación es inseparable, se tienen en cuenta para la transferencia en pequeños pasos, necesarios para la dinámica de producción y las condiciones empresariales existentes.

Como resultado del análisis del diagnóstico inicial realizado y de la determinación de las mayores potencialidades de aplicación de opciones de PML en las diferentes etapas del proceso se identifican 106 opciones de mejora. La Tabla 3.6, muestra un resumen general de las opciones identificadas indicando la prioridad correspondiente (prioridad económica (PE), prioridad ambiental (PA) y prioridad social (PS)) según se explica en la metodología. Las diferentes corrientes o flujos dentro de las distintas operaciones se clasifican para una mejor organización y cierre de ciclos en:

- Flujos de materiales biológicos o biodegradables que pueden ser reusados o reciclados en el proceso productivo.
- Flujos de materiales técnico o no biodegradables, entre los que se consideran los efluentes del proceso de extracción del AEF por sus características tóxicas (Olivera, 2007) y residuos como púrpilas y el hollejo por su composición difícilmente biodegradable.
- Flujo de energía, con incidencia directa en el consumo de portadores energéticos muy vinculados directamente con los elementos anteriores.

Es importante señalar que el 57.1% de las opciones identificadas se corresponden con buenas prácticas de producción, el 21.4% con el cambio de tecnología y el 21.4% con la recirculación y reuso de corrientes. Las transformaciones propuestas de PML con implicación en el proceso productivo de obtención de AEF (Figura 3.5, diagrama de flujo de proceso antes de la aplicación de la estrategia de PML) se muestran en la Figura 3.7.



Leyenda:

- ➡ Materia Prima
- ➡ Residuos
-➡ Aguas residuales
-➡ Aguas Amarillas
- .-➡ Insumos
- .-➡ Energía
- ➡ Agua tratada
- ➡ Vapor saturado

Figura 3.7. Diagrama de flujo (línea de obtención de AEF) propuesto después de la aplicación de las herramientas de PML.

Tabla 3.6. Identificación de opciones de PML en el procesamiento industrial de los cítricos.

Opción	Descripción de la opción de PML	PE	PA	PS
Área de recepción de frutas				
Flujo de biológicos o biodegradables				
1.	Diseñar un mecanismo para disminuir el deterioro de las frutas durante la descarga de los camiones.	*	*	
2.	Evitar la caída de la fruta en el suelo para eliminar complicaciones en las operaciones de limpieza y deterioro de la fruta.	*	*	*
3.	Emplear dispositivos para la descarga de los camiones y evitar accidentes al personal que trabaja en el área.			*
4.	Establecer un sistema de pago por calidad de la fruta destinada a la industria.	*		*
Flujo de energía				
5.	Organización de la descarga de frutas para tratar de mantener los silos llenos y evitar que funcionen los motores en vacío.	*		*
6.	Sustituir el sistema de limpieza de los silos con aire comprimido por sistema de limpieza mecánica.	*		
7.	Montaje de arrancadores suaves que disminuyen el tiempo de rotura de los sinfines y los elevadores de cangilones.	*	*	
Canal hidráulica, mesa de selección, lavador de frutas				
Flujo de biológicos o biodegradables				
8.	Mantener el control del consumo de agua con metros contadores o medidores de flujo.	*	*	*
9.	Recircular el agua del proceso.	*	*	*
10.	Utilizar el agua procedente de los efectos secundarios del concentrador para el lavado de las frutas.	*	*	
11.	Garantizar un flujo estable en las boquillas de las duchas para lograr el lavado homogéneo de las frutas.	*	*	
12.	Evitar obstrucciones en los filtros por suciedades y mala calidad de la fruta recibida.	*		
13.	Mantener a operarios a distancia prudencial para evitar malas posiciones y mejorar la efectividad en su trabajo de selección.			*
Flujo de energía				
14.	Sustituir el uso a distancia del compresor de 25 kW por motores de 1 kW para enviar agua a la cisterna.	*	*	
15.	Instalar un control de nivel en el foso de la lavadora de frutas con una válvula on-off con lo que se disminuye el tiempo de trabajo de las bombas del pozo.	*	*	
Cinta alimentadora y extractores				
Flujo de técnicos o no biodegradables				
16.	Activar el sistema de recirculación de las aguas amarillas para elevar eficiencia de extracción del aceite esencial.	*	*	*

Tabla 3.6. Identificación de opciones de PML en el procesamiento industrial de los cítricos (continuación).

Opción	Descripción de la opción de PML	PE	PA	PS
17.	Instalar un tanque florentino para mezclar el agua del evaporador y las aguas amarillas y recircularla en los extractores.	*	*	
18.	Calibrar adecuadamente la copa para garantizar la eficiencia de extracción y evitar el olor penetrante del aceite esencial en el área de trabajo.	*	*	*
19.	Regular las duchas de los extractores para garantizar una concentración en la emulsión débil de aceite entre 1 y 2 %.	*	*	*
20.	Mantener cerrada la tapa anterior y posterior de los extractores para evitar salpicadura de hollejo en el área de trabajo y reducir tiempo y recursos en la limpieza.		*	*
21.	Aplicar sistema de limpieza mecánica para recoger los residuos.	*	*	
22.	Mantenimiento sistemático de las trampas de sólidos y grasa en el área.		*	
Flujo de biológicos o biodegradables				
23.	Utilizar el agua del concentrador para la limpieza tecnológica.	*	*	
24.	Evitar cambios de frutas en las campañas de producción industrial por períodos cortos para reducir consumo de agua durante la limpieza tecnológica.	*	*	
25.	Eliminar fugas y pérdidas de agua de proceso.	*	*	
26.	Mejorar la disciplina durante limpieza tecnológica para evitar exceso de consumo de agua.	*	*	
Flujo de energía				
27.	Sustitución parcial de tejas cubiertas de fibrocemento por tejas translúcidas.	*	*	*
28.	Mejorar estado técnico de los pisos.	*	*	*
29.	Inversión para la sustitución de la plataforma y en parte de los extractores.			*
Terminador/Finisher de jugo cítrico				
Flujo de técnicos o no biodegradables				
30.	Aprovechamiento de la celdilla para la producción de subproductos.	*	*	*
31.	Incluir las celdillas en el sistema de transportación del hollejo hacia la tolva.	*	*	*
32.	Implementar la limpieza mecánica para eliminar residuos en las corrientes de aguas residuales.	*	*	
Evaporadores a múltiples efectos				
Flujo de energía				
33.	Regular y reparar las válvulas para evitar pérdidas del condensado en las purgas.	*	*	

Tabla 3.6. Identificación de opciones de PML en el procesamiento industrial de los cítricos (continuación).

Opción	Descripción de la opción de PML	PE	PA	PS
34.	Almacenar separadamente el agua del primer efecto del resto para emplearla en diferentes usos dentro del proceso (calderas y limpieza).	*	*	
35.	Recuperar los aromas y esencias del jugo en el evaporador.	*	*	*
36.	Eliminar las fugas de vapor.	*	*	
37.	Mejorar la recuperación de los condensados.	*	*	
38.	Mejorar el aislamiento de las tuberías de vapor.	*	*	
39.	Emplear un tanque isotérmico para el almacenamiento del jugo.	*		
40.	Instalar un separador de traza para recuperar el condensado del primer efecto.	*	*	
Flujo de biológicos o biodegradables				
41.	Recuperar y reusar el agua blanda del sello de las bombas de vacío.	*	*	
42.	Recuperar las soluciones de limpieza de los evaporadores.	*	*	
43.	Recircular el agua de enfriamiento de la bomba de entrada del jugo al evaporador	*	*	
“Finisher” de aceite				
Flujo de técnicos o no biodegradables				
44.	Empleo de agua a presión en el tambor rotatorio durante la limpieza tecnológica.	*	*	
45.	Empleo de la limpieza mecánica en los Filtros Parabólicos.	*	*	
46.	Sustituir las bombas centrífugas por bombas de desplazamiento positivo tipo pistón.	*		
47.	Instalar “spray” de aceite.	*		
Centrífuga desludadora				
Flujo de técnicos o no biodegradables				
48.	Enviar el exceso de agua amarilla hacia el spray de filtro parabólico.	*	*	
49.	Desviar los lodos a la tolva de hollejo.	*	*	
50.	Desviar los lodos para la producción de aceites destilados	*	*	*
51.	Reprogramación del autónoma de la centrífuga e inclusión de la operación manual.	*		
52.	Empleo del agua generada en la destilación como agua blanda para reponer el agua de las torres de enfriamiento.	*	*	
53.	Aprovechar las aguas de la descarga de la centrífuga.	*	*	

Tabla 3.6. Identificación de opciones de PML en el procesamiento industrial de los cítricos (continuación).

Opción	Descripción de la opción de PML	PE	PA	PS
Centrífuga pulidora				
Flujo de técnicos o no biodegradables				
54.	Enviar el aceite exprimido en frío directamente al frigorífico para evitar pérdidas del producto.	*	*	
55.	Reusar para la limpieza de la línea de aceite las soluciones químicas que se utiliza en primera instancia para la limpieza de las centrífugas.	*		
Flujo de biológicos o biodegradables				
56.	Aprovechar las aguas de la descarga de la centrífuga.	*	*	
Estación de llenado de bidones				
Flujo de técnicos o no biodegradables				
57.	Emplear envases reciclables.	*	*	
58.	Reubicar el área de conformación de bidones para evitar molestias por el ruido que produce esta actividad.			*
Flujo de energía				
59.	Aislar las tuberías que conducen el jugo frío.	*	*	*
Cámaras frigoríficas				
Flujo de energía				
60.	Instalar cortinas en la contrapuerta.	*	*	
61.	Mantener el orden en la entrada, planificación y organización del producto en las cámaras.	*		
62.	Emplear un dispositivo electrónico activado por el operador que mantenga las puertas cerradas.	*	*	*
63.	Descongelar periódicamente los condensadores.	*		
64.	Garantizar los medios de protección adecuados para los trabajadores que laboran en el área.			*
65.	Cambio de refrigerantes por refrigerantes ecológicos.		*	
66.	Automatizar el área del frigorífico.	*	*	*
67.	Aislar las tuberías conductoras de refrigerantes.	*	*	
68.	Ampliar la capacidad del frigorífico.	*		
69.	Utilizar las cámaras de forma escalonada con intervalos de tiempo de 3–4 días.	*		
70.	Evitar pérdidas de frío por mantener las puertas abiertas en el frigorífico.	*	*	
71.	Ajuste de la temperatura requerida en la cámara de enfriamiento.	*	*	
72.	Apagar el sistema de enfriamiento del frigorífico en horario pico.	*		

Tabla 3.6. Identificación de opciones de PML en el procesamiento industrial de los cítricos (continuación).

Opción	Descripción de la opción de PML	PE	PA	PS
Servicios básicos y auxiliares				
Área de generación de vapor				
Flujo de energía				
73.	Mantener la caldera trabajando con una eficiencia del 95 % como resultado de un mantenimiento sistemático en quemadores, regulación de aire y otros aspectos operacionales.	*	*	
74.	Utilizar el agua del primer efecto del concentrador para alimentar la caldera y reducir el consumo de portadores energéticos y el costo de tratamiento del agua blanda.	*	*	
75.	Reducir el consumo de fuel oil por la incorporación de aceites lubricantes quemados de los vehículos automotores de la empresa.	*	*	
76.	Aislar las tuberías conductoras de vapor y agua caliente.	*	*	
77.	Garantizar el suministro de medios de protección adecuados a los trabajadores.			*
78.	No trabajar con presiones superiores a las que se requieren en el concentrador.	*	*	
79.	Mantener automatizada el área de la caldera.	*	*	*
80.	Instalar un calentador en el tanque de alimentación de la caldera.	*		
Flujo de técnicos o no biodegradables				
81.	Instalar magnetizadores en la tubería de agua de alimentación de la caldera para evitar el uso de reactivos químicos.	*		
Planta de tratamiento de residuales				
Flujo de técnicos o no biodegradables				
82.	Instalación de sistemas de depuración más eficientes a partir de estudios de I+D+i.	*	*	*
83.	Invertir en la instalación del equipamiento necesario para el pretratamiento de las aguas residuales procedentes de los procesos industriales de los cítricos.	*	*	
84.	Habilitar laboratorios para el control y monitoreo de la carga contaminante de las aguas residuales.		*	
85.	Mantenimiento sistemático del equipamiento del sistema de tratamiento.	*	*	
86.	Utilizar los lodos de la planta de tratamiento como biofertilizantes en el organopónico y las áreas verdes de la empresa.		*	*
87.	Instalación de un filtro parabólico para separar los residuos y utilizarlos como materia prima para compostaje.		*	*
88.	Utilizar los residuos del proceso para la alimentación de ganado vacuno.	*	*	*

Tabla 3.6. Identificación de opciones de PML en el procesamiento industrial de los cítricos (continuación).

Opción	Descripción de la opción de PML	PE	PA	PS
Área de proceso (aspectos generales)				
Flujo de energía				
89.	Garantizar operar con factor de potencia por encima de 0.96 corrigiéndolo con bancos de capacitores.	*	*	
90.	Parar los equipos en caso de averías que pudieran provocar roturas prolongadas.	*		
91.	Elaborar y establecer el plan de contingencia energética.	*	*	
92.	Poner a funcionar los equipos de forma progresiva para evitar picos eléctricos.	*	*	
93.	Seccionar la planta por áreas de consumo para optimizar la distribución de la energía eléctrica.	*		
94.	Instalación de metros contadores para controlar el consumo de energía eléctrica por áreas individuales.	*		
95.	Mantener la iluminación artificial y climatización que sea absolutamente necesarias.	*	*	
96.	Cambio de los bulbos incandescentes por bombillos ahorradores en el área del comedor y del edificio administrativo.	*	*	
97.	Velar por que no funcionen equipos en vacío.	*		*
98.	Sustitución de las torres de enfriamiento por un condensador evaporativo.	*	*	
99.	Aprovechamiento eficiente de las instalaciones por la reorganización de la cosecha de cítrico.			
Flujo de nutrientes biológicos				
100.	Mejorar la disciplina para reducir el consumo de agua en la limpieza tecnológica.	*	*	
101.	Eliminar fugas y pérdidas de agua.	*	*	
102.	Capacitar y concienciar a los obreros en el ahorro de agua.			*
103.	Aplicar tratamiento antialga en la torre de enfriamiento.		*	
104.	Colocar válvulas de accionamiento automático en las mangueras para garantizar presión y cierre automático una vez terminada la limpieza tecnológica.	*	*	
105.	Reducir el largo y diámetro de las mangueras que se emplean en la limpieza.	*	*	
106.	Adquisición de una estación de limpieza CIP para el área de estandarización y envasado de jugo.	*	*	

3.2.3.2. Evaluación de las principales opciones de mejoras en el control de la contaminación al medio hídrico.

Las principales opciones identificadas con mayor impacto en el ahorro del recurso agua se determinan sobre los sistemas auxiliares y de limpieza, así como en opciones de minimización con acciones concretas de optimización del consumo de agua en la línea de proceso y reuso de corrientes. A partir de la aplicación de una política de recuperación de subproductos y residuos de proceso se identifican opciones dirigidas a la minimización de contaminantes y carga orgánica de los efluentes.

Para evaluar la viabilidad técnico, económica ambiental y social de las opciones identificadas se realiza el análisis según la metodología propuesta (Anexo II) y teniendo en cuenta aspectos como:

- Análisis de la situación actual: breve descripción del problema.
- Recomendaciones: sugerencias, opciones de mejoras y cambios que pueden realizarse ante los problemas encontrados.
- Bases de datos: se utilizan los datos estadísticos y registros de los procesos productivos en la industria.
- Cálculos de las pérdidas: se calculan a partir de fórmulas disponibles en la literatura técnica y en el Manual de PML para el sector industrial citrícola (Prévez y Sánchez-Osuna, 2007).
- Ahorros de los recursos: se determinan a partir de las pérdidas de materia prima, insumos, etc., durante una jornada de trabajo y durante el período en que se extiende la campaña citrícola para conocer los ahorros anuales.
- Ahorros económicos: se determinan a partir de los ahorros anuales de los recursos multiplicados por el precio que la empresa debe pagar por el recurso, el servicio o precio de venta del producto.
- Análisis de viabilidad financiera: se determina la perspectiva de la recuperación de la inversión o período simple de recuperación (PSR) de acuerdo a los ahorros estimados y los costes de la inversión realizada (Ecuación 3.1).

$$PSR = \frac{I}{(A - CP)} \quad [3.1]$$

I: inversión

A: ahorro económico

CP: costo de producción

- Evaluación ambiental de las opciones con enfoque de ahorro de portadores energéticos: se determina el equivalente a la reducción de emisiones a la atmósfera (Ecuación 3.2), empleando para ello los indicadores de factores de emisión suministrados por la Agencia de protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos y la Organización del Banco Mundial (WBO) (Anexo II, Tabla II.6) (Prévez y Sánchez-Osuna, 2007).

$$\text{Reducción de emisiones (CO}_2\text{)} = \text{Ahorro de combustible} \times \text{Factor de emisión} \quad [3.2]$$

- Evaluación ambiental con enfoque de ahorro de agua: se determina el equivalente poblacional que representa el ahorro en consumo de este recurso empleando como indicador 0.2 m³/hab.d (Prévez y Sánchez-Osuna, 2007) (Ecuación 3.3).

$$\text{Equivalente poblacional} = \text{Ahorro de agua (m}^3\text{)}/0.2 \text{ m}^3\text{/hab.d} \quad [3.3]$$

Evaluación técnica, económica y ambiental de las principales opciones de mejora identificadas:

Opción I: Recirculación del agua amarilla mezclada con condensado vegetal en los extractores para la obtención de la emulsión débil agua aceite (Figura 3.7).

Situación actual.

Durante el proceso de obtención de AEF se generan aproximadamente 0.150 m³ de agua amarilla por tonelada de fruta procesada que resulta ser una corriente tóxica para los tratamientos biológicos de depuración. La corriente de agua amarilla contiene el 0.1% (v/v) de aceite esencial como valor estándar.

Recomendaciones.

Se recomienda reutilizar el 100% de esta agua en los extractores de la industria, mezclada con un 40% de agua de condensado vegetal para evitar las obstrucciones y elevar el rendimiento de recuperación de aceites esenciales.

Base de datos y resultados.

Cantidad de frutas procesadas: 239826 t/año. (Datos entregados por del departamento de producción).

Coste unitario del agua: 0.10 CUC/m³.

Volumen anual de agua amarilla que se genera en el proceso: 35973.9 m³/año.

Los datos de la producción de aceite esencial (Tabla 3.7) son obtenidos de las estadísticas económicas realizadas por la empresa durante las campañas 2006/2007 y 2007/2008, o sea antes y después de la aplicación de la opción de PML de manera generalizada en el proceso productivo.

Tabla 3.7. Rendimiento de producción de aceites esenciales.

Productos	Rendimiento de aceites esenciales kg/t	
	Antes de recircular el agua amarilla	Después de recircular el agua amarilla
AEF toronja	1.007	1.038
AEF naranja	3.123	3.412
Producción (t/año)		
AEF toronja	44.6	161.1
AEF naranja	610.7	712.6
Total	655.3	873.7

Aumento de la producción de AEF: 218.4 t/año.

Precio promedio en el mercado del AEF: 1800 CUC/t (MINAGRI-GEF, 2008).

Ingresos obtenidos: 393030 CUC.

Ahorros totales: 396627 CUC.

Inversión necesaria.

Tanque para el almacenamiento del agua amarilla (se requiere la instalación de tres tanques de 2 m³, que están a disposición en la industria).

Coste de filtros para el agua amarilla de las centrifugas: 30000 CUC.

Coste de dos bombas de trasiego de agua amarilla: 11000 CUC.

No se requiere invertir en el sistema de recirculación de los extractores por encontrarse estos en buen estado técnico.

No se consideran los costes de instalación, ya que estas modificaciones se pueden llevar a cabo por el personal de mantenimiento de la empresa.

Total de la inversión: 41000 CUC.

Periodo simple de recuperación de la inversión.

De acuerdo con los ingresos económicos estimados de 396627 CUC/año y la inversión de 41000 CUC, la aplicación de esta medida tiene un período de recuperación aproximado de 0.1 años.

Evaluación ambiental.

La corriente de agua amarilla eliminada de los efluentes industriales es una corriente tóxica y difícilmente biodegradable para los procesos biológicos de depuración. Con esta medida se reduce la carga contaminante del sistema en aproximadamente un 40%. El reuso de esta corriente de agua residual durante el proceso de extracción de aceite equivale a que se deje de consumir igual cantidad de agua de la fuente de abasto, lo que representa un ahorro de consumo de agua de 35973.9 m³/año.

Tabla 3.8. Tabla resumen de la evaluación técnica, económica y ambiental para la opción 1.

Aumento de la producción de aceite esencial de cítrico	218.4 t/año
Ingresos	393030 CUC
Ahorro de agua	3597.4 CUC
Reducción de la carga contaminante (medido como DQO)	40%
Inversión	41000 CUC
Período de recuperación	0.1 años

Opción II: Uso eficiente del flujo de agua en los extractores.

Situación actual.

Durante el proceso de extracción de los zumos cítricos, hay extractores que no funcionan por diferentes motivos. Sin embargo, debido al diseño de estos equipos el suministro de agua a las duchas de extracción se mantiene continuamente, generando unos extractos de aceites con mayor contenido de agua. En otras ocasiones, por

operaciones incorrectas no se suministra toda el agua necesaria a las duchas de extracción debido a variaciones en el sistema de suministro lo que ocasiona pérdidas por evaporación del aceite de la fruta.

Recomendaciones.

Se recomienda situar válvulas solenoides en la entrada de los extractores, así como flujómetros para un correcto monitoreo del flujo de agua en las operaciones de extracción.

Base de datos y resultados.

Contenido de aceite en la emulsión débil: 0.9–2% según literatura (Kimball, 1991).

Caudal de agua por extractor: 0.8–1.2 m³/h x máquina trabajando.

34 máquinas x 1.0 m³/h x máquina = 34 m³/h x 0.9% = 306 kg/h.

34 máquinas x 1.2 m³/h x máquina = 40.8 m³/h x 0.9% = 367.2 kg /h.

Diferencia = 367.2 - 306 kg/h = 61.2 kg/h x 20 h/d = 1224 kg/d.

Duración de la campaña 255 días.

Cantidad de aceite que se pierde: 312.1 t/año.

Coste de la tonelada de aceite aproximadamente: 1800 CUC.

Ahorros económicos: 561816 CUC/año.

Inversión necesaria.

34 válvulas solenoide de 0.0127 m para el control del agua de alimentación. Coste de las válvulas: 5525 CUC.

34 flujómetros para agua: caudal máximo 3 m³, diámetro nominal 15 mm, coste total 2210 CUC.

34 filtros para lo flujómetros. Coste: 2890 CUC.

Las otras partes y componentes del sistema se encontraban instaladas en buen estado técnico.

No se consideran los costes de instalación, ya que estas modificaciones se pueden llevar a cabo por el personal de mantenimiento de la empresa.

Período simple de recuperación.

De acuerdo con los ahorros económicos de 561816 CUC/año, la inversión a realizar de 10625 CUC y asumiendo un coste de producción de 12000 CUC, la implementación de esta medida tiene un período simple de recuperación de 0.02 años.

Evaluación ambiental.

Desde el punto de vista ambiental esta opción permite un ahorro de consumo de agua, con un mayor impacto en un aumento de recuperación del producto. Además, desde el punto de vista social el correcto flujo de agua evita enrarecer el ambiente con emisiones de aceite que inciden sobre los trabajadores del área de producción.

Tabla 3.9. Tabla resumen de la evaluación técnica, económica y ambiental para la opción 2.

Aumento de la producción de aceite	312.1 t/año
Ingresos	561816 CUC
Reducción de la carga contaminante	0.5%
Inversión	10625 CUC
Período de recuperación	0.02 años

Opción III: Empleo del agua generada en la destilación en las torres de enfriamiento.

Situación actual.

En la planta existe una batería de cinco destiladores que generan aproximadamente 0.810 m³ por destilador de una corriente de agua residual con características de agua blanda en cuanto a composición química. Diariamente durante el período de máxima producción se realizan tres series de destilación.

Recomendaciones.

Utilizar el vertido parcial producido en la destilación para reponer el agua de las torres de enfriamiento en sustitución del agua blanda por las características que presenta.

Base de datos y resultados.

Volumen de agua residual generada: 3098 m³/año.

Coste del agua blanda: 0.9 CUC/m³.

Ahorro por consumo de agua: 2788.5 CUC.

Inversión necesaria.

Coste de la inversión (bomba, cisternas, tuberías y accesorios): 4000 CUC.

Periodo simple de recuperación de la inversión: 1.43 años.

Evaluación ambiental.

El mayor impacto ambiental asociado a esta opción está dado por el reuso de corrientes que son vertidas como aguas residuales del proceso. El reuso de esta corriente equivale al consumo de agua en un día para una población de 15490 habitantes.

Tabla 3.10. Tabla resumen de la evaluación técnica, económica y ambiental para la opción 3.

Ahorro de agua	3098 m ³ /año
Ahorro en coste de agua	2788.5 CUC
Inversión	4000 CUC
Período de recuperación	1.43

Opción IV: Empleo de agua a presión en el tambor rotatorio durante la limpieza tecnológica.

Situación actual.

El proceso de limpieza se realiza con mangueras de diámetro 0.0254 m y escobillones para el arrastre de residuos.

Recomendaciones.

Se recomienda utilizar agua a alta presión en el filtro que permite una limpieza más eficiente, a la vez que se acorta el tiempo de limpieza.

Base de datos y resultados.

Consumo de agua para la limpieza en dos horas y sin manguera a presión: 3.6 m³/h.

Consumo de agua en la limpieza tecnológica en una hora a alta presión: 1.8 m³/h.

Reducción de agua: 459 m³/año.

Coste del agua: 0.10 CUC/m³.

Ahorros económicos: 45.9 CUC.

Inversión necesaria.

Coste de tres válvulas de paso: 75 CUC.

No se hacen otras consideraciones de gasto ya que los costes de los demás componentes de la instalación están contemplados en las fichas de gastos de la instalación que se realiza para otros equipos del área de producción en los que también es necesario

introducir la modificación en las operaciones de limpieza, no contemplados en este trabajo.

Los costes de recuperación del sistema de limpieza del equipo y de instalación no se consideran, ya que estas modificaciones se pueden llevar a cabo por el personal de mantenimiento de la empresa.

Período simple de recuperación de la inversión.

De acuerdo con los ahorros económicos estimados de 45.9 CUC/año y la inversión de 75 CUC, la aplicación de esta medida tiene un período de recuperación de 1.63 años.

Evaluación ambiental.

Desde el punto de vista ambiental, la reducción del volumen de aguas residuales en 459 m³ por campaña contribuye a un mejor funcionamiento de la planta de depuración de aguas residuales, elevando la eficiencia del sistema. Además, este ahorro en el consumo de agua equivale al consumo en un día de una población de 2295 habitantes.

Tabla 3.11. Tabla resumen de la evaluación técnica, económica y ambiental para la opción 4.

Ahorro de agua	459 m ³ /año
Ahorro en coste de agua	45.9 CUC
Inversión	75 CUC
Período de recuperación	1.63 años

Opción V: Empleo de la limpieza mecánica en Filtros Parabólicos.

Situación actual.

El proceso de limpieza de los filtros parabólicos se realiza con mangueras de diámetro 0.0254 m.

Recomendaciones.

Se recomienda sustituir la limpieza con agua por limpieza mecánica, de esta manera se evita un elevado consumo de agua y la dilución de la fracción de aceite en la emulsión débil.

Base de datos y resultados.

Agua destinada a la limpieza tecnológica de los filtros parabólicos: 1.8 m³/día.

Consumo actual de agua en la limpieza tecnológica por utilizar limpieza mecánica: 0.9 m³/d.

Reducción del consumo de agua: 229.5 m³/año.

Coste unitario del agua: 0.10 CUC/m³.

Ahorros económicos: 22.9 CUC.

Inversión necesaria.

Coste de los dispositivos para limpieza mecánica al año: 50 CUC.

Período simple de recuperación de la inversión.

De acuerdo con los ahorros económicos estimados de 22.9 CUC/ año y la inversión de 50 CUC, la aplicación de esta medida tiene un período de recuperación de 2.18 años.

Evaluación ambiental.

La reducción del consumo de agua en un volumen de 229.5 m³/año equivale al consumo en un día de una población de 1147.5 habitantes.

Tabla 3.12. Tabla resumen de la evaluación técnica, económica y ambiental para la opción 5.

Ahorro de agua	229.5 m ³ /año
Ahorro en coste de agua	22.9 CUC
Inversión	50 CUC
Período de recuperación	2.18 años

Opción VI: Obtención de aceites destilados a partir de los lodos procedentes de la descarga de las centrifugas.

Situación inicial.

Los lodos procedentes de la descarga de las centrifugas son vertidos a las aguas residuales, elevando la carga orgánica y aportando un fracción importante de aceites esenciales (Tabla 3.4) que resulta perjudicial para el sistema de depuración.

Recomendaciones.

Se recomienda aprovechar la capacidad productiva instalada en la empresa, recuperando la línea de aceite destilado que se encuentra paralizada por cambios tecnológicos y/o de

procesos, para procesar los lodos de las descargas de las centrifugas y obtener un nuevo subproducto: “Aceite Destilado” (AD).

Base de datos y resultados.

La producción de aceite destilado durante la campaña 2007/2008, una vez puesta en marcha la línea de proceso alcanza un valor de:

- Aceite destilado de naranja (ADN): 7.1 t/año.
- Aceite destilado de toronja (ADT): 4.6 t/año.

Precio de venta:

- ADN: 793.9 CUC/t.
- ADT: 1 525.4 CUC/t.

Total de ingresos: 12653.4 CUC.

Inversión necesaria.

Destiladores, condensadores, separadores, metrología, tuberías y accesorios (disponibles en la industria).

Recuperación del sistema de distribución de vapor: 1280 CUC.

Total de la inversión: 1280 CUC.

Período simple de recuperación.

De acuerdo con los ahorros económicos alcanzados de 12653.4 CUC, los costes de inversión de 1280 CUC y asumiendo un coste de producción de 426.3 CUC según valores estimados por el departamento de producción de la empresa, la aplicación de esta medida tiene un período de recuperación de 1.04 años.

Evaluación ambiental.

La recuperación de este subproducto permite la reducción en un 5% de la carga contaminante de las aguas residuales.

Tabla 3.13. Tabla resumen de la evaluación técnica, económica y ambiental para la opción 6.

Aumento de la producción de aceite esencial de cítrico	11.7 t/año
Ingresos	12653.4 CUC
Reducción de la carga contaminante	5%
Inversión	1280 CUC
Período de recuperación	1.04 años

Opción VII: Utilización del agua de condensado vegetal como agua de alimentación de la caldera en el procesamiento industrial de cítricos.

Situación inicial.

Durante la concentración del jugo cítrico se generan entre 0.2–0.3 m³ de agua de condensado vegetal por tonelada de fruta procesada que se vierte a las aguas residuales. Los efluentes de los primeros efectos del evaporador presentan temperaturas de aproximadamente 80 °C (Prévez y Sánchez-Osuna, 2007; Prévez et al., 2011).

Recomendaciones.

Se recomienda recuperar este vertido que se genera durante la concentración del jugo cítrico para la sustitución parcial del agua tratada en la alimentación del generador de vapor, ya que los parámetros de calidad de esta corriente son aceptables y solo requieren pequeños ajustes en algunos parámetros (Roque y Jiménez, 2010). Adicionalmente, el aprovechamiento de su contenido energético representa una reducción en el consumo de combustible empleado para la generación de vapor.

Base de datos y resultados.

Producción de vapor: 15 m³/h.

Rendimiento de la caldera: 85%.

Tiempo de operación: 182 d/año.

Coste del agua tratada: 0.2 CUC/m³.

Densidad del fuel oil: 0.95 kg/L.

Poder calórico del fuel oil: 36 MJ/L.

Capacidad calorífica del agua (c): 4.2 kJ/(kg °C).

Volumen de agua recuperada del evaporador para alimentación de la caldera: 6.5 m³/h.

Temperatura del agua si no se recupera el condensado: 61.2 °C.

Temperatura del agua si se recupera el 35% del condensado vegetal: 71.6 °C.

Precio de fuel oil: 285.91 CUC/t.

Precio del hidróxido de sodio: 572 CUC/t.

- Consumo de calor absorbido, Q (Ecuación 3.4) (Pérez y García, 2007):

$$Q = m \times c \times \Delta t \quad [3.4]$$

Ahorro por consumo de combustible, CFO (Ecuación 3.5) (Pérez y García, 2007):

$$CFO = \frac{Q_1 - Q_2}{RC \times PCC} \quad [3.5]$$

Donde:

Q₁: energía calorífica absorbida sin recuperar condensado vegetal.

Q₂: energía calorífica absorbida recuperando el condensado vegetal.

RC: rendimiento de la caldera.

PCC: poder calorífico del combustible.

- Ahorro económico total (Ecuación 3.6):

$$A_{\text{total}} = AECC + AECAT - GTC \quad [3.6]$$

Donde:

AECC es el ahorro económico por consumo de combustible (Ecuación 3.7) (Pérez y García, 2007):

$$AECC = \frac{\text{Ahorro físico de combustible}}{\text{Precio de combustible}} \times \text{Precio de combustible} \quad [3.7]$$

AECAT representa el ahorro económico por reducción de costes del agua tratada (Ecuación 3.8) (Pérez y García, 2007):

$$AECAT = \frac{\text{Volumen de agua tratada no consumida}}{\text{Coste de agua tratada}} \times \text{Coste de agua tratada} \quad [3.8]$$

GTC son los gastos de tratamiento del condensado (Ecuación 3.9) (Pérez y García, 2007):

$$GTC = \text{Consumo de NaOH} \times \text{Precio de NaOH} \quad [3.9]$$

Total de ingresos:

Ahorro de fuel oil en 79847 L/año, lo que representa el 2.6% del gasto de combustible anual, con un efecto económico de 22357 CUC.

Ahorro de 30758 m³ de agua que anteriormente procedía de la fuente de abasto y necesitaba tratamiento para ser utilizada como agua de alimentación del generador de vapor en el área de caldera, equivalente a 3998.6 CUC.

Inversión necesaria.

La puesta en marcha del sistema propuesto requiere la adquisición de algunos elementos como: válvula de tres vías, tuberías de acero inoxidable DIM 50, transformador 440 a 48 V, sensores de nivel, electroválvulas, conductímetro, bomba dosificadora y un tanque de acero inoxidable con agitador entre otros. En la Figura 3.8, se muestra un esquema de la instalación realizada para el aprovechamiento del condensado vegetal. La inversión total asciende a 14203.8 CUC.

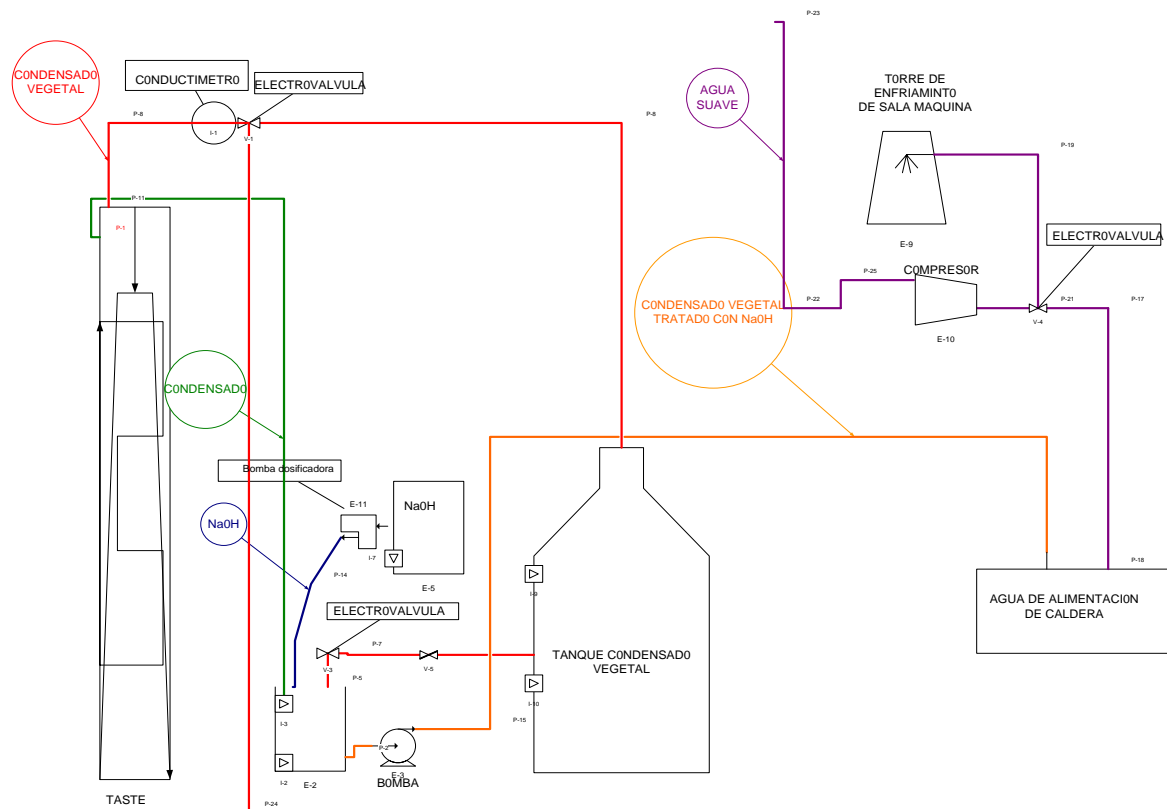


Figura 3.8. Esquema tecnológico para el reuso del agua de condensado vegetal como agua de alimentación de la caldera.

Período simple de recuperación.

De acuerdo con los ahorros estimados de 26355.5 CUC, un coste de inversión de 14240 CUC y un coste de producción de 70.9 CUC, la aplicación de esta medida tiene un período simple de recuperación de 0.53 años. El estudio de viabilidad económica realizado muestra indicadores financieros como el valor actual neto (VAN) con una tasa de interés del 12% positivo y una tasa interna de retorno (TIR) del 35%, por lo que se recomienda el proceso tecnológico propuesto debido a su rápida recuperación en divisas.

Evaluación ambiental.

Desde el punto de vista ambiental, la utilización parcial del agua de condensado vegetal como agua de alimentación de caldera evita la combustión anual de 79847 L de fuel oil con un equivalente a emisiones a la atmósfera de 238.4 t de dióxido de carbono, la extracción de 30758 m³ de agua del manto freático requeridas para el proceso, así como la reducción del volumen de las aguas residuales.

Tabla 3.14. Tabla resumen de la evaluación técnica, económica y ambiental para la opción 7.

Ahorro de agua	30758 m ³ /año
Ahorro en coste de agua	3998.6 CUC
Ahorro de fuel oil	79847 L/año
Ahorro en coste de fuel oil	22357 CUC
Inversión	14203.8 CUC
Período de recuperación	0.53 años

3.2.3.3. Impacto de las opciones implementadas en el sistema de gestión empresarial.

El 82.4% de las opciones de mejora propuestas fueron implementadas durante el período de evaluación de la estrategia de PML en la industria y como consecuencia se obtuvo un aumento de la producción dado fundamentalmente por un aumento de la eficiencia de los procesos productivos, un mejor aprovechamiento de los recursos implicados y la optimización de las etapas de proceso. Los ingresos también muestran un crecimiento debido a una mayor recuperación de la fracción de aceite en la emulsión débil y por la instalación de la tecnología para la destilación de los lodos de las descargas de las centrífugas (Tabla 3.15).

Tabla 3.15. Comportamiento de la producción anual.

Producción	Antes de PML	Después de PML
Fruta procesada (t)	239826	364000
AEF toronja (t)	44.6	231.6
AEF naranja (t)	610.7	954.2
AD naranja (t)	-	7.1
AD toronja (t)	-	4.6
Producto terminado (t)	655.3	1197.5
kg/t de fruta procesada	2.73	3.29

Es importante señalar que la mejora en la eficiencia de producción de aceites esenciales está dada por un aumento en el indicador de producción kg de aceite/t de fruta procesada y no por el incremento de la fruta procesada durante el período de evaluación de la estrategia de PML en la empresa.

Como resultados de la aplicación de la estrategia de PML, algunas opciones con enfoque hacia el ahorro de agua y la disminución de la carga contaminante de los efluentes también muestran un impacto positivo en el aprovechamiento de los recursos energéticos. En este sentido, se ejecutaron una serie de opciones que permiten ahorros en el orden de 3.98 MW/año a partir de la implementación de medidas de buenas prácticas de producción e inversiones en cambios tecnológicos de rápida recuperación. Los ingresos anuales por la disminución en el consumo de energía eléctrica son de 378143 CUC y el indicador de consumo MW/t de fruta procesada evidencia una reducción de 0.027 a 0.019 durante la campaña 2007/2008. El consumo de fuel oil también muestra una disminución a partir de las opciones de PML implementadas en el sistema de distribución de calor en el área de la caldera, con ahorros superiores a 220004 L de fuel oil que representan un ahorro anual en el orden de 44000 CUC y una contracción del indicador representativo desde 13.2 hasta 9.5 L fuel oil/t de fruta procesada.

En cuanto al impacto de la estrategia seguida para la minimización del consumo de agua, las técnicas de PML aplicadas para la recuperación in situ, recirculación de corrientes residuales y buenas prácticas de producción, conllevan una disminución del consumo en un 16% respecto a la campaña 2006/2007, con una reducción del indicador hasta valores de 1.022 m³/t fruta procesada durante el año 2007/2008, próximo a valores citados para este tipo de industria a nivel internacional (Dugo y Giacomo,

2004). De forma general, la industria muestra un ahorro anual total del recurso agua de 72072 m³ equivalentes a más de 7000 CUC. Esta reducción se traduce además en una disminución del volumen de aguas residuales en el orden de 134680 m³/año, que representa una disminución en el indicador desde 1.07 (campaña 2006/2007) a 0.7 m³/t fruta durante la campaña 2007/2008.

La desagregación de flujos biodegradables y no biodegradables, así como su reuso, manejo adecuado y buenas prácticas de producción permitió reducir la concentración de materia orgánica de los efluentes industriales entorno al 50%, expresada como DQO, durante el período 2004–2008 de evaluación de la estrategia de PML en la empresa (Figura 3.9).

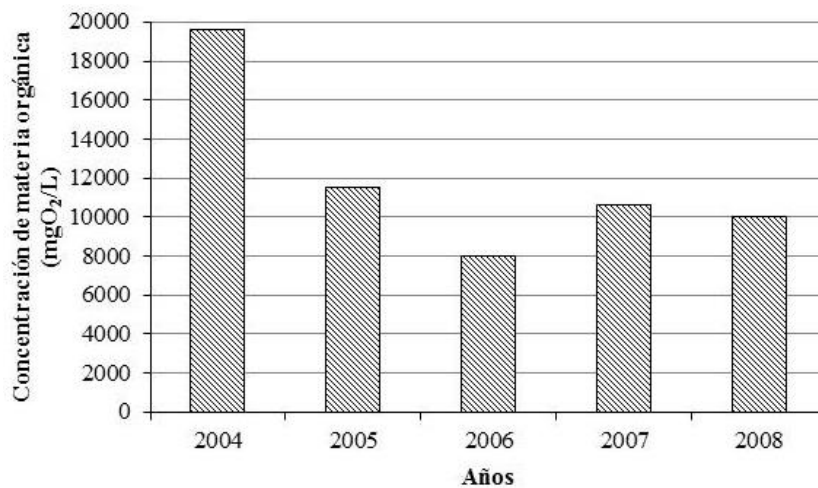


Figura 3.9. Concentración de materia orgánica, medida como DQO (mgO₂/L), de los efluentes industriales de la ECHG.

La disminución de la carga orgánica de las aguas residuales representa un impacto positivo en la eficiencia del sistema de depuración de la empresa, aunque dado la gran variabilidad de los vertidos tanto en composición como en caudal, la presencia de compuestos peligrosos no biodegradables (aceites esenciales del cítrico, restos de plaguicidas, etc.), residuos biodegradables, residuos industriales, desinfectantes y detergentes, entre otros, hacen que el tratamiento biológico utilizado en esta industria por sí solo se muestre ineficaz. La Figura 3.10, muestra la concentración de materia orgánica media (medida como DQO) de los efluentes de la planta depuradora de la industria, los cuales superan los límites establecidos para su vertido, teniendo en cuenta que el límite máximo permisible según la norma cubana NC 27: 1999 es 250 mgO₂/L

(expresada como DQO) para las características del cuerpo receptor de estos efluentes (Tabla 2.3).

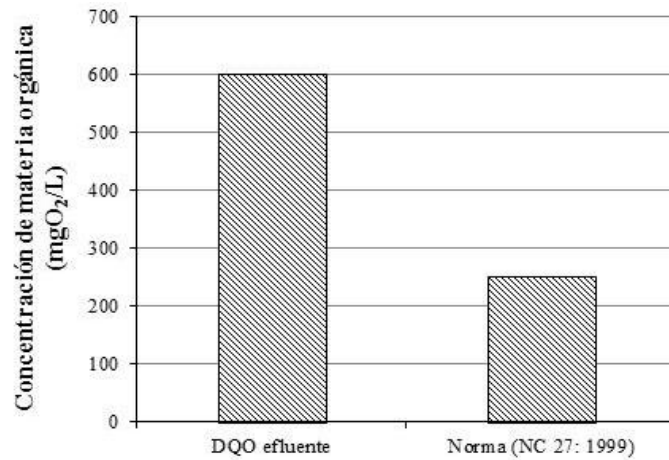


Figura 3.10. Concentración de materia orgánica, medida como DQO (mgO₂/L), de los efluentes a la salida de la planta de tratamiento.

Teniendo en cuenta estos aspectos, en este trabajo de investigación se plantea el uso de tecnologías de tratamiento como los procesos de oxidación avanzada, así como su combinación con procesos convencionales de coagulación-floculación y tratamientos biológicos para la depuración de los contaminantes presentes en los vertidos citrícolas, con el objetivo de cumplir con la normativa vigente en materias de aguas residuales y mejorar el desempeño ambiental de las empresas procesadoras de cítricos en Cuba.

Capítulo 4.

**Tratamiento de vertidos citrícolas mediante procesos
convencionales**

CAPÍTULO 4. TRATAMIENTO DE VERTIDOS CITRÍCOLAS MEDIANTE PROCESOS CONVENCIONALES.

4.1. INTRODUCCIÓN.

La depuración de los vertidos citrícolas generalmente se lleva a cabo mediante una secuencia de operaciones unitarias, que tiene por objetivo reducir la contaminación presente en el agua del modo más económico posible. La combinación óptima de estas operaciones o procesos permite adecuar su calidad a las normativas legales vigentes aplicables (Ramalho, 1991; Hernández, 2001) y minimizar así su impacto ambiental.

De este modo, en las plantas de depuración instaladas en las industrias citrícolas es habitual utilizar una primera etapa, denominada pretratamiento, compuesta por un proceso de desbaste, homogenización y neutralización (apartado 2.4.2.3), seguida de un tratamiento secundario compuesto por procesos convencionales como la coagulación-floculación-decantación y/o tratamientos biológicos en función de la especificidad de cada empresa y de la fragilidad del medio receptor.

Las aguas residuales cítricas presentan como contaminantes principales materia coloidal, caracterizadas por poseer un tamaño comprendido entre 1 y 1000 nm (Chin-Ju et al., 1998; Baalousha et al., 2006), sólidos en suspensión y materia orgánica disuelta cuya composición es muy variada (productos de los componentes y de la degradación natural de la fruta). Estos contaminantes no pueden ser eliminados totalmente mediante procesos físicos de separación (decantación) y requiere de otros procesos como la coagulación-floculación (Bes Piá, 2003).

El **tratamiento físico-químico** de *coagulación-floculación-decantación* se basa en la adición de productos químicos llamados coagulantes y floculantes que alteran el estado físico del agua residual y aumentan el rendimiento de depuración. Se define coagulación a la formación-desestabilización de coloides y floculación al agrupamiento de los coloides para formar partículas de una determinada entidad y con capacidad de decantación, denominados flóculos. De esta forma, mediante este proceso se consigue reducir el contenido en sólidos en suspensión, materias coloidales y otras materias no

sedimentables, la concentración de materia orgánica (medida como DQO y DBO₅), la turbidez y el color de las aguas residuales. Por el contrario, se genera una elevada cantidad de fango y un elevado coste de operación, debido principalmente a los reactivos (Coloma, 1998; Galiana, 2010).

La efectividad del proceso de coagulación-floculación dependerá de los agentes empleados, la dosis, el pH y la naturaleza y concentración de los compuestos orgánicos presentes en el agua residual (Braz et al., 2010). Entre los coagulantes utilizados, el uso de sales de Fe³⁺ ha sido muy extendido debido a su elevada efectividad en la eliminación del color, turbidez y materia orgánica disuelta, y a que no presenta problemas de toxicidad. Como floculantes o coadyuvantes de la floculación se suelen emplear cal y polímeros orgánicos, tanto sintéticos (poliacrilamidas, polietileniminas y polivinilaminas) como naturales (quitosano, alginatos y derivados del almidón y la celulosa, etc.).

Una vez eliminada la mayor parte de la materia coloidal y sólidos sedimentables y en suspensión, las plantas de depuración de los efluentes citrícolas requieren de un tratamiento secundario destinado a la reducción de la carga orgánica biodegradable. Con este objetivo se utilizan habitualmente tratamientos convencionales basados en procesos de naturaleza biológica.

El **tratamiento biológico** se basa en la transformación de la materia orgánica biodegradable, mediante la acción de una serie de microorganismos, en sólidos sedimentables (nuevos microorganismos) que pueden separarse posteriormente. Los procesos biológicos se pueden clasificar en función de la presencia o ausencia de oxígeno en el tratamiento en aerobios o anaerobios, respectivamente. Por lo general, los procesos empleados en la depuración de aguas residuales citrícolas son aerobios, debido principalmente a que los tratamientos anaerobios resultan más sensibles a los compuestos tóxicos presentes en estos vertidos (Prevés, 2010; Valdés et al., 1994).

El tratamiento biológico aerobio en suspensión más utilizado es el *tratamiento de lodos activos*. En este proceso, el agua residual que va a ser tratada es mezclada y aireada en un reactor o tanque de aireación (reactor aerobio), y los microorganismos responsables de la conversión de la materia orgánica u otros constituyentes del agua residual en gases

y tejido celular se mantienen en suspensión en el seno del líquido. El contenido del reactor es conocido como licor mezcla y se representa por MLVSS (mezcla de agua y sólidos volátiles en suspensión).

El proceso de lodos activos fue desarrollado por Clark y Gage en 1913 en la estación experimental de Lawrence en Massachusetts y posteriormente en Inglaterra en 1914 por Arem y Lockett (Metcalf y Eddy, 2002). La denominación del proceso proviene de la capacidad de producir una masa activada de microorganismos capaz de estabilizar un residuo por vía aerobia. Estos sistemas se han utilizado de manera generalizada puesto que muchos compuestos orgánicos presentes en las aguas residuales son aeróbicamente oxidables (Stephenson y Blackburn, 1998).

En el proceso de depuración convencional por lodos activos, el cultivo biológico (biomasa) en suspensión se encuentra fundamentalmente en forma de flóculos, constituidos por una amplia variedad de microorganismos: bacterias, hongos, protozoos, metazoos y algas microscópicas. El ambiente aerobio en el reactor se consigue mediante el suministro de aire a partir de compresores de alta capacidad, a través de difusores (de burbuja fina o gruesa) o bien mediante aireadores mecánicos (superficiales o sumergidos), que favorecen la disolución del oxígeno atmosférico y ayuda además a mantener el fango en estado de mezcla completa.

El proceso de lodos activos consta de dos etapas bien diferenciadas. En una primera etapa de reacción, en la que se produce la asimilación y degradación de la materia orgánica por parte de los microorganismos. En una segunda etapa, al cabo de un determinado período de tiempo, la mezcla es conducida hasta un tanque de sedimentación para la separación de la biomasa del agua tratada. La sedimentación de los lodos generados en la etapa de reacción se lleva a cabo, en el llamado clarificador o decantador secundario. Una parte de los lodos sedimentados se recircula para mantener en el reactor la concentración de biomasa celular deseada, mientras que la otra parte se purga del sistema.

Una alternativa al tratamiento convencional de lodos activos es el reactor discontinuo secuencial “sequencing batch reactor” (SBR). Este sistema se introdujo por primera vez

por Irvine y Davis (1971) y desde entonces ha recibido una considerable atención (Al-Rekabi et al., 2007). Este sistema ha sido aplicado satisfactoriamente en la biodegradación de aguas residuales industriales y municipales (Mace y Mata-Álvarez, 2002; Dosta et al., 2007; Tian-Ming et al., 2007).

Las fases o etapas mínimas de las que se compone un ciclo en un SBR (sin clarificador independiente) modificando las condiciones de operación mediante una sucesión controlada en el tiempo son: llenado, reacción, sedimentación (clarificación), vaciado y fase inactiva (Figura 4.1) (Mace y Mata-Álvarez., 2002).

- Llenado: fase en la cual se introduce en el reactor un volumen de agua residual a tratar (aproximadamente el 25% de la duración total del ciclo) que marca el inicio de la biodegradación. El llenado se puede realizar sin agitación ni aireación (estático) o con agitación pero sin aireación o aireado.
- Reacción: biodegradación por iniciación del mezclado y/o aireación (35% de la duración total del ciclo). Esta etapa puede tener lugar bajo condiciones forzadas de aireación que permite la actividad aeróbica, o sin aireación forzada dando lugar a posibles reacciones anóxicas y anaeróbicas, en función de los objetivos perseguidos (eliminación de materia orgánica, eliminación conjunta de materias orgánicas y nutrientes).
- Sedimentación: fase en la que se separa la biomasa del agua tratada consiguiendo un sobrenadante clarificado como efluente.
- Vaciado: extracción de parte del sobrenadante (agua depurada) obtenido durante la sedimentación. El tiempo dedicado al vaciado del reactor puede variar entre el 20–50% de la duración total del ciclo.
- Fase inactiva: tiene como objetivo permitir que un reactor termine su fase de llenado antes de conectar otra unidad (en un sistema de múltiples tanques).

El exceso de lodos en el reactor se retira durante la fase de sedimentación o fase inactiva, aunque puede llevarse a cabo durante cualquier fase, dependiendo del modo de operación.

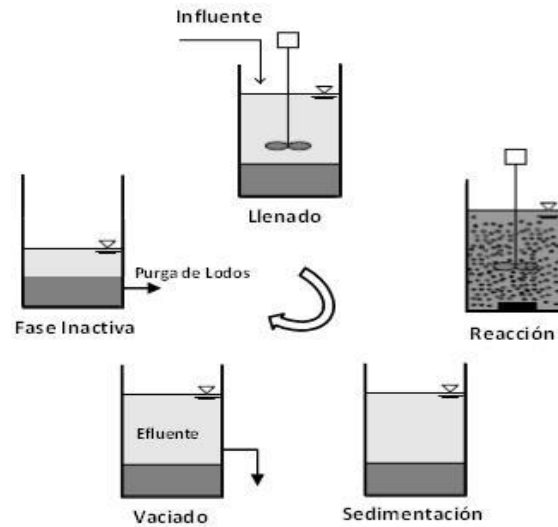


Figura 4.1. Esquema de etapas en un reactor biológico secuencial (SBR) durante un ciclo de operación.

En comparación con el proceso convencional de lodos activos, la tecnología de SBR incorpora varias ventajas como son su simplicidad, no requiere un decantador secundario, ahorro del espacio físico y flexibilidad de operación, incluso proporcionado la capacidad de influir en la comunidad microbiana (EPA, 1999; Mace y Mata-Álvarez, 2002).

Sin embargo, los SBR también cuentan con algunas desventajas tales como la necesidad de un alto nivel de mantenimiento y problemas como el envejecimiento de los lodos, la carga excesiva del influente, el *bulking* (o esponjamiento de fangos), o el *foaming* (elevada espumosis superficial). En la actualidad, las mejoras en los dispositivos de aireación y control han permitido el desarrollo de este tipo de sistemas hasta alcanzar un mayor nivel de eficacia, que permite que la tecnología de los SBR compita con éxito con los sistemas convencionales de lodos activos.

La utilización del SBR para el tratamiento de aguas residuales de la industria alimentaria (bodegas, industrias lácteas, cárnicas) se realiza ya a nivel industrial desde hace años (Torrijos y Moletta, 1997; Thanikal et al., 2007; Li y Zhang, 2002). Además, estos procesos han sido empleados en estudios aplicados a vertidos más complejos, como las aguas residuales de curtidos (Galiana, 2010), en el sector de la industria textil (Gonçalvez et al., 2005; Çınar et al., 2008; Shaw et al., 2002; Melgoza et al., 2004) y en

el sector químico y petroquímico (Vargas et al., 2000; Chiavola et al., 2004). No se han encontrado referencias relativas al estudio y evaluación de los sistemas SBR en el tratamiento de aguas residuales citrícolas.

En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos del tratamiento de las aguas residuales de la industria citrícola mediante procesos convencionales de depuración: procesos de coagulación-floculación-decantación y tratamiento biológico de lodos activos en un reactor secuencial discontinuo. Se determinan las condiciones óptimas de operación para el proceso de coagulación-floculación-decantación que permitan obtener una mayor reducción de la contaminación presente en estos vertidos y las condiciones más adecuadas para eliminar los lodos generados. Para el proceso biológico propuesto, se estudia el rango de aplicación relativo a la capacidad de depurar con elevada eficiencia y óptimo funcionamiento la concentración de materia orgánica presente en los vertidos citrícolas.

4.2. MUESTRAS OBJETO DE ESTUDIO.

Ante la dificultad de disponer para esta investigación de vertido real, se opta por la utilización de vertidos sintéticos que simulen de la forma más precisa posible las características físico-químicas de los vertidos reales. La preparación de las muestras sintéticas de aguas residuales citrícolas se realiza a partir de zumo de naranja natural obtenido de muestra de fruta fresca: naranjas (*Citrus sinensis* L.) var. Valencia, seleccionada en estado de madurez óptimo, tamaño homogéneo y sin daño físicos aparentes. Las naranjas se lavan con agua a temperatura ambiente, se cortan simétricamente en dos y el zumo es extraído por exprimido manual en el laboratorio.

En la preparación del vertido sintético se tiene en cuenta como referencia la caracterización físico-química de los efluentes de la Empresa Industrial de Cítricos “Héroes de Girón” de Jagüey Grandes, Cuba (Tabla 3.5). La caracterización de la muestra sintética de aguas residuales citrícolas se refleja en la Tabla 4.1, en el Anexo III de la presente memoria se describe cada uno de los métodos analíticos utilizados. Para la realización de los ensayos a diferentes condiciones iniciales de concentración de

materia orgánica se realizan diluciones a partir de esta muestra sintética inicial. Las muestras empleadas en los diferentes ensayos son:

- Ensayos de coagulación-floculación-decantación (CFD): se emplean muestras sintéticas de aguas residuales citrícolas con una concentración inicial de materia orgánica soluble de 6000 y 10000 mgO₂/L (medida como DQO), valores que se encuentran en el intervalo de concentración presente habitualmente en estos efluentes (Valdés et al., 1994; Prévez et al., 2010).
- Tratamiento biológico de lodos activos (SBR): se emplean muestras sintéticas de aguas residuales citrícolas con una concentración inicial de materia orgánica de 2150, 6000 y 10000 mgO₂/L (medida como DQO).

Tabla 4.1. Caracterización físico-química de la muestra sintética inicial de vertidos citrícolas (valores medios).

Indicadores	Concentración media
pH	3.6–4.5
Conductividad($\mu\text{S}/\text{cm}$ 25 °C)	450–550
Temperatura (°C)	ambiente
Turbidez (NTU)	130–160
Color real (CPU)	37–41
Nitrógeno total (mg/L)	17.7
Sólidos suspendidos totales (mg/L)	240–280
Fósforo total (mg/L)	4.5
Grasas y aceites (mg/L)	0.004–0.005
DBO ₅ (mg/L)	5552–6086
DQO (mgO ₂ /L)	10000
COD (mg/L)	4238

Para el tratamiento de las aguas residuales de la industria citrícola mediante procesos biológicos es necesario acondicionar las muestras. Estos vertidos presentan un carácter ácido, tal y como se refleja en la Tabla 4.1, por lo tanto para el tratamiento biológico se requiere neutralizar el pH, ya que a pH ácidos la mayoría de los microorganismos son incapaces de crecer y/o degradar compuestos, lo que influye de manera significativa en la velocidad de reacción y en la flora microbiana presente en el reactor biológico. Además, debido a la baja presencia de nitrógeno y fósforo, se precisa su adición a la

muestra sintética de agua residual utilizada en cada ensayo para asegurar el correcto funcionamiento del cultivo bacteriano. Como nutrientes se adiciona al sistema urea y fosfato en una relación óptima de estos nutrientes respecto a la concentración de materia orgánica en términos de DQO:N:P de 100:5:1 (Tchobanoglous et al., 2003).

4.3. MÉTODOS DE ANÁLISIS DE PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS.

La caracterización físico-química de las muestras estudiadas comprende el análisis de los siguientes parámetros: temperatura, pH, conductividad, turbidez, sólidos en suspensión totales y volátiles, color, acidez volátil, fósforo total, nitrógeno (Kjeldhal y amoniacal), concentración de hierro (total y disuelto), demanda química de oxígeno y carbono orgánico total disuelto.

En los ensayos de sedimentación para determinar las características de decantación de los lodos se evalúan los siguientes parámetros:

- Volumen de lodo (V30): volumen ocupado por los fangos con respecto al total del agua clarificada (mL/L).
- Índice volumétrico de lodos (SVI): $V30/SST$ (mL/g).

La Tabla 4.2 muestra la metodología normalizada utilizada en el análisis, así como la instrumentación relacionada, el rango de medida y el error asociado. En el Anexo III de la presente memoria se describe cada uno de los métodos analíticos utilizados.

Tabla 4.2. Instrumentación, metodología, rango de medida y error para la caracterización físico-química.

Parámetro	Instrumento	Marca	Modelo	Rango de medida	Error	Método normalizado
pH	pH metro	Crison	GLP	2-16	≤ 0.02	Método estándar ¹ 4500-H ⁺ B
Conductividad	Conductímetro	Crison	Basic 30	0.01-19999 µS/cm	≤ 0.5 µS/cm	Norma UNE 27888: 1994
Turbidez	Turbidímetro	Hanna	LP 2000	0-1000 NTU	0.2 NTU	Norma ISO 7027: 1999
Sólidos suspendidos totales	Fotómetro Multi-parámetro	Hach Lange	DR 2800	5-750 mg/L	≤ 0.1 mg/L	Método estándar ¹ 2540 D
Sólidos suspendidos volátiles	Horno-mufla	PSELECTA [®]	SELECT-HORN	-	11-170 mg/L	Método estándar ¹ 2540 E
Color	Fotómetro Multi-parámetro	Hanna	HI 83099	0-500 CPU	± 10 CPU	Método estándar ¹ 2120 C
Hierro	Fotómetro Multi-parámetro Espectrofotómetro	Hanna Helios	HI 83099 Helios alpha	0-5 mg/L 0.01-5 mg/L	± 0.01 mg/L -	Método estándar ¹ 3500-Fe B Norma ISO 6332
Demanda química de oxígeno	Fotómetro Multi-parámetro	Hanna	HI 83099	0-10000 mg/L	± 1 mg/L	EPA 410.4
Carbono orgánico disuelto	Analizador de TOC	Shimadzu	TOC-Vcsh	CT: 0-25000 mg/L CIT: 0-30000 mg/L	5-10%	Método estándar ¹ 5310 B
Acidez volátil	Destilación/volumetría	-	-	-	-	Norma UNE 34229: 1981
Fósforo total	Fotómetro Multi-parámetro	Hanna	HI 83099	0-15 mg/L	± 0.3 mg/L	Método estándar ¹ 4500-PC
Nitrógeno amoniacal	Fotómetro Multi-parámetro Destilación/valoración	Hanna -	HI 83099 -	0-10 mg/L > 5 mg/L	± 0.05 mg/L 2.6 %	ASTM D1426-92 Método estándar ¹ 4500-NH ₃
Nitrógeno Kjeldahl	Digestión/Destilación/valoración	-	-	1-100 mg/L	-	Norma UNE-EN 25663: 1993
Oxígeno disuelto	Sonda Oxígeno Disuelto	Hanna	HI 9146N	0-45 mgO ₂ /L	± 0.01 mg/L	Método estándar ¹ 4500-O G
Volumen de lodo sedimentado	Cono imhoff	-	-	-	-	Método estándar ¹ 2710 C
Índice volumétrico de lodos	-	-	-	-	-	Método estándar ¹ 2710 D

¹Eaton et al., 2005

4.4. MATERIALES Y REACTIVOS.

- Hidróxido de calcio: reactivo sólido calidad para análisis, de Panreac[®].
- Hidróxido de sodio: reactivo sólido calidad para análisis, de Panreac[®].
- Cloruro férrico: disolución al 40% (p/v) de Cinca, S.L., utilizado como coagulante. En la Tabla 4.3 se resumen las principales características del reactivo utilizado.
- Polímeros orgánicos (aniónico fuerte y catiónico): floculantes sólidos de Condorchem[®]. En la Tabla 4.4 se resumen las principales características de los reactivos utilizados.
- Urea: reactivo sólido calidad para análisis, de Panreac[®].
- Hidrógeno fosfato de potasio: reactivo sólido calidad para análisis, de Panreac[®].
- Agua destilada: conductividad < 0.2 $\mu\text{S}/\text{cm}$.
- Unidad de filtración con receptor de 250 mL, NALGENE[®].
- Filtros Milipore 0.45 μm .

Tabla 4.3. Ficha técnica de coagulante empleado (FeCl_3).

Propiedades	Características
% FeCl_3	40.0
Densidad	1.44 g/cm^3 (15.0–20.0 °C)
% acidez libre, HCl	0.5
% cloruro	27.0
Aspecto	Líquido naranja oscuro

Tabla 4.4. Ficha técnica de floculantes empleados.

Propiedades	Características	
	Floculante aniónico fuerte	Floculante catiónico
Tipo de polímero	Orgánico sintético	Orgánico sintético
Viscosidad (0.5%) 20 °C	-	770.0 mPa s
Viscosidad Brookfiel (2.5 g/L)	700.0 cps	-
Densidad aparente	0.75	-
Concentración empleo	2.0–3.0 g/L	1.0 g/L
Estado físico	Polvo blanco	Polvo blanco

4.5. TRATAMIENTO DE VERTIDOS CITRÍCOLAS MEDIANTE COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN-DECANTACIÓN (CFD).

4.5.1. Descripción de la instalación experimental.

Los experimentos se llevan a cabo en una instalación experimental que consta básicamente de las siguientes unidades:

- Sistema “jar-test”.
- Sistema de decantación.

Los ensayos de jar-test (ASTM, 1996), permiten determinar a escala de laboratorio el coagulante y floculante óptimo, sus dosis y otros parámetros como la velocidad de agitación, tiempo de mezcla, temperatura y pH. Para la realización del tratamiento se utiliza un equipo Jar-Test SBS[®] que 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 y un controlador temporal (Figura 4.2).

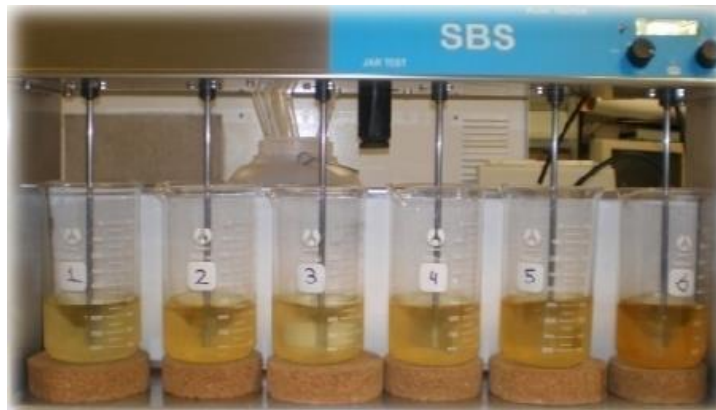


Figura 4.2. Equipo Jar-Test SBS[®] empleado en los ensayos de coagulación-floculación-decantación.

Los ensayos de sedimentabilidad o decantación se llevan a cabo en cono Imhoff graduado de 1 L de capacidad, al que se trasvasa la mezcla obtenida de los ensayos de coagulación-floculación.

4.5.2. Parámetros indicadores de la evolución del tratamiento.

Los parámetros indicadores de la evolución del proceso de CFD están relacionados con las características físico-químicas determinadas en el efluente clarificado obtenido en la etapa de sedimentación, la determinación de la eficiencia a partir del rendimiento en término de reducción de ciertos parámetros específicos del proceso y la evaluación de las características de decantación de los lodos formados. Los parámetros considerados son:

- Concentración de materia orgánica soluble medida como carbono orgánico disuelto (COD) y como demanda química de oxígeno (DQO).
- Parámetros físico-químicos como el pH, conductividad, color real, color aparente, turbidez, sólidos suspendidos totales (SST) y concentración del ion del coagulante añadido (Fe total disuelto).
- Rendimiento en base a la reducción de los parámetros físico-químicos seleccionados, denominado Y (Ecuación 4.1).

$$Y = \left(\frac{P_o - P_f}{P_o} \right) \times 100 \quad [4.1]$$

Donde:

P_o : parámetro en tiempo inicial.

P_f : parámetro en tiempo final.

- Características de decantación de los lodos mediante la determinación del volumen de lodo (V_{30}), el índice volumétrico de lodos (SVI) y la razón de sedimentabilidad (R_s).

4.5.3. Diseño de experimentos y análisis estadístico de resultados.

El diseño de experimentos (DOE, por sus siglas en inglés) y el posterior análisis de los resultados se realiza con la ayuda de la versión para Windows del programa estadístico Statgraphics plus[®] 5.1. Este potente software estadístico posee una hoja de cálculo para el análisis de datos y permite realizar diseño de experimentos, obtención de gráficos,

parámetros estadísticos, optimización de variables y la obtención de modelos reducidos entre otros. Las conclusiones estadísticas se establecen con un nivel de confianza de 95% de probabilidad para los resultados de todos los tests aplicados, que se corresponde con un valor de significación de 0.05.

El diseño de experimentos es una metodología sistemática para investigar un sistema o proceso mediante un conjunto de pruebas estructuradas que son diseñadas para planear cambios en las variables operativas y posteriormente evaluar los efectos de estos cambios sobre las respuestas de salida (Jiju, 2003), para lo cual es necesario seleccionar el tipo de diseño más adecuado, plantear la matriz de diseño y fijar las variables y la respuesta del sistema de interés. Como herramientas de análisis de los resultados del DOE, se realizan representaciones gráficas generadas con Statgraphics plus® 5.1, que ayudan a interpretar los efectos de las variables en el factor respuesta: diagrama de Pareto, gráfico del efecto de cada variable sobre el factor respuesta y gráfica de interacciones entre variables, entre otras.

El diseño de experimentos empleado para el estudio y determinación de las condiciones óptimas de operación del proceso de coagulación-floculación-decantación sigue la metodología de Superficie de Respuesta (MSR), la cual constituye un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas utilizadas en el estudio de la relación entre una o más respuestas y un conjunto de factores o variables independientes, donde el objetivo es optimizar ésta(s) respuesta(s) (Myers y Montgomery, 2002). El objetivo es determinar los valores óptimos o al menos que se aproximen al óptimo deseado para las variables independientes que maximizan, minimizan o cumplen ciertas restricciones en el factor respuesta.

La fase inicial del estudio de Superficie de Respuesta se basa en la identificación de la región de respuesta óptima mediante el uso de experimentos factoriales. El diseño seleccionado en este trabajo de investigación es un **diseño multivariable de Superficie de Respuesta** en 3 niveles (3^k), donde k es el número de variables seleccionadas. De manera que se realizan 9 ejecuciones aleatorizadas totalmente en un solo bloque para ambas condiciones iniciales de concentración de materia orgánica en las muestras sintéticas de las aguas residuales objeto de estudio ($DQO_{\text{inicial}} = 6000$ y 10000 mgO₂/L).

El factor respuesta seleccionado es el rendimiento en base a la reducción de la concentración de materia orgánica presente en la muestra (Ecuación 4.1), medido como DQO (Y_{DQO}).

Las variables seleccionadas son pH y concentración de coagulante. Los niveles utilizados para cada una de las variables seleccionadas se describen a continuación:

- pH: los niveles de pH se selecciona en el rango de 4.0–8.0 teniendo en cuenta las zonas de estabilidad de los productos de hidrólisis del cloruro férrico en función de las concentraciones de iones de Fe^{3+} y el pH. Se realizan ensayos a pH natural (~4.0) ya que a $pH < 6.0$ tiene lugar la eliminación de materia orgánica mediante un mecanismo de precipitación química de las especies disueltas de hierro; en el rango de pH 6–8 ya que en este intervalo la eliminación ocurre por una combinación entre la coprecipitación de la materia orgánica disuelta-ión metálico y la adsorción directa del hidróxido férrico precipitado (Gray, 1988) y en torno a valores de pH 8.0 debido a que en este valor se determina el punto isoelectrico del hidróxido metálico (idéntica concentración de iones positivos y negativos).
- Concentración de coagulante: los niveles se seleccionan en el rango de 300–700 $mgFeCl_3/L$ considerando que el rango de aplicación del coagulante puede oscilar entre 100–1000 mg/L (Lefebvre y Legube, 1990, 1993; Rahni y Legube, 1996).

En la Tabla 4.5 se muestran las variables y niveles considerados en los tratamientos de CFD teniendo en cuenta las consideraciones planteadas anteriormente. En estos ensayos no se emplean otros agentes floculantes o coadyuvantes de la floculación.

Tabla 4.5. Variables y niveles estudiados.

Variables	Nivel “ALTO”	Nivel “MEDIO”	Nivel “BAJO”
pH	8.0	6.0	Natural
Coagulante (mg/L)	700	500	300

4.5.4. Procedimiento general de trabajo.

Los ensayos se llevan a cabo en vasos de precipitado de 1 L de capacidad, sobre volúmenes de 250 mL de muestra sintética de agua residual con una concentración inicial de materia orgánica (DQO_{inicial}) de 6000 y 10000 mgO_2/L (apartado 4.2). Todos los tratamientos se realizan por triplicado y a temperatura ambiente en el interior del laboratorio ($\sim 23^\circ\text{C}$).

Para la realización de los tratamientos se utiliza el equipo Jar-Test SB S[®] descrito anteriormente (apartado 4.5.1). La primera etapa de coagulación consiste en una rápida agitación (200 r.p.m.) durante 5 min. En esta etapa se consigue la desestabilización de los coloides. Se utiliza una dosis de cloruro férrico (FeCl_3 40%, Cinca S.L.) como coagulante, en el rango de 300–700 mgFeCl_3/L a diferentes valores de pH (pH natural, 6.0 y 8.0). Se utiliza una suspensión de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (20 % (p/v)) para el acondicionamiento del pH en su caso. Tras esta etapa, tiene lugar el proceso de floculación que se realiza bajo una agitación lenta (40 r.p.m) durante 15 min, tiempo suficiente para permitir la formación de flóculos más grandes.

En los tratamientos de CFD asistidos con coadyuvantes de la floculación (polímeros orgánicos), la etapa tiene lugar en dos fases. En la primera, la mezcla es intensa (fuerte agitación) pero breve (corto espacio de tiempo). De esta manera, se facilita la dispersión uniforme del floculante y se favorece las colisiones de las partículas. En una segunda fase, la velocidad de agitación se reduce hasta los 40 r.p.m, manteniendo los flóculos en suspensión y movimiento, evitando su disgregación y favoreciendo el crecimiento de los mismos (Rossini et al., 1999) durante el período de 15 min. Se utilizan dos floculantes (Tabla 4.4) en el rango propuesto por la empresa suministradora: floculante aniónico en el intervalo de 30–40 mg/L y floculante catiónico en el intervalo de 5–20 mg/L .

La última etapa del tratamiento consiste en la decantación de los flóculos formados durante 60 min en cono Imhoff. En esta etapa se realizan los ensayos de sedimentación y se obtiene las muestras del efluente clarificado para su análisis.

4.5.5. Resultados e interpretación.

4.5.5.1. Identificación de la influencia del pH y dosis de coagulante en el proceso de coagulación-floculación-decantación.

En la Tabla 4.6, se refleja la matriz de diseño obtenida mediante el programa informático Statgraphics plus[®] 5.1, que se aplica a las muestras con DQO_{inicial} de 6000 y 10000 mgO_2/L . En esta tabla también se muestran los resultados del factor de respuesta Y_{DQO} , definido en el apartado 4.5.3 del presente capítulo. Los resultados mostrados son valores medios de las réplicas realizadas de cada experimento. Para el análisis de los resultados se utiliza un nivel de confianza del 95%.

Tabla 4.6. Matriz de diseño y resultados de los ensayos de coagulación-floculación-decantación con cloruro férrico.

Experimento	Coagulante (mg/L)	pH	Y_{DQO} ($DQO_{\text{inicial}} = 6000 \text{ mgO}_2/\text{L}$)	Y_{DQO} ($DQO_{\text{inicial}} = 10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$)
5	500	6	10.4	9.4
9	700	8	9.0	9.2
8	500	8	8.0	10.1
3	700	Natural	5.7	5.8
2	500	Natural	4.7	5.3
4	300	6	7.3	6.0
7	300	8	6.5	8.3
1	300	Natural	5.2	2.7
6	700	6	8.3	8.7

En la Figuras 4.3 se muestran los efectos de cada una de las variables seleccionadas sobre el factor respuesta (Y_{DQO}), en muestras sintéticas de aguas residuales citrícolas con DQO_{inicial} de 6000 y 10000 mgO_2/L , respectivamente. Se puede observar que el efecto de las variables sobre el rendimiento de reducción de materia orgánica es muy similar para ambas muestras sintéticas. Al aumentar la concentración de coagulante y el pH se produce un efecto positivo en el factor respuesta, observándose un punto en el cual los efectos alcanzan en su significación un máximo. La máxima pendiente obtenida en un punto sobre la curva que las describe es indicativa de la importancia de cada una de las variables seleccionadas en el estudio.

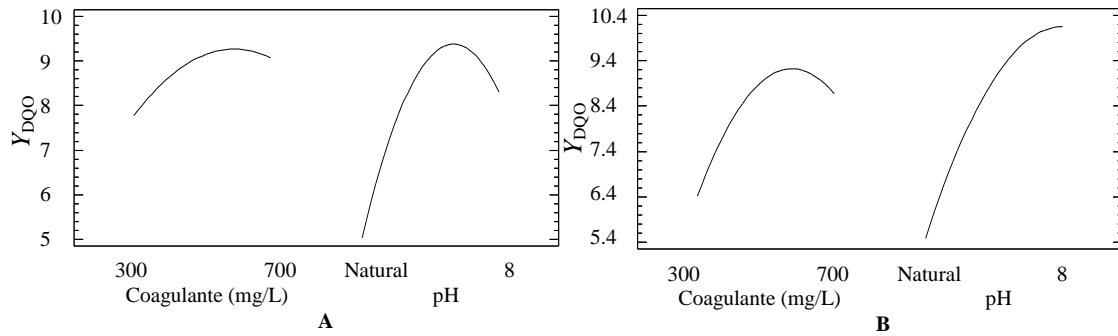


Figura 4.3. Influencia de las variables seleccionadas en los ensayos de coagulación-floculación-decantación-decantación con cloruro férrico. A ($DQO_{inicial} = 6000 \text{ mgO}_2/\text{L}$); B ($DQO_{inicial} = 10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$).

Tal y como se muestra en la Figuras 4.4, el efecto de la interacción entre las variables [pH][Coagulante] tiende a ser menos significativo a medida que aumenta la concentración de materia orgánica inicial en los vertidos a tratar, ya que las líneas representativas tienden a buscar el paralelismo. En muestras sintéticas con $DQO_{inicial}$ de $6000 \text{ mgO}_2/\text{L}$ se observa que para condiciones de pH natural la dosis de coagulante tiene escasa influencia en el factor respuesta. Sin embargo a valores de pH elevado, o sea más básicos, la dosis de coagulante comienza a ser influyente. En muestras con $DQO_{inicial}$ de $10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$ no se observa una gran significación de la interacción entre las variables en el factor respuesta.

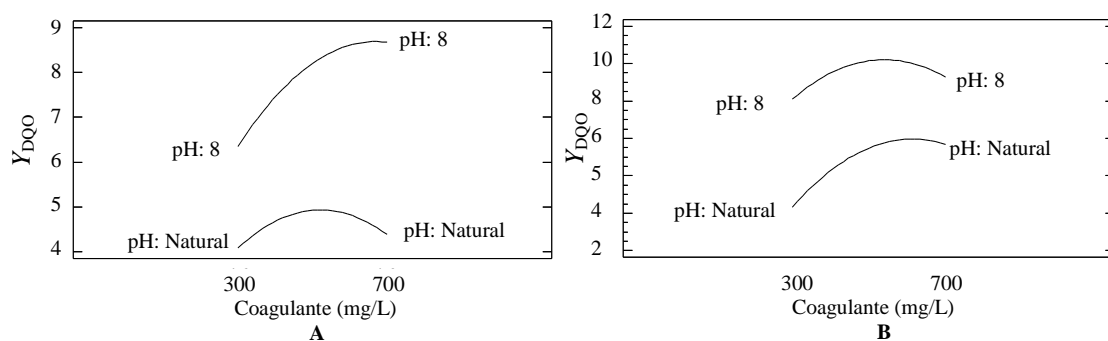


Figura 4.4. Representación gráfica de las interacciones entre variables en los ensayos de coagulación-floculación-decantación-decantación con cloruro férrico. A ($DQO_{inicial} = 6000 \text{ mgO}_2/\text{L}$); B ($DQO_{inicial} = 10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$).

Finalmente, para determinar si las variables objeto de estudio así como su interacción son significativas se utiliza el diagrama de Pareto. Las representaciones obtenidas para las muestras sintéticas de vertidos citrícolas con $DQO_{\text{inicial}} = 6000 \text{ mgO}_2/\text{L}$ y $DQO_{\text{inicial}} = 10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$ corresponden a las Figuras 4.5 y 4.6 respectivamente. En ambos casos, los efectos que se extienden más allá de la línea de referencia son significativos con un nivel de probabilidad predeterminado de $\alpha = 0.05$. Como se puede observar, el pH es la variable que influye significativamente en el proceso de coagulación-floculación-decantación con cloruro férrico aplicado al tratamiento de muestras con $DQO_{\text{inicial}} = 6000 \text{ mgO}_2/\text{L}$. Mientras que, con el aumento de la concentración inicial de materia orgánica en las muestras a tratar ($DQO_{\text{inicial}} = 10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$), resulta además influyente en el proceso la concentración de coagulante.

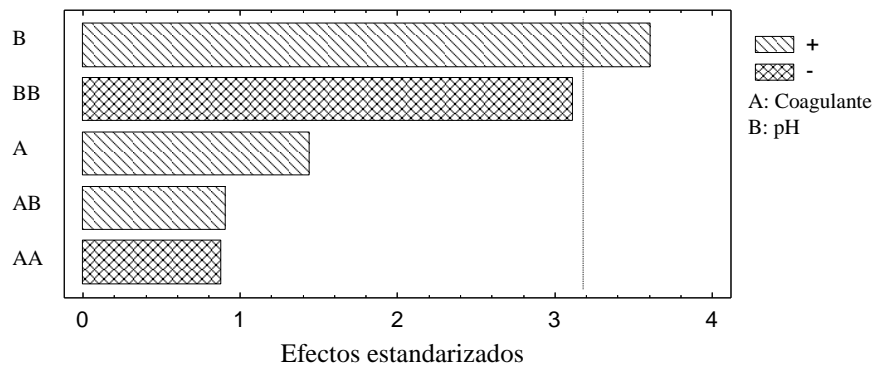


Figura 4.5. Diagrama de Pareto de los efectos estandarizados en los ensayos de coagulación-floculación-decantación con cloruro férrico ($DQO_{\text{inicial}} = 6000 \text{ mgO}_2/\text{L}$).

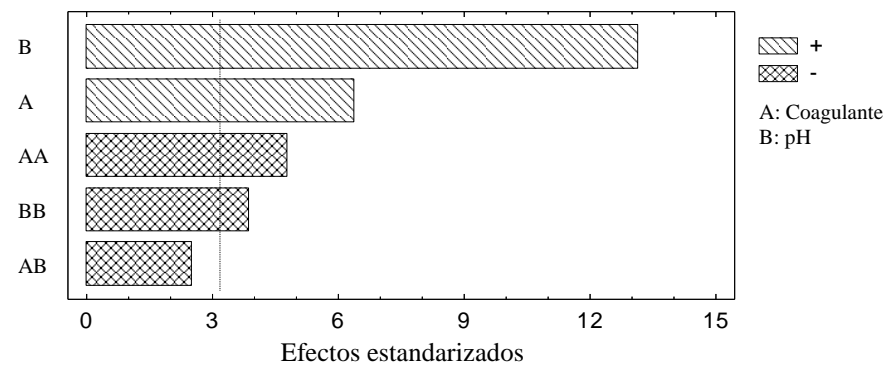


Figura 4.6. Diagrama de Pareto de los efectos estandarizados en los ensayos de coagulación-floculación-decantación con cloruro férrico ($DQO_{\text{inicial}} = 10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$).

En la Figura 4.7, se muestra la superficie respuesta específica de la región de valores para los niveles de las variables consideradas en el estudio. Se puede identificar en el interior de la región experimental, para ambas condiciones iniciales de concentración de materia orgánica (6000 y 10000 mgO₂/L), una región de respuesta óptima, caracterizada por la presencia de dos zonas de máximo con respecto a la variable pH.

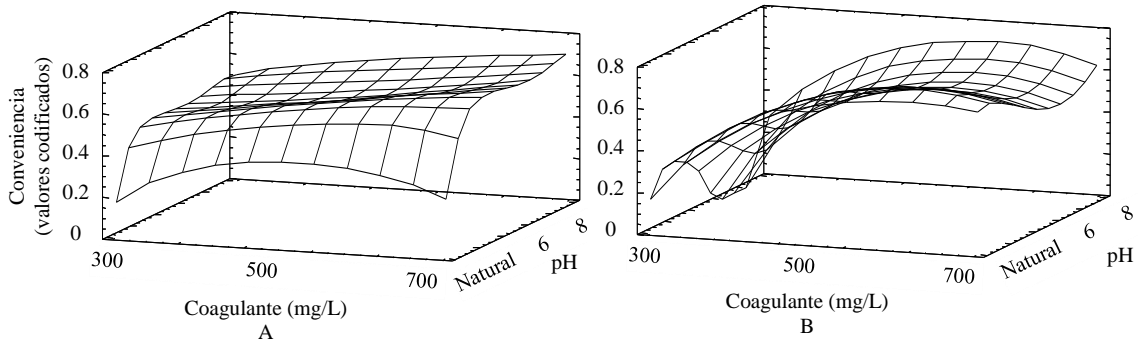


Figura 4.7. Gráficos de superficie respuesta tridimensional. A ($DQO_{\text{inicial}} = 6000$ mgO₂/L); B ($DQO_{\text{inicial}} = 10000$ mgO₂/L).

El primer valor máximo en el factor respuesta observado en el rango de estudio se determina a valores cercanos al pH natural de las muestras, mientras que el segundo se alcanza entorno a pH 8. Lefebvre y Legube (1990) observaron un comportamiento similar en la reducción del carbono orgánico total de una disolución de ácido fúlvico natural mediante un proceso de CFD con sales de hierro a 20 °C. Stephenson y Duff (1996) determinaron de igual manera dos máximos en la reducción del color y la turbidez mediante coagulación con cloruro férrico en aguas residuales de la producción de pasta de papel. Este comportamiento es debido a que a pH bajos, cercanos al punto isoelectrico, el mecanismo de carga adsorción-neutralización tiene una importancia considerable (primer máximo), mientras que a valores altos de pH predomina el mecanismo de coagulación por barrido o “sweep-floc” (Lickskó, 1997; Redbhun y Lurie, 1993).

Teniendo en cuenta el factor respuesta definido en este estudio (Y_{DQO}), en ambas regiones de respuesta óptima es posible realizar la optimización del proceso debido a que en el rango de pH más amplio, la reducción de la concentración de materia orgánica presente en estos vertidos se puede tratar como una combinación de ambos mecanismos de coagulación-floculación.

El modelo de segundo orden ajustado e inscrito en la región experimental es utilizado para caracterizar la superficie respuesta obtenida. Los valores descodificados de las variables, determinados en los máximos de la superficie respuesta esperada para cada condición de concentración inicial de materia orgánica se muestran en la Tabla 4.7. La zona señalada mediante “*” denota la combinación de factores que logran el óptimo global.

Tabla 4.7. Condiciones óptimas de operación (en base a Y_{DQO}) por zonas y global.

Factores	DQO _{inicial} = 6000 mgO ₂ /L		DQO _{inicial} = 10000 mgO ₂ /L	
	Zona 1	Zona 2*	Zona 1*	Zona 2
pH	5.2	8.0	4.0	8.0
Coagulante (mgFeCl ₃ /L)	700	700	608	582

4.5.5.2. Evaluación del tratamiento de vertidos citrícolas mediante el proceso de CFD.

Los ensayos realizados para la evaluación del tratamiento de vertidos citrícolas mediante el proceso de CFD con cloruro férrico se corresponden con los propuestos en la matriz de diseño de experimento (Tabla 4.6). En la Tabla 4.8 se muestran las características de las muestras sintéticas utilizadas una vez acondicionado el pH de trabajo.

Tabla 4.8. Parámetros físico-químicos de las muestras objeto de estudio para las diferentes condiciones iniciales de pH de los ensayos de CFD.

Parámetros	DQO _{inicial} = 6000 mgO ₂ /L			DQO _{inicial} = 10000 mgO ₂ /L		
	pH natural	pH 6	pH 8	pH natural	pH 6	pH 8
Conductividad (S/cm 20 °C)	255	378	453	441	523	569
Turbidez (NTU)	85.7	34.8	72.4	156	72.5	135
SST (mg/L)	160	67	132	248	136	251
Color real (CPU)	24	61	132	39	141	226

En las Tablas 4.9–4.11, se muestran los resultados de todos los parámetros físico-químicos analizados al finalizar los ensayos de CFD, tanto en el efluente clarificado como en los fangos, en función de la concentración de materia orgánica inicial, pH y dosis de coagulante empleada en el tratamiento.

Tabla 4.9. Parámetros físico-químicos del tratamiento de coagulación-floculación-decantación con cloruro férrico a pH natural.

Condiciones experimentales						
pH: natural	DQO_{inicial}: 6000 mgO₂/L			DQO_{inicial}: 10000 mgO₂/L		
Experimentos	1	2	3	1	2	3
Dosis de FeCl ₃ (mg/L)	300	500	700	300	500	700
Análisis del agua clarificada						
DQO (mg/L)	5690	5720	5660	9735	9472	9416
COD (mg/L)	1811	1830.0	1792.5	3334	3296	3289
pH	2.2	1.9	1.9	2.5	1.8	1.7
Conductividad (mS/cm 20 °C)	1.9	3.5	4.1	1.3	3.6	5.1
Turbidez (NTU)	76.2	71.5	69.7	119.0	115.0	117.0
SST (mg/L)	144.0	133.0	129.0	214.0	207.0	212.0
Fe _T (mg/L)	13.2	13.8	10.5	14.3	10.9	15.3
Sedimentabilidad de fangos						
V30 (mL/L)	48.0	48.0	48.0	88.0	92.0	96.0
Rs	0.83	0.83	0.83	0.91	0.96	0.96
SVI (mL/g)	300.0	300.0	300.0	354.8	371.0	387.1

Tabla 4.10. Parámetros físico-químicos del tratamiento de coagulación-floculación-decantación con cloruro férrico a pH 6.

Condiciones experimentales						
pH: 6	DQO_{inicial}: 6000 mgO₂/L			DQO_{inicial}: 10000 mgO₂/L		
Experimentos	4	5	6	4	5	6
Dosis de FeCl ₃ (mg/L)	300	500	700	300	500	700
Análisis del agua clarificada						
DQO (mg/L)	4570	4420	4520	8980	8650	8720
COD (mg/L)	1497	1477	1486	3126	3103	3099
pH	6.5	5.9	6.3	6.0	6.0	5.8
Conductividad (mS/cm 20 °C)	1.1	1.8	1.4	1.4	1.9	2.1
Turbidez (NTU)	8.8	3.3	19.0	17.4	8.1	11.0
SST (mg/L)	23.0	13.0	43.0	39.0	22.0	27.0
Fe _T (mg/L)	15.5	12.1	11.8	10.3	11.9	11.9
Sedimentabilidad de fangos						
V30 (mL/L)	68.0	72.0	72.0	88.0	88.0	88.0
Rs	0.88	0.89	0.89	0.91	0.91	0.91
SVI (mL/g)	1014.9	1074.6	1074.6	647.1	647.1	647.1

Tabla 4.11. Parámetros físico-químicos del tratamiento de coagulación-floculación-decantación con cloruro férrico a pH 8.

Condiciones experimentales						
pH: 8	DQO _{inicial} : 6000 mgO ₂ /L			DQO _{inicial} : 10000 mgO ₂ /L		
Experimentos	7	8	9	7	8	9
Dosis de FeCl ₃ (mg/L)	300	500	700	300	500	700
Análisis del agua clarificada						
DQO (mg/L)	4570	4500	4450	8770	8600	8680
COD (mg/L)	1477	1479	1479	3133	3085	3099
pH	7.5	7.4	7.6	7.4	7.3	7.9
Conductividad (mS/cm 20 °C)	1.3	1.9	2.3	1.2	1.9	2.3
Turbidez (NTU)	11.5	17.3	23.2	17.8	13.4	10.1
SST (mg/L)	28.0	36.0	45.0	36.0	31.0	27.0
Fe _T (mg/L)	10.7	10.1	9.9	12.6	10.9	11.5
Sedimentabilidad de fangos						
V30 (mL/L)	60.0	68.0	72.0	84.0	84.0	88.0
Rs	1.00	0.94	0.94	0.95	0.95	0.91
SVI (mL/g)	454.5	515.2	545.5	334.7	334.7	350.6

Efecto del pH.

Los compuestos carotenoides presentes en los vertidos citrícolas son muy sensibles al pH (Qian et al., 2012), variando las características de los vertidos de manera considerable y con ello la eficiencia de los tratamientos de CFD. En la Figura 4.8 se representa la reducción de la concentración de materia orgánica, mediada como DQO, en función del pH seleccionado para los ensayos (pH: natural, 6 y 8), tanto para muestras sintéticas de aguas residuales citrícolas con DQO_{inicial} de 6000 como 10000 mgO₂/L.

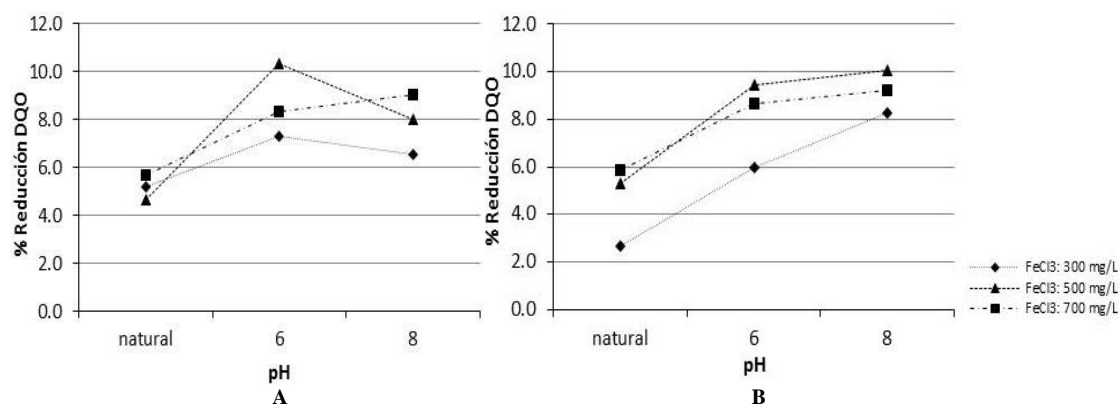


Figura 4.8. Influencia del pH sobre la reducción de la materia orgánica. A (DQO_{inicial} = 6000 mgO₂/L); B (DQO_{inicial} = 10000 mgO₂/L).

Se puede observar que en el intervalo de pH 6–8 se alcanzan los valores de reducción más elevados de DQO para ambas condiciones iniciales. En muestras con $DQO_{\text{inicial}} = 6000 \text{ mgO}_2/\text{L}$, se muestra una tendencia a alcanzar un máximo en la zona cercana a pH 6 para dosis de coagulante 300–500 mgFeCl_3/L . El pH influye en la evolución de los parámetros de eficiencia del proceso ya que afecta a todos los equilibrios de hidrólisis que se producen, como consecuencia de la adición del catión metálico.

En la Figura 4.9 se muestra la reducción de los SST y la turbidez en función del pH utilizado en los ensayos de CFD sobre muestras sintéticas con $DQO_{\text{inicial}} = 6000\text{--}10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$. Como se puede observar, en el tratamiento de muestras sintéticas con $DQO_{\text{inicial}} = 6000 \text{ mgO}_2/\text{L}$ y dosis de coagulante de 300 y 700 mgFeCl_3/L según aumenta el pH de trabajo desde pH natural (~4) a 8 en el medio de reacción, el rendimiento de eliminación de los SST y la turbidez aumenta progresivamente (Figura 4.9 A). A pH 6 y una dosis de 500 mgFeCl_3/L se produce una mayor efectividad del tratamiento (81% de eliminación de SST y 90.1% de turbidez). De forma general, el efluente clarificado del proceso de CFD a pH 6 para las tres dosis de coagulante estudiadas muestra la concentración más baja de SST y turbidez (Tablas 4.9–4.11).

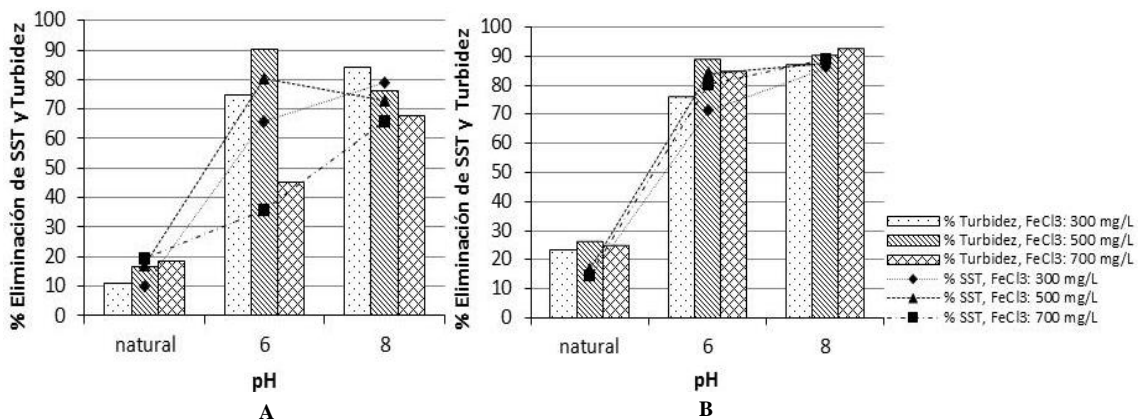


Figura 4.9. Influencia del pH sobre la eliminación de los SST y la turbidez. A ($DQO_{\text{inicial}} = 6000 \text{ mgO}_2/\text{L}$); B ($DQO_{\text{inicial}} = 10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$).

En el tratamiento de muestras sintéticas con $DQO_{\text{inicial}} = 10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$ se observa cómo según aumenta el pH, el rendimiento de eliminación de los SST aumenta, alcanzando una eliminación del 86–89% en el intervalo de concentración de coagulante estudiado. De igual manera un aumento del pH de reacción supone un aumento en la eliminación de la turbidez, alcanzando valores de 87, 90 y 93% correspondiente a las

tres dosis de coagulante empleadas (300, 500 y 700 mgFeCl₃/L), respectivamente (Figura 4.8 B). De forma general, las mejores características físico-químicas relativas a concentración de SST y turbidez en el efluente clarificado del proceso de CFD se muestran en el intervalo de pH 6–8 (Tablas 4.9–4.11).

En la Figura 4.10 se muestra la influencia del pH sobre los parámetros relacionados con la sedimentabilidad de los lodos formados (V30, SVI y Rs) en el proceso de CFD sobre ambas muestras sintéticas (DQO_{inicial} = 6000–10000 mgO₂/L).

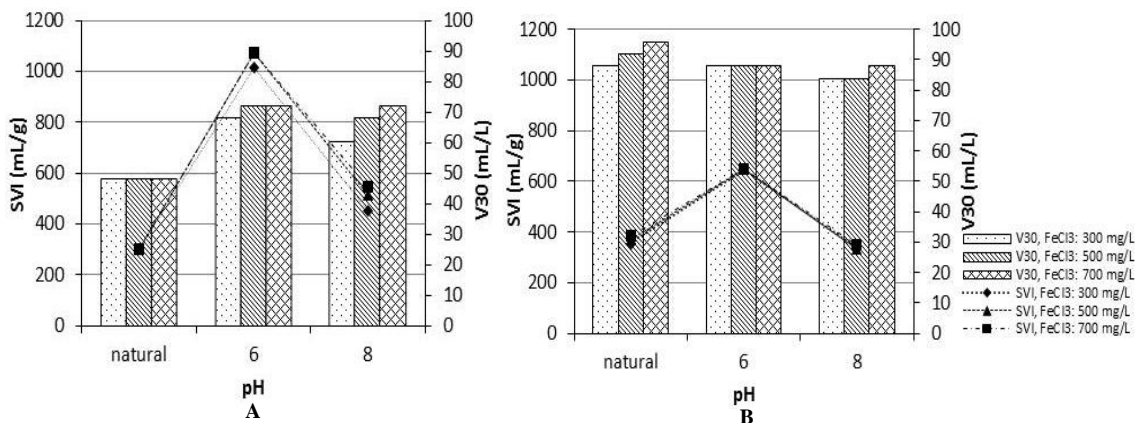


Figura 4.10. Influencia del pH sobre los parámetros de sedimentabilidad. A (DQO_{inicial} = 6000 mgO₂/L); B (DQO_{inicial} = 10000 mgO₂/L).

En el tratamiento de muestras sintéticas con DQO_{inicial} = 6000 mgO₂/L, el índice volumétrico de lodos refleja una menor compactación de los flóculos formados a pH 6, siendo mucho mayor dicha compactación a pH natural de las muestras sintéticas de agua residual y a pH 8 (Figura 4.10 A). A pH 6 se propicia la formación de flóculos pequeños, que arrastran una mayor cantidad de materia orgánica en suspensión, obteniéndose un efluente clarificado con buenas características físico-químicas. Sin embargo, el tamaño de estos flocos más pequeños pero más numerosos justifican los mayores valores de SVI obtenidos. A pesar de que el análisis del volumen de lodos (V30) pone de manifiesto que en el intervalo de pH 6–8 los flóculos formados ocupan un gran volumen, el elevado nivel de compactación de los mismos a pH 8 produce un efluente clarificado con mejores características físico-químicas que los obtenidos en los tratamientos a pH natural (condición en la que se obtiene un menor volumen de lodos y SVI). Como ambas situaciones son deseables, a pH 8 es donde el proceso de CFD

produce unos fangos con menor SVI y una mayor eliminación de SST y turbidez en el agua clarificada. Según los resultados mostrados en las Tablas 4.9–4.11, un aumento del pH trae consigo un aumento en la razón de sedimentabilidad, alcanzando a pH 8 valores en torno a 1.0, mejorando la velocidad de sedimentación de los flóculos.

En el tratamiento de muestras sintéticas con $DQO_{\text{inicial}} = 10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$ se observa igualmente que a pH 6 se produce una menor compactación de los lodos, aumentando dicha compactación en los tratamientos que se llevan a cabo a pH natural y pH 8 (Figura 4.10 B). Además, se pone de manifiesto, que un aumento del pH de reacción favorece el proceso de coagulación-floculación ya que se genera el menor volumen de fangos (V30) y se produce una mayor reducción de los SST y la turbidez en el agua clarificada. En el tratamiento de estas muestras, la razón de sedimentabilidad no muestra grandes variaciones, determinándose valores en el intervalo de 0.91–0.96 para las diferentes condiciones estudiadas (Tablas 4.9–4.11).

Efecto de la dosis de coagulante.

En la Figura 4.11 se representa la reducción de la concentración de materia orgánica, mediada como DQO, en función de la dosis de coagulante seleccionado para los ensayos de CFD (FeCl_3 : 300, 500 y 700 mg/L), tanto para muestras sintéticas de aguas residuales citrícolas con DQO_{inicial} de 6000 como 10000 mgO_2/L .

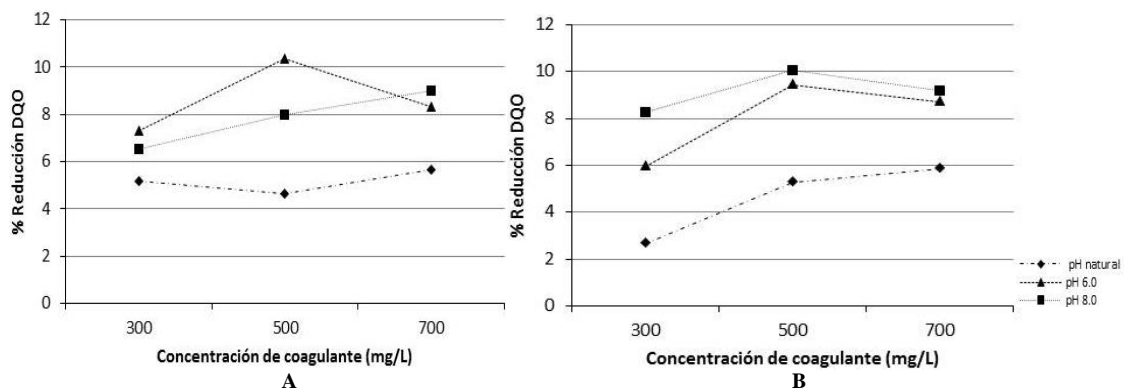


Figura 4.11. Influencia de la dosis de coagulante sobre la reducción de la materia. A ($DQO_{\text{inicial}} = 6000 \text{ mgO}_2/\text{L}$); B ($DQO_{\text{inicial}} = 10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$).

Como se puede observar (Figura 4.11), un aumento de la dosis de coagulante por encima de 500 mgFeCl_3/L no mejora de manera general la reducción de la materia

orgánica en los procesos de CFD aplicados en el tratamiento de muestras sintéticas de vertidos citrícolas. Una dosis muy elevada de coagulante no favorece la coagulación debida a el aumento de la concentración de hidróxido del metal precipitado ni al agrupamiento de partículas que forman agregados por el mecanismo de barrido o “sweep-floc” (Ching et al., 1994), lo que favorece la formación de un número importante de flóculos de mayor tamaño que ocasiona resultados bajos de reducción de DQO ya que se disminuye la superficie disponible para la adsorción de materia orgánica.

En la Figura 4.12 se representa la reducción de los SST y la turbidez en función de la dosis de coagulante seleccionada para los ensayos de CFD sobre muestras sintéticas con $DQO_{inicial} = 6000\text{--}10000\text{ mgO}_2/\text{L}$. Se observa como la dosis de coagulante influye principalmente en los ensayos realizados con muestras de $6000\text{ mgO}_2/\text{L}$, en los que dosis de coagulante por encima de $500\text{ mgFeCl}_3/\text{L}$ en el intervalo de pH 6–8 producen un empeoramiento de la eficiencia del tratamiento. En el tratamiento de muestras con una mayor concentración de materia orgánica ($10000\text{ mgO}_2/\text{L}$) no existe apenas variación en la reducción de los SST y la turbidez en el intervalo de concentración de coagulante estudiada.

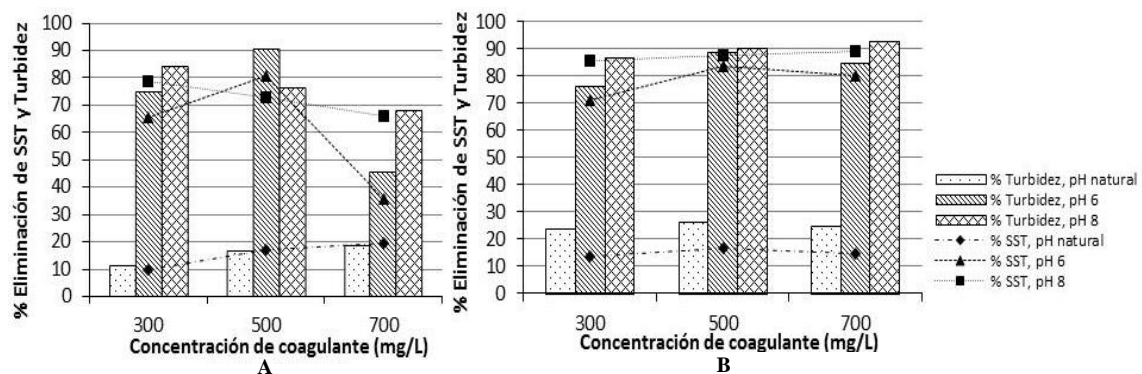


Figura 4.12. Influencia de la dosis de coagulante sobre la eliminación de los SST y la turbidez. A ($DQO_{inicial} = 6000\text{ mgO}_2/\text{L}$); B ($DQO_{inicial} = 10000\text{ mgO}_2/\text{L}$).

Por otra parte, los resultados mostrados en Tablas 4.9–4.11 confirman que la adición del coagulante modifica la composición y algunas de las características físico-químicas de las muestras sintéticas de aguas residuales: la conductividad aumenta progresivamente con el aumento de la concentración de coagulante y se determina una concentración de

hierro total en disolución en el intervalo de concentración de 10–15 mg/L en el efluente clarificado al finalizar los diferentes tratamientos, independientemente de la dosis inicial de coagulante empleada.

El estudio de la influencia de la dosis de coagulante sobre los parámetros de sedimentabilidad de los fangos en el proceso de CFD muestra que de manera general un aumento de la dosis de coagulante no conlleva consigo una variación relevante en el SVI y V30 para ambas condiciones iniciales de concentración de materia orgánica (Figura 4.13). Estos resultados parecen indicar que el número de flocúlos formados, así como su tamaño y estabilidad en la disolución no son modificados en gran medida con un aumento en la dosis de coagulante. La razón de sedimentabilidad puede considerarse elevada para todos los casos (Tablas 4.9–4.11), lo que posibilita que el tratamiento de coagulación-floculación-decantación se desarrolle a velocidades elevadas.

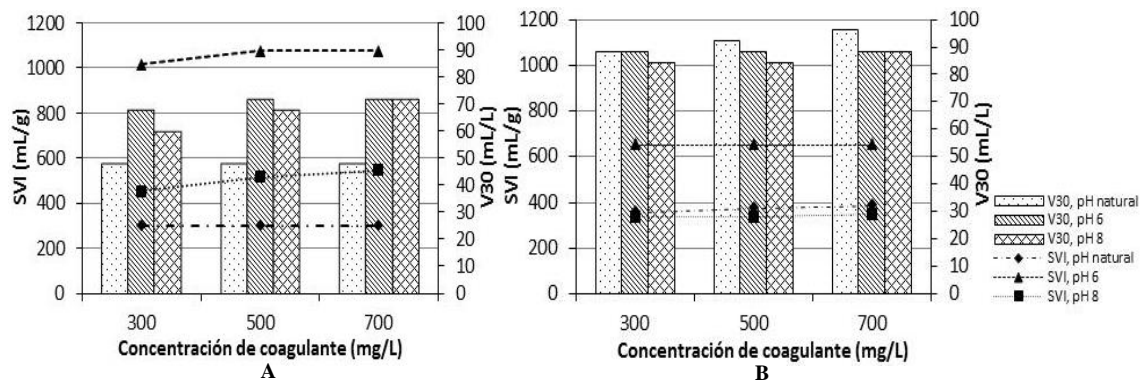


Figura 4.13. Influencia de la dosis de coagulante sobre los parámetros de sedimentabilidad. A ($DQO_{inicial} = 6000 \text{ mgO}_2/\text{L}$); B ($DQO_{inicial} = 10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$).

Según los resultados obtenidos, se puede concluir que para muestras sintéticas de aguas residuales citrícolas con una concentración de materia orgánica inicial de 6000–10000 mgO₂/L, una dosis de coagulante (cloruro férrico) en el intervalo 500–700 mgFeCl₃/L puede ser la más idónea. En este intervalo se alcanzan mayores reducciones de materia orgánica y un efluente clarificado con buenas características físico-químicas. Otros parámetros relacionados con el volumen y compactación de los lodos, que no muestran diferencias relevantes entre las diferentes dosis estudiadas, podrían ser mejorados con la adición de algún agente coadyuvante de la floculación en el tratamiento.

4.5.5.3. Efecto del uso de floculantes en el tratamiento de CFD sobre vertidos citrícolas.

Las condiciones de operación utilizadas para el estudio del efecto del uso de floculantes químicos como agentes coadyuvante de la floculación en el tratamiento de CFD sobre vertidos citrícolas son las reflejadas en la Tabla 4.7. Los floculantes utilizados, en las dosis recomendadas, son descritos en el apartado 4.5.1.4 de la presente memoria. En las Tablas 4.12 y 4.13, se muestran los experimentos de coagulación-floculación-decantación realizados para ambas muestras objeto de estudio.

Tabla 4.12. Ensayos de CFD con cloruro férrico y polímeros orgánicos sobre muestras sintéticas de aguas residuales citrícolas ($DQO_{\text{inicial}} = 6000 \text{ mgO}_2/\text{L}$).

Experimento	Dosis de coagulante (mg/L)	pH	Tipo de floculante	Dosis de floculante (mg/L)
1	700	5.2	Catiónico	5
2	700	5.2	Catiónico	20
3	700	8.0	Catiónico	5
4	700	8.0	Catiónico	20
5	700	5.2	Aniónico	30
6	700	5.2	Aniónico	40
7	700	8.0	Aniónico	30
8	700	8.0	Aniónico	40

Tabla 4.13. Ensayos de CFD con cloruro férrico y polímeros orgánicos sobre muestras sintéticas de aguas residuales citrícolas ($DQO_{\text{inicial}} = 10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$).

Experimento	Dosis de coagulante (mg/L)	pH	Tipo de floculante	Dosis de floculante (mg/L)
1	608	4.0	Catiónico	5
2	608	4.0	Catiónico	20
3	582	8.0	Catiónico	5
4	582	8.0	Catiónico	20
5	608	4.0	Aniónico	30
6	608	4.0	Aniónico	40
7	582	8.0	Aniónico	30
8	582	8.0	Aniónico	40

En las Tablas 4.14–4.17, se detallan los resultados de los parámetros analizados en los experimentos reflejados en las Tablas 4.12 y 4.13. Las cuales se refieren tanto al efluente clarificado como a los fangos resultantes del tratamiento, en función de la concentración de materia orgánica inicial y las condiciones de operación del proceso.

Tabla 4.14. Parámetros físico-químicos del tratamiento de CFD con cloruro férrico y polímeros orgánicos, zona 1 de optimización ($DQO_{inicial} = 6000 \text{ mgO}_2/\text{L}$).

Condiciones experimentales				
Dosis de $\text{FeCl}_3 = 700 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 5.2$				
Experimentos	1	2	5	6
Análisis del agua clarificada				
DQO (mg/L)	5190	5711	5651	5659
COD (mg/L)	1563	2078	2151	2281
pH	5.6	5.4	5.1	5.3
Conductividad (mS/cm 20 °C)	2.0	2.5	2.0	2.7
Turbidez (NTU)	20.0	18.2	30.0	21.0
SST (mg/L)	70.0	35.5	59.5	44.0
Fe_T (mg/L)	10.5	11.9	9.9	9.7
Sedimentabilidad de fangos				
V30 (mL/L)	20.0	24.0	40.0	40.0
Rs	1.0	0.92	1.0	1.0
SVI (mL/g)	126.2	121.2	173.5	191.4

Tabla 4.15. Parámetros físico-químicos del tratamiento de CFD con cloruro férrico y polímeros orgánicos, zona 2 de optimización ($DQO_{inicial} = 6000 \text{ mgO}_2/\text{L}$).

Condiciones experimentales				
Dosis de $\text{FeCl}_3 = 700 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 8.0$				
Experimentos	3	4	7	8
Análisis del agua clarificada				
DQO (mg/L)	5492	5530	5195	5506
COD (mg/L)	1547	2075	2083	2257
pH	7.5	7.5	7.4	7.2
Conductividad (mS/cm 20 °C)	2.0	2.6	2.1	2.7
Turbidez (NTU)	21.9	12.6	24.2	18.0
SST (mg/L)	32.5	33.5	47.5	41.5
Fe_T (mg/L)	12.5	11.9	10.1	10.3
Sedimentabilidad de fangos				
V30 (mL/L)	20.0	32.0	32.0	32.0
Rs	1.0	1.0	1.0	1.0
SVI (mL/g)	126.2	161.6	159.6	160.8

Tabla 4.16. Parámetros físico-químicos del tratamiento de CFD con cloruro férrico y polímeros orgánicos, zona 1 de optimización ($DQO_{\text{inicial}} = 10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$).

Condiciones experimentales				
Dosis de $\text{FeCl}_3 = 608 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 4.0$				
Experimentos	1	2	5	6
Análisis del agua clarificada				
DQO (mg/L)	8240	8780	8517	9159
COD (mg/L)	2688	3997	3828	4114
pH	5.1	4.4	4.3	4.3
Conductividad (mS/cm 20 °C)	1.9	2.4	2.7	2.2
Turbidez (NTU)	8.3	21.0	71.7	51.8
SST (mg/L)	23.0	44.0	133.5	97.0
Fe_T (mg/L)	11.0	15.4	11.3	9.9
Sedimentabilidad de fangos				
V30 (mL/L)	40.0	40.0	44.0	64.0
Rs	1.0	0.95	0.96	1.0
SVI (mL/g)	132.7	104.9	181.1	166.7

Tabla 4.17. Parámetros físico-químicos del tratamiento de CFD con cloruro férrico y polímeros orgánicos, zona 2 de optimización ($DQO_{\text{inicial}} = 10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$).

Condiciones experimentales				
Dosis de $\text{FeCl}_3 = 582 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 8.0$				
Experimentos	3	4	7	8
Análisis del agua clarificada				
DQO (mg/L)	8201	8810	8328	9032.9
COD (mg/L)	2684	3948	3462	4129
pH	7.7	7.5	7.4	7.6
Conductividad (mS/cm 20 °C)	1.9	2.4	2.6	2.5
Turbidez (NTU)	15.7	9.9	15.8	16.2
SST (mg/L)	30.0	23.5	33.0	22.0
Fe_T (mg/L)	10.0	17.3	9.9	10.3
Sedimentabilidad de fangos				
V30 (mL/L)	40.0	40.0	40.0	72.0
Rs	1.0	0.95	1.0	1.0
SVI (mL/g)	142.9	104.9	164.6	253.5

El uso de floculante, de manera general, mejora el rendimiento de reducción de la concentración de materia orgánica (medida como DQO y COD) presente en las muestras objeto de estudio. La influencia que ejerce la dosis y el tipo de floculante en el tratamiento de coagulación-floculación-decantación en muestras sintéticas de aguas

residuales citrícolas con $DQO_{\text{inicial}} = 6000\text{--}10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$ queda reflejada en la Figuras 4.14 y 4.15, respectivamente.

Tal y como se puede observar el comportamiento de los floculantes utilizados en ambas zonas de optimización resulta muy semejante en el tratamiento de muestras con $DQO_{\text{inicial}} = 6000 \text{ mgO}_2/\text{L}$ (Figura 4.14), alcanzando los mejores resultados en la zona dos de optimización, que se corresponde con la zona óptima de máximo global del coagulante empleado (Tabla 4.7). El floculante aniónico (30 mg/L) resulta ser el más efectivo (zona del óptimo global), alcanzando la mayor eficiencia de reducción de la concentración de materia orgánica en el efluente clarificado. Un aumento en la dosis de este floculante no supone una mejora del tratamiento. Por otra parte, el floculante catiónico en el rango de dosis utilizada produce resultados similares en ambas zonas de optimización, donde un incremento en la dosis supone un efecto ligeramente negativo. La aplicación de este floculante (dosis de 5 mg/L) resulta más efectiva que el floculante aniónico en la zona uno de optimización.

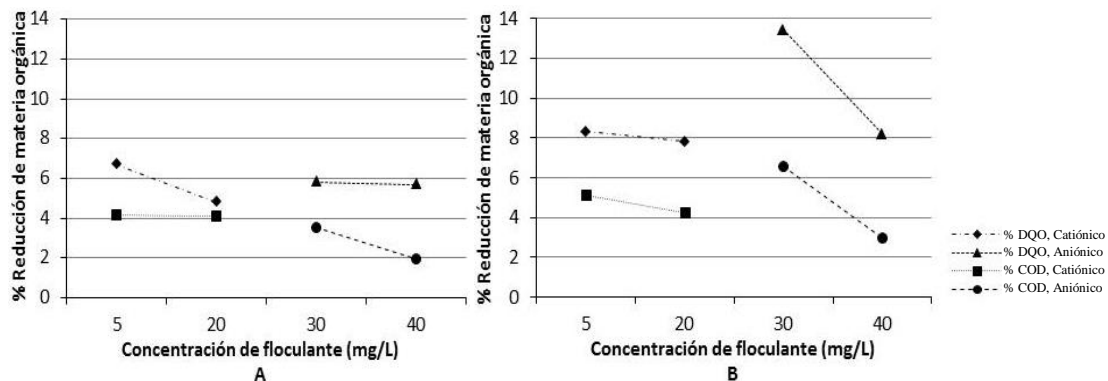


Figura 4.14. Influencia de la dosis y tipo de floculante sobre la reducción de la materia orgánica ($DQO_{\text{inicial}} = 6000 \text{ mgO}_2/\text{L}$). (A) Zona 1 de optimización; (B) Zona 2 de optimización.

El efecto del uso de floculantes en el proceso de CFD en el tratamiento de muestras sintéticas de aguas residuales citrícolas con $DQO_{\text{inicial}} = 10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$ (Figura 4.15) muestra un comportamiento semejante de los floculantes utilizados en ambas zonas de optimización, similar al observado en el tratamiento de muestras con $DQO_{\text{inicial}} 6000 \text{ mgO}_2/\text{L}$. En el rango de estudio, una dosis de 30 mg/L de floculante aniónico logra la mayor eficiencia de reducción de la concentración de materia orgánica en el efluente clarificado. Un aumento en la dosis de este floculante no supone una mejora en el

tratamiento. Por su parte, el floculante catiónico en el rango de dosis empleada muestra resultados similares, siendo evidente un efecto ligeramente positivo en la reducción de la concentración de materia orgánica con el aumento de la dosis utilizada.

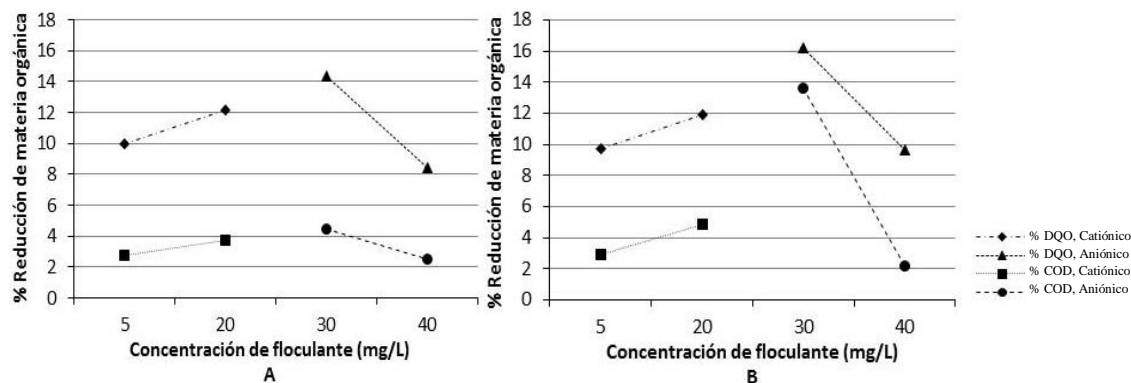


Figura 4.15. Influencia de la dosis y tipo de floculante sobre la reducción de la materia orgánica ($DQO_{\text{inicial}} = 10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$). (A) Zona 1 de optimización; (B) Zona 2 de optimización.

El uso de floculantes mejora las características del efluente clarificado, principalmente para las condiciones de operación correspondientes con la zona uno de optimización, observándose una disminución importante en la turbidez y los SST (Tablas 4.14–4.17). Según muestran las Figuras 4.16–4.17, un aumento de la dosis empleada en la mayoría de los casos supone un aumento en la eficiencia de reducción de estos parámetros físico-químicos. Sin embargo, no es posible afirmar que floculante resulta más efectivo, dado que en muchos de los casos no existe una gran diferencia entre los resultados obtenidos.

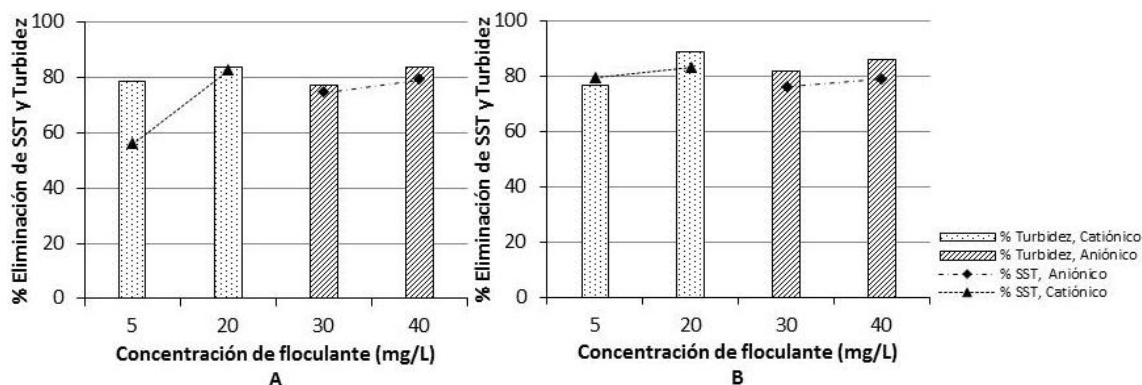


Figura 4.16. Influencia de la dosis y tipo de floculante sobre la eliminación de los SST y turbidez ($DQO_{\text{inicial}} = 6000 \text{ mgO}_2/\text{L}$). (A) Zona 1 de optimización; (B) Zona 2 de optimización.

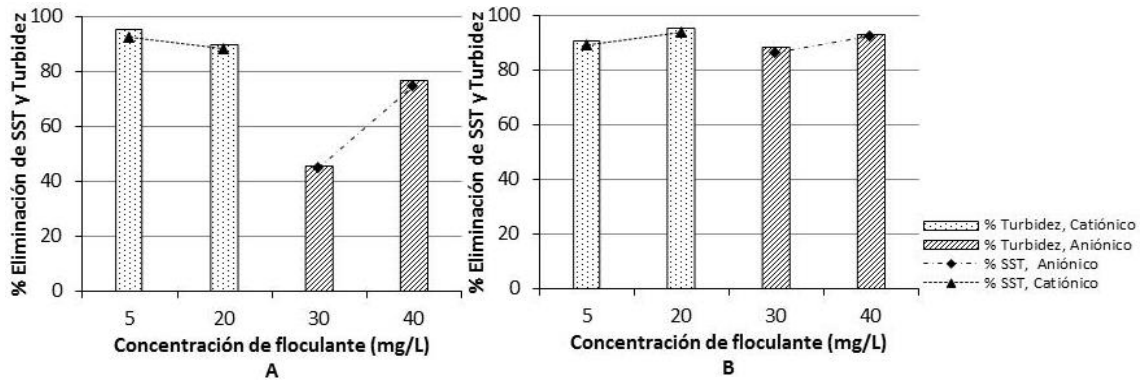


Figura 4.17. Influencia de la dosis y tipo de floculante sobre la eliminación de los SST y turbidez ($DQO_{inicial} = 10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$). (A) Zona 1 de optimización; (B) Zona 2 de optimización.

En las Figuras 4.18–4.19 se muestra la influencia de la dosis y el tipo de floculante sobre los parámetros de sedimentabilidad (V_{30} , R_s y SVI). Como se observa, el uso de floculantes favorece el proceso de sedimentación disminuyendo el volumen de lodos producidos, llegando a alcanzar reducciones superiores al 50% respecto a los ensayos en que no se utilizan floculantes. Un aumento de la dosis de los floculantes utilizados no muestra una mejora en cuanto a volumen de lodos producidos en el proceso. De manera general se observa que con el empleo del floculante catiónico se obtienen los valores más bajos del parámetro SVI . El floculante aniónico en una dosis de 30 mg/L resulta más efectivo en la zona dos de optimización. Por otra parte, la razón de sedimentabilidad mejora en todos los casos, lo que posibilita que el proceso se desarrolle a velocidades elevadas.

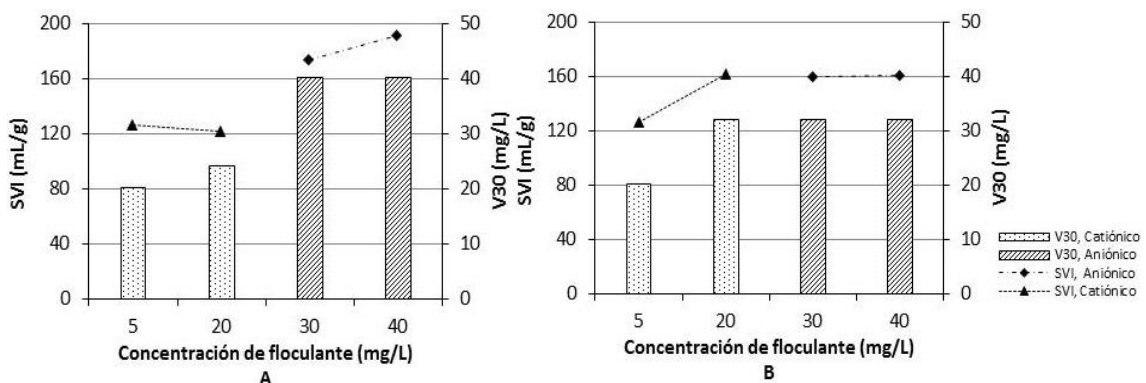


Figura 4.18. Influencia de la dosis y tipo de floculante sobre los parámetros de sedimentabilidad ($DQO_{inicial} = 6000 \text{ mg/L}$). (A) Zona 1 de optimización; (B) Zona 2 de optimización.

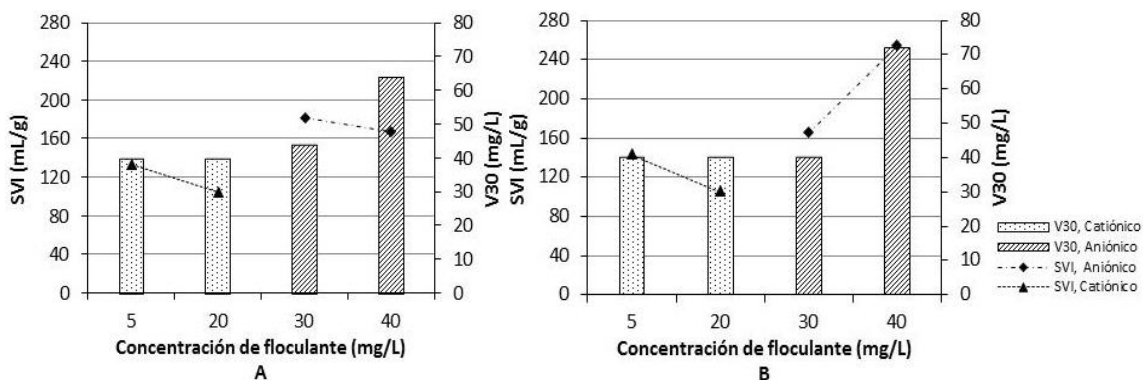


Figura 4.19. Influencia de la dosis y tipo de floculante sobre los parámetros de sedimentabilidad ($DQO_{\text{inicial}} = 10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$). (A) Zona 1 de optimización; (B) Zona 2 de optimización.

De los aspectos señalados anteriormente, se concluye que el floculante actúa agrupando los flóculos formados, originándose flóculos pesados que sedimentan rápidamente y provocan sedimentos más compactos, disminuyendo así el volumen de lodos. Los demás parámetros físico-químicos estudiados no muestran una influencia relevante por el uso de floculantes en el proceso de CFD.

4.5.6. Aspectos generales para la selección del tratamiento de CFD aplicado a la depuración de aguas residuales citrícolas.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se puede decir que el proceso de CFD se puede llevar a cabo en dos zonas o regiones optimizadas para el factor respuesta Y_{DQO} con respecto al pH de operación, en las cuales el proceso se desarrolla por diferentes mecanismos. Considerando las características de los vertidos citrícolas, se plantea como opción de tratamiento más adecuada aplicar aquella que se realiza en la zona uno de optimización, en la que el pH de trabajo es similar al pH natural de los efluentes. Sin embargo, para la selección de las condiciones de operación también se puede tener en consideración el tratamiento posterior de índole biológico, donde se requiere condiciones de pH en torno al neutro. En este caso, se puede optar por llevar a cabo el proceso de CFD en la zona dos de optimización ya que los efluentes de esta etapa cumplen perfectamente este requerimiento.

De manera general, el uso de floculantes en el proceso de CFD, en las dosis estudiadas, genera mayores rendimientos de reducción de la concentración de materia orgánica en el efluente clarificado y favorece el proceso de sedimentación de los fangos producidos al obtener mejores resultados de V30, SVI y Rs, mejorando la velocidad de sedimentación y compactación de los lodos obtenidos. Para el tratamiento de los vertidos citrícolas con una concentración inicial de materia orgánica de 6000–10000 mgO₂/L, es recomendable aplicar una dosis de 5 mg/L del floculante catiónico, ya que además de representar la dosis más baja de las estudiadas, lo cual puede representar un menor impacto desde el punto de vista económico, presenta propiedades que le hacen idóneo para el tratamiento de coagulación-floculación-decantación. Su uso mejora las características del efluente clarificado y sobre todo produce una sedimentación en condiciones adecuadas de operación. Para esta propuesta, se decide en algunas de las condiciones, anteponer las características del efluente clarificado a la mayor eliminación de la concentración de materia orgánica soluble, sobre todo pensando en eliminar materia en suspensión que pudiera interferir en un posterior tratamiento de oxidación química y/o biológico.

4.6. Tratamiento de vertidos citrícolas mediante lodos activos (SBR).

4.6.1. Descripción de la instalación experimental.

Los experimentos se realizan en un reactor biológico secuencial (SBR), ubicado en el laboratorio del grupo de “Calidad y tratamiento de Aguas” del departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza. El reactor utilizado para los experimentos consta de tres compartimentos de metacrilato (las dimensiones por sección son: 27 cm x 14 cm x 13.5 cm, para una capacidad máxima de 5 L cada uno (Figura 4.20)) por lo que es posible realizar varios ensayos a distintas condiciones de operación de forma simultánea.

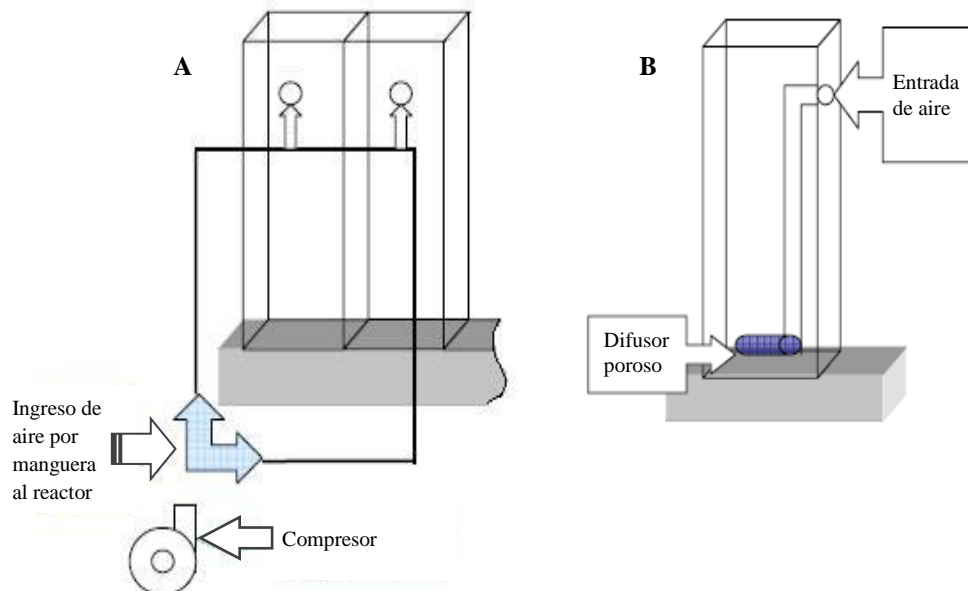


Figura 4.20. Esquema del reactor de metacrilato utilizado para los tratamientos biológicos. (A) vista frontal de una sección; (B) vista lateral.

La aireación del sistema se lleva a cabo con aire comprimido que proviene de la red de distribución del laboratorio. La alimentación de aire a los reactores se realiza a través de mangueras conectadas en paralelo a difusores (cilindros porosos de 1.4 cm de diámetro y 2.5 cm de largo) que proporcionan burbujas finas que mezclan y airean el contenido de los reactores garantizando las condiciones de ambiente aerobio (O_2 disuelto > 2 mg/L). El sistema cuenta además con una válvula de escape empleada en los diferentes

cambios de fase de operación y que se utiliza para garantizar un flujo de aire estable ante irregularidades en la presión de entrada. La alimentación y extracción del influente y efluente del reactor se realizan mediante bomba peristáltica (Heidolph Pumpdrive 5001).

4.6.2. Parámetros indicadores de la evolución del tratamiento.

En cada uno de los ensayos, se determinan tanto a la entrada y salida del SBR como en el licor de mezcla los siguientes parámetros:

- Concentración de materia orgánica soluble medida como carbono orgánico disuelto (COD) y demanda química de oxígeno (DQO).
- Parámetros físico-químicos como el pH, conductividad, temperatura, color real, turbidez, acidez volátil, sólidos suspendidos totales (SST), sólidos suspendidos volátiles (SSV), oxígeno disuelto, nitrógeno amoniacal y fósforo total.

Además, para que el tratamiento biológico funcione de manera adecuada, en la etapa de decantación se deben separar rápidamente los lodos biológicos del efluente clarificado. Por ello, en el licor de mezcla se estudian las características de decantación de los lodos mediante la determinación del volumen de lodo (V30) y el índice volumétrico de lodos (SVI).

Otro parámetro de control e indicador de la evolución del tratamiento biológico considerado en el estudio es la observación de la flora microbiológica activa en el licor de mezcla mediante microscopía óptica.

4.6.3. Procedimiento general de trabajo.

El primer paso a realizar, es la puesta en marcha del reactor biológico SBR y el acondicionamiento de los microorganismos al vertido a depurar. Una vez finalizada esta etapa, el reactor biológico se encuentra en condiciones adecuadas para llevar a cabo la degradación de la materia orgánica presente en las muestras sintéticas de aguas residuales citrícolas objeto de estudio. Según Ramahlo (1991) para alcanzar el estado

estacionario y condiciones de equilibrio en el sistema biológico se requiere, entre otras cosas que la concentración de materia orgánica en el efluente se haga estable en el tiempo.

El funcionamiento del SBR para llevar a cabo la experimentación se programa en ciclos, con las siguientes etapas:

- Llenado anóxico (0.5 h).
- Reacción aerobia (se mantiene hasta reducir la concentración de materia orgánica soluble (medida como DQO) del efluente a un valor cercano al procedente del propio metabolismo de la biomasa: 20–30 mgO₂/L).
- Decantación (1 h).
- Vaciado (0.5 h).

La concentración de biomasa en el reactor es medida y ajustada a un valor casi constante durante cada ciclo de operación mediante parámetros como: la concentración de microorganismos en el reactor medidos como SSV (MLVSS) y el tiempo de retención celular (t_{RC}). Además como parámetro de operación característico del proceso biológico se determina el tiempo de retención hidráulico (TRH) y la carga másica (Cm) expresada en kgDQO/kgSSV·d

El pH de trabajo se mantiene entre 6.5 y 7.5 en todo momento durante la etapa de reacción y se asegura una correcta aireación del sistema, manteniendo la concentración de oxígeno disuelto por encima de 2 mg/L. Estos parámetros son corregidos manualmente para garantizar que el sistema continúe funcionando correctamente. Los tratamientos se llevan a cabo a temperatura ambiente (~23 °C).

Para la puesta en marcha y adaptación de los microorganismos, el reactor es inoculado con lodos procedentes de un digestor aerobio de una Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) ubicada en la Comunidad Floral de Navarra. En esta primera etapa el sistema es alimentado durante varios ciclos con un influente de EDAR simulado (Tabla 4.18), cuya composición del medio mineral está de acuerdo con la Directiva 82/243/CEE. Se establece un período de puesta en marcha de una semana; de esta forma

es posible asegurar condiciones y un medio óptimos para la adaptación y crecimiento de la biomasa, además se logra estabilizar el funcionamiento del sistema.

Tabla 4.18. Componentes del medio mineral empleado en la puesta en marcha y acondicionamiento de los reactores biológicos (Directiva 82/243/CEE).

Compuestos inorgánicos	Concentración (mg/L)
Glucosa	200
Peptona de carne	160
Extracto de carne	110
(NH ₂) ₂ CO	30
KH ₂ PO ₄	28
NaCl	7
CaCl ₂ .2H ₂ O	4
MgSO ₄ .7H ₂ O	2

Una vez finalizada esta etapa de puesta en marcha, se realiza la aclimatación de la fauna microbiana a los vertidos citrícolas. Para ello, se introduce de manera discontinua muestras sintéticas de aguas residuales citrícolas diluidas a diferentes concentraciones de materia orgánica en el SBR durante varios ciclos de operación. La muestra sintética inicial de vertidos citrícolas (Tabla 4.1), se diluye hasta alcanzar concentraciones de materia orgánica en la alimentación de 500, 700 y 1000 mgO₂/L (medidos como DQO). Este período de aclimatación dura aproximadamente tres semanas. En esta etapa solamente se realiza la adición de la dosis de urea y fosfato correspondientes al medio mineral empleado al comienzo de la puesta en marcha del sistema.

Una vez aclimatado el sistema biológico a los vertidos a depurar se comienza con la experimentación sobre las muestras sintéticas de aguas residuales citrícolas objeto de estudio. La preparación de las muestras sintéticas se realiza diariamente tomando una dilución de la muestra sintética inicial de los vertidos citrícolas (Tabla 4.1), en su caso, para una concentración inicial de materia orgánica (DQO_{inicial}) de 2150, 6000 y 10000 mgO₂/L (medida como DQO) ó 1000, 2630 y 4650 mgC/L (medida como COD) (apartado 4.2).

Transcurrido el tiempo de decantación del último ciclo del período de adaptación, se retira el sobrenadante mediante una bomba peristáltica y posteriormente se procede al llenado del reactor con igual volumen de muestra objeto de estudio, sin agitación ni aireación. Antes del comienzo de cada ciclo se ajusta el pH del influente en el rango de trabajo. Para dar comienzo a la etapa de reacción se da paso al suministro de oxígeno al interior del reactor biológico.

El tratamiento biológico para cada condición experimental se lleva a cabo durante tres ciclos de operación una vez alcanzados valores estables de conversión de materia orgánica en el efluente. El análisis de la evolución temporal de la concentración de materia orgánica (medida como DQO y COD), la acidez volátil como medida de la concentración de ácidos orgánicos, formas nitrogenadas a partir de la determinación del nitrógeno amoniacal y fosforadas a partir de la determinación de fósforo total se realizan a lo largo del tercer ciclo de operación del SBR. La toma de muestras en el reactor se realiza con una periodicidad de 2 h durante la etapa de reacción aerobia.

Una vez finalizada la etapa de reacción, se procede a la decantación del fango. Se determina el volumen de lodo (V30) y el índice volumétrico de lodos (SVI). El sobrenadante resultante se extrae del reactor biológico y se alimenta nuevamente agua residual hasta completar el volumen de experimentación, dando comienzo así a otro ciclo de operación.

El SBR permanece en funcionamiento ininterrumpidamente llevando a cabo cíclicamente las etapas establecidas durante todo el período de experimentación. Los ensayos se llevan a cabo con un tiempo de retención celular aproximado de 20 días, la EPA (1993) propone 15–40 días como valores típicos. La concentración de biomasa presente en el reactor se mantiene durante toda la experimentación en el intervalo de 3.0–4.0 gSSV/L. Semanalmente se realiza un análisis de la evolución y composición de la flora microbiana en el licor de mezcla mediante la observación microscópica.

4.6.4. Resultados e interpretación.

4.6.4.1. Adaptación de los microorganismos y alcance del régimen estacionario.

Para la adaptación de los microorganismos a los vertidos citrícolas se utilizan muestras diluidas en la alimentación que presentan concentraciones de materia orgánica en el intervalo de 500–1000 mgO₂/L (medidos como DQO). La Figura 4.24 muestra las diferentes fases que se pueden distinguir durante esta etapa.

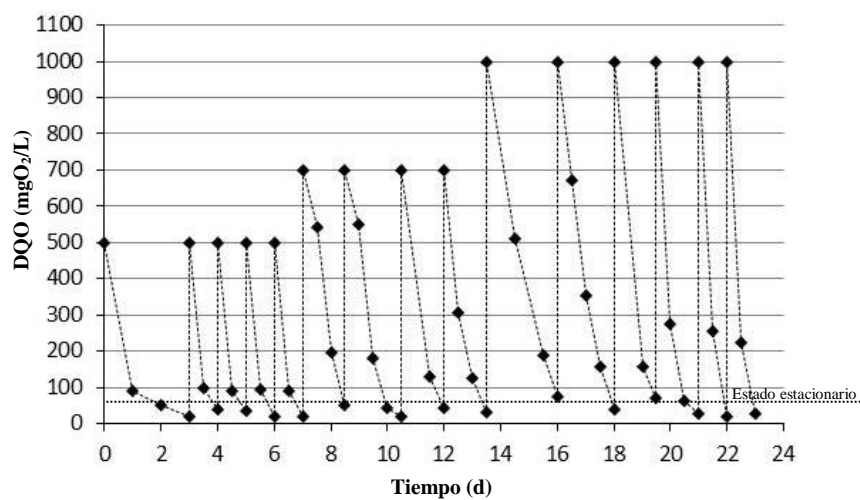


Figura 4.21. Evolución de la DQO durante la puesta en marcha del SBR.

Se puede observar que después de los primeros siete días de funcionamiento, se logra alcanzar valores estabilizados de DQO en el efluente comprendidos entre 20–30 mgO₂/L, lo que posibilita aumentar la carga al reactor a partir de un aumento de la DQO en la alimentación hasta valores entre 700 y 1000 mgO₂/L. Con el aumento de la carga orgánica se observa una buena adaptación de los microorganismos a los vertidos citrícolas, alcanzando una reducción de la concentración de la materia orgánica desde 1000 mgO₂/L hasta valores inferiores a 60 mgO₂/L en un día de funcionamiento del SBR después de tres ciclos de operación. A partir de este momento, transcurrido aproximadamente tres semanas desde la puesta en marcha, se puede considerar que el sistema se ha estabilizado y se ha alcanzado el estado estacionario.

4.6.4.2. Influencia de la concentración inicial de materia orgánica en el tratamiento biológico.

En la Tabla 4.19 se muestran los valores medios de todos los parámetros físico-químicos analizados al finalizar la etapa de decantación del tercer ciclo de operación de funcionamiento del SBR en el tratamiento de las muestras objeto de estudio ($DQO_{\text{inicial}} = 2150, 6000 \text{ y } 10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$).

Tabla 4.19. Parámetros físico-químicos determinados al finalizar la etapa de decantación del tercer ciclo de operación de funcionamiento del SBR.

Parámetros	$DQO_{\text{inicial}} \text{ (mgO}_2/\text{L)}$		
	2150 (TRH= 1.08)	6000 (TRH = 3.08 d)	10000 (TRH = 3.08 d)
DQO (mgO ₂ /L)	137	78	238
COD (mg/L)	14.5	18.4	45
Y (DQO)	93.6	98.7	97.6
Y (COD)	98	99.3	99.0
pH	8.2	7.6	7.6
Conductividad (μS/cm) 20 °C	988	1062	1083
Temperatura (°C)	20.7	21.3	21.2
SST (mg/L)	35.4	111	144
Turbidez (NTU)	22.5	58.6	62.3
Acidez volátil (g/L)	< LD	< LD	< LD
Oxígeno disuelto (mg/L)	6.2	6.3	5,7
NH ₄ ⁺ (mg/L)	1.96	0.2	0.2
NH ₃ (mg/L)	1.87	0.1	0.1
Fósforo total (mg/L)	0.8	0.5	0.1
V30 (mL/L)	215	430	800
SVI (mL/g)	167	159.5	255.4

Según estos resultados (Tabla 4.19), los vertidos depurados mediante el tratamiento SBR cumplen los límites máximos permisibles promedio de algunos de los parámetros contemplados en norma cubana NC 27: 1999 para las descargas de aguas residuales (Tabla 2.3). Sin embargo, altas concentraciones de materia orgánica disuelta presentes en estos vertidos influyen en el funcionamiento del sistema de depuración y son la causa principal de la producción de diversas anomalías del tratamiento durante el período de experimentación.

La Figura 4.22 muestra los resultados de la evolución temporal del rendimiento de degradación de la concentración de materia orgánica obtenida durante el tratamiento de muestras sintéticas de aguas residuales con una DQO_{inicial} de 2150 mgO_2/L . Como se puede apreciar, los sistemas biológicos aerobios tipo SBR resultan eficientes en el tratamiento de vertidos citrícolas que presentan una concentración inicial de materia orgánica que se pudieran considerar baja para este tipo de efluentes. En el tratamiento se alcanzan rendimientos medios de depuración del 98% y 94% de DQO y COD, respectivamente, para un ciclo de operación de 24 h ($\text{TRH} = 1.08 \text{ d}$).

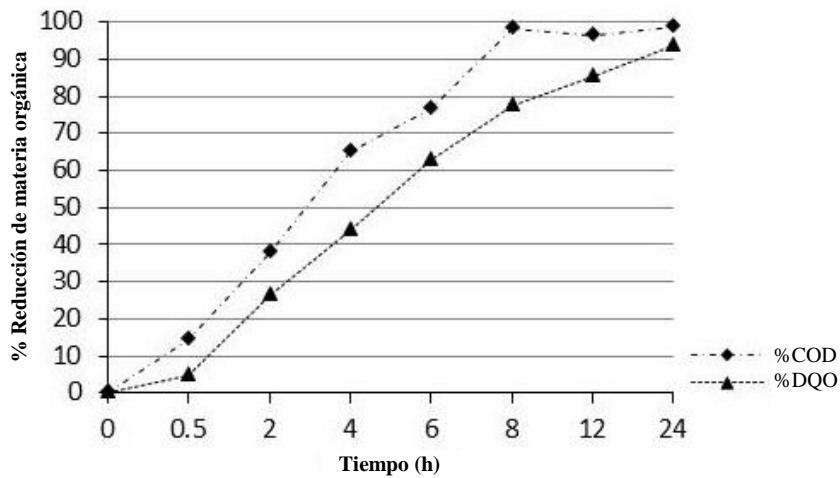


Figura 4.22. Evolución temporal del rendimiento de eliminación de materia orgánica durante el tercer ciclo de operación del SBR ($DQO_{\text{inicial}} = 2150 \text{ mgO}_2/\text{L}$).

En el tratamiento biológico de muestras sintéticas de aguas residuales citrícolas que simulan vertidos con alta carga orgánica, DQO_{inicial} 6000 y 10000 mgO_2/L , la carga másica en el reactor resulta demasiado elevada, C_m 0.54 y 0.9 $\text{kgDQO}/\text{kgSSV}\cdot\text{d}$ para cada condición inicial, respectivamente, y no permiten un funcionamiento estable del reactor. Valores de este parámetro que se sitúan fuera del margen considerado como adecuado para una planta de fangos activos convencional o con un comportamiento de mezcla completa (Ramalho, 1996; Metcalf y Eddy, 2002). Para estas condiciones de operación se hace necesario aumentar el flujo de aire al sistema debido a que la concentración de oxígeno disuelto en el reactor desciende hasta valores próximos a 1.0 mg/L (valor mínimo recomendado 2.0 mg/L (EPA, 1999)) propios de una mayor velocidad de utilización de oxígeno para la producción de energía y respiración endógena.

El rendimiento de eliminación de la concentración de materia orgánica en vertidos con $DQO_{inicial}$ 6000–10000 mgO_2/L obtenido en tratamiento SBR en un tiempo de reacción de 72 horas es del 99% (Figura 4.23). La concentración final de materia orgánica (medido como DQO), en el efluente tratado alcanza un valor medio mínimo de 78 mgO_2/L para muestras con $DQO_{inicial}$ de 6000 mgO_2/L y 238 mgO_2/L para muestras con $DQO_{inicial}$ de 10000 mgO_2/L . Extender el tratamiento para estas condiciones iniciales, hasta la degradación total de la materia orgánica o hasta alcanzar valores de estos parámetros en el efluente que permitan su vertido directo, hacen inviables estos sistemas de depuración dado que se alcanzan incrementos muy pequeños en la reducción de la concentración de materia orgánica (medidos como DQO y COD) para intervalos amplios de tiempos, dado en un principio a la acumulación de sustancias refractarias.

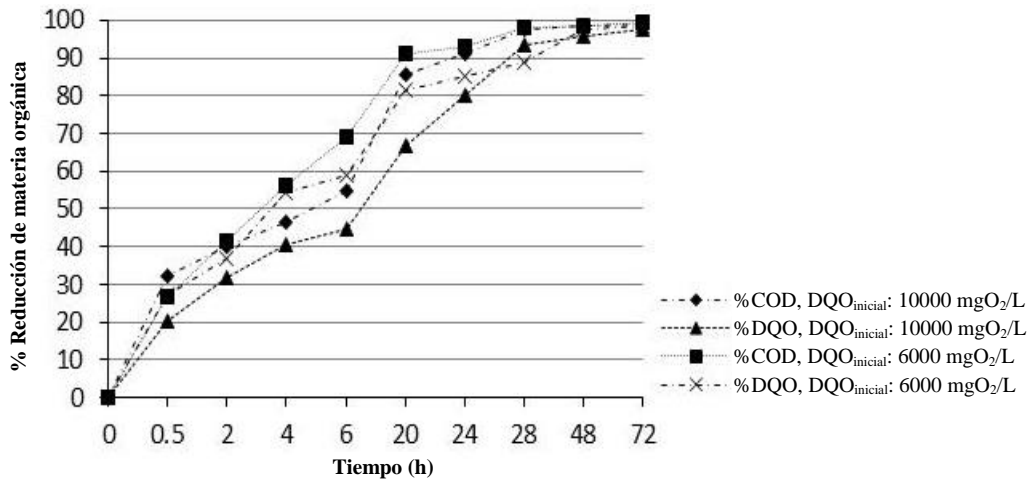


Figura 4.23. Evolución temporal del rendimiento de eliminación de materia orgánica durante el tercer ciclo de operación del SBR ($DQO_{inicial}$ = 6000–10000 mgO_2/L).

El análisis microscópico muestra variaciones en el tipo de microorganismos presentes en el reactor al aumentar la concentración de materia orgánica de los vertidos a depurar. Se produce un aumento considerable de formas enquistadas, formas bacilares dispersas y próximas a la estructura del flóculo y de microorganismos filamentosos en los que crecen algunas vorticelas (Figura 4.24). Se puede decir que la comunidad protozoaria presenta una diversidad de especies baja, asociado a flóculos pequeños y abiertos que solo permiten el desarrollo de algunos ciliados nadadores e impide el desarrollo de grupos como el de los reptantes.

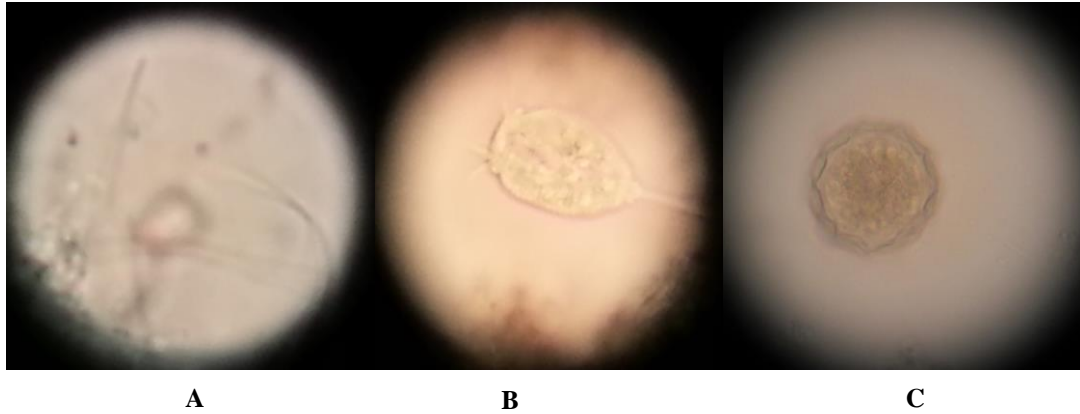


Figura 4.24. Microorganismos presentes en el reactor. (A) desarrollo de bulking filamentoso, contraste de fase 1000x, (B) *Vorticellasp*, contraste de fase 400x y (C) quiste (probablemente de *V. aquadulcis*), contraste de fase 400x.

Durante la experimentación con muestras sintéticas con alta concentración de materia orgánica, el crecimiento de bacterias filamentosas alcanza una proporción tan importante (resultando más relevante con el aumento de la DQO_{inicial}) que se comienza a observar el desarrollo del fenómeno de formación de espumas en el reactor biológico. La floculación se ve afectada considerablemente y el tratamiento ya no es capaz de mantener su funcionamiento para más ciclos posteriores. La deficiencia nutricional produce floculaciones muy pobres, lo que afecta a las bacterias formadoras de flóculo, tanto a su respiración como su metabolismo. Como consecuencia, se observa un fango voluminoso, que no sedimenta ni se compacta ($V_{30} = 430\text{--}800\text{ mL/L}$). El índice volumétrico de lodos alcanza valores máximos de 255.4 mL/g , muy superiores a los valores típicos reportados para lodos con buenas características de sedimentabilidad con concentraciones de $800\text{--}3500\text{ mg/L}$ (Wanner, 1997).

El alto contenido en materia orgánica coloidal y disuelta de bajo peso molecular, muy fácilmente biodegradable genera una situación de estrés nutricional que predispone al bulking (Mosteo, 2006). De hecho, la mayoría de plantas del sector agroalimentario han sufrido episodios de bulking (Carceller, 2005). Según los estudios de Rodríguez et al. (2008), los morfotipos filamentosos dominantes y secundarios identificados en el tratamiento biológico SBR de vertidos citrícolas son: T021N (filamento dominante)

característico de deficiencias nutricionales, *Haliscomenobacter*, T0041, T1701, Nostocoida, *Thiotrix* y GALO.

La concentración de nutrientes requeridos en el tratamiento biológico, a partir del análisis de la concentración de nitrógeno amoniacal (medido como amoniaco y/o amonio) y fósforo (medido como fósforo total, PO_4^{3-} y/o P_2O_5) se muestra suficiente en el medio de reacción para un funcionamiento adecuado, fundamentalmente en el tratamiento de muestras que presentan bajas concentraciones de materia orgánica. En el tratamiento de muestras con $\text{DQO}_{\text{inicial}}$ 6000 y 10000 mgO_2/L , se observa una importante reducción de la concentración de estos compuestos en las primeras etapas del tratamiento coincidiendo con una alta tasa de rendimiento de eliminación de materia orgánica. Este rápido consumo de nutrientes limita un posterior desarrollo normal de la degradación de la materia orgánica, evidenciando las deficiencias nutricionales típicas que se presentan en el tratamiento biológico de vertidos de las industrias agroalimentarias (Agridiotis et al., 2007). El efluente clarificado muestra valores de amonio inferiores a 2.0 mg/L y de 1.0 mg/L de fósforo total para todas las condiciones estudiadas, valores muy por debajo de los límites que establece la normativa vigente en Cuba para el vertido de aguas residuales a aguas terrestres y al alcantarillado (NC 27: 1999).

La concentración de ácidos volátiles en el licor de mezcla (medidos como ácido acético) muestra un aumento en las primeras horas del tratamiento, propias de un mayor desarrollo de la degradación de la concentración de materia orgánica que hace que se liberen al medio una gran concentración de ácidos orgánicos. García y Fernández-Polanco (1996) indican estudios en los que las mayores velocidades de desnitrificación se alcanzan con la presencia de ácido acético, además este compuesto constituye el principal sustrato de los organismos acumuladores de fósforo (Wentzel et al., 1991). En el transcurso del tratamiento se observa una disminución de la concentración de la acidez volátil hasta llegar a alcanzar una eliminación completa al finalizar el ciclo de operación del sistema biológico.

4.6.5. Problemas de explotación y propuestas para una depuración adecuada.

En base a los resultados obtenidos en este estudio se demuestra que la aplicación de un sistema de depuración biológico mediante lodos activos en un reactor discontinuo secuencial (SBR), en las condiciones de operación seleccionadas, es una técnica adecuada para el tratamiento de vertidos citrícolas que presentan bajas concentraciones de materia orgánica. Sin embargo, cuando estos vertidos presentan altas concentraciones de materia orgánica (6000–10000 mgO₂/L), valores típicos de los efluentes de las industrias citrícolas, el sistema propuesto no es adecuado, debido a que a pesar de la biodegradabilidad de estos vertidos, la elevada concentración de materia orgánica presente, cuya composición es altamente compleja (Karaouzas et al., 2011), provoca una serie de problemas de funcionamiento difíciles de solventar tales como el “bulking”. Por lo tanto, el sistema biológico “SBR” en las condiciones de operación propuestas y en etapa única no es viable técnicamente para la depuración de los vertidos generados en las industrias citrícolas y por ello necesita de ciertas mejoras para que el vertido se depure adecuadamente.

A continuación se exponen posibles alternativas para el tratamiento de los vertidos citrícolas; teniendo en cuenta que los procesos biológicos aerobios son los utilizados en mayor medida en las industrias citrícolas para la depuración de sus vertidos:

- Utilización de un sistema combinado que conste de un tratamiento de coagulación-floculación-decantación seguido del proceso de lodos activos.
- Utilización de un sistema combinado en el que la etapa previa al tratamiento biológico sea un proceso de oxidación avanzada, ya que son métodos factibles para oxidar los contaminantes biorefractarios en formas más fácilmente biodegradables. Diversos autores han estudiado su aplicación como etapa previa de sistemas biológicos aerobios cuando estos son los encargados de depurar vertidos con alta carga orgánica (Mosteo et al., 2007, 2008; Lafi et al., 2009, Oller et al., 2011).

Capítulo 5.

**Estudio del tratamiento de vertidos citrícolas mediante
procesos pseudo-Fenton**

CAPÍTULO 5. ESTUDIO DEL TRATAMIENTO DE VERTIDOS CITRÍCOLAS MEDIANTE PROCESOS PSEUDO-FENTON.

5.1. INTRODUCCIÓN.

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POAs) son una alternativa tanto para el tratamiento de aguas residuales como para la purificación y desinfección de aguas. Estos procesos se basan en la generación de especies de oxígeno muy reactivas (ROS), que poseen un alto poder oxidante y que se caracterizan por realizar ataques poco selectivos siendo capaces de oxidar y mineralizar casi cualquier contaminante orgánico sin producir en un principio ningún tipo de subproducto (Masten y Davies, 1994; Cortés et al., 1996, Oller et al., 2011). Las principales ROS que se generan en estos procesos se pueden dividir en dos grupos: ROS primarias (las más reactivas), formadas por los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) y los radicales superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), y las ROS secundarias, formadas por los radicales hidroperóxido (HO_2^{\cdot}) y moléculas de peróxido de hidrógeno ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^-$). La versatilidad de estos procesos es elevada debido a que existen diversas formas de producción de este tipo de radicales, adaptándose a la mejor forma de llevar a cabo el tratamiento (Malato et al., 2009).

Para conocer si se generan ROS en un determinado POA se suelen emplear sustancias que reaccionan rápidamente con las mismas, conocidas como “scavenger” de radicales. Estas sustancias, debido a sus estructuras químicas son capaces de capturar las ROS generadas en los distintos POAs, reaccionando con constantes de velocidad muy elevadas, del orden de 10^7 – $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Buxton et al., 1988; Von Gunten, 2003).

Existen “scavenger” de los dos tipos de ROS primarios. Los principales scavenger de radicales hidroxilos son los alcoholes, como el 1-hexanol, el t-butil alcohol y el 2-propanol, sustancias que reaccionan con los radicales hidroxilos con constantes de velocidad del orden de $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Del mismo modo, pero con los radicales superóxidos (reductor y nucleófilo débil), se emplean compuestos organoclorados como scavenger, principalmente el tetracloruro de carbono y el cloroformo (Teel y Watts, 2002; Smith et al., 2006).

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 normativa, habitualmente no resulta posible alcanzar mediante métodos convencionales tales como los procesos biológicos (Urriaga et al., 2001). Los procesos Fenton y más recientemente los denominados procesos pseudo-Fenton, en los que se consiguen producir las ROS en condiciones diferentes al “Fenton puro” como son: la aplicación de radiación (Mendez-Arriaga et al., 2010), la utilización de sales férricas (Ormad et al., 2006), el uso de catalizadores heterogéneos basados en hierro (Mazille et al., 2010), la utilización de pHs de reacción cercanos a pH neutro, etc., son una de las tecnologías de oxidación avanzada que parecen más adecuadas, eficaces, fiables y económicas para operar en condiciones ambientales de presión y temperatura (Mosteo, 2006; Rodríguez-Chueca, 2013).

En la bibliografía existen numerosos trabajos de investigación en los que se estudia la oxidación de diferentes efluentes industriales mediante el proceso Fenton y sus modificaciones. Las actuales líneas de investigación se centran en el tratamiento de las corrientes residuales de industrias como: la textil (Pérez et al., 2001; Rodrigues et al., 2009), papelera (Pérez et al., 2002; Karimi et al., 2009), farmacéutica (Xing y Sun, 2009), química (Perdigón-Melón et al., 2010; Padoley et al., 2011), procesado del corcho (Peres et al., 2004; Vilar et al., 2009) y lixiviados de vertederos (Rivas et al., 2004; Deng, 2007), entre otros; contaminadas con compuestos de diversa naturaleza y con valores de concentración de materia orgánica muy diferentes.

En el caso específico del sector alimentario, estos procesos han sido empleados exitosamente en el tratamiento de aguas residuales vinícolas (Mosteo et al., 2006, 2008; Ormad et al., 2006; Anastasiou et al., 2009; Marcos et al., 2009) alcanzando altos valores de eficiencia de mineralización y una disminución significativa de la toxicidad del efluente tratado. Las aguas residuales del proceso de extracción industrial del aceite de oliva también han sido tratadas mediante procesos Fenton (Dogruel et al., 2009; Rizzo et al., 2008; Kallel et al., 2009; Lucas y Peres, 2009; Cañizares et al., 2009), alcanzando buenos resultados de eliminación de DQO.

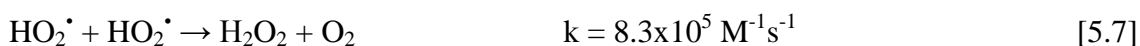
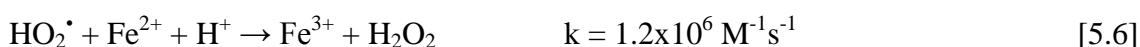
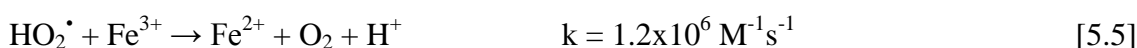
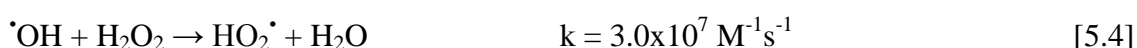
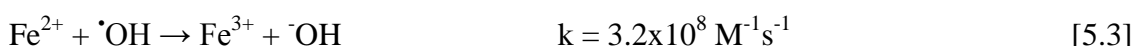
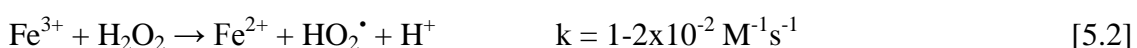
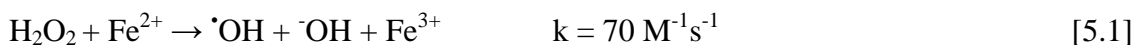
Las principales investigaciones sobre el uso de los POAs en el tratamiento de aguas residuales del procesamiento industrial de los cítricos se han centrado en la eliminación de ciertos contaminantes específicos presentes en estos vertidos (terpenos, polifenoles, microcontaminantes como restos de pesticidas, etc.) mediante fotocátalisis con TiO_2 (Sevarini et al., 2012; Jiménez, et al., 2014), la aplicación de arcillas de cobre pilaredas en la oxidación húmeda con peróxido de hidrógeno (Caudo et al., 2008), entre otros. Hasta la actualidad, únicamente se ha encontrado una referencia bibliográfica en la que se emplean los procesos Fenton/pseudo-Fenton en el tratamiento de vertidos citrícolas (Casas et al., 2013), en este caso, con el objetivo de eliminar microcontaminantes. Casas et al. (2013) exponen en su trabajo el tratamiento de las aguas residuales generadas en la planta Cítricos del Andarax S.A., llevando a cabo la monitorización anual de los microcontaminantes presentes y proponiendo para la eliminación de estos, un tratamiento terciario basado en el uso de un proceso pseudo-Fenton asistido con radiación solar natural en reactores “*Raceway*”.

En este capítulo se presenta el estudio de los procesos pseudo-Fenton en fase homogénea asistidos con radiación UV-vis (artificial y solar natural) aplicados al tratamiento de vertidos citrícolas cuya finalidad es su utilización como etapa previa a un tratamiento biológico. Primeramente, se muestra un estudio de las condiciones de mayor producción de especies reactivas del oxígeno (ROS) mediante esta técnica, con el objetivo de determinar las principales variables que afectan su generación en el proceso de oxidación.

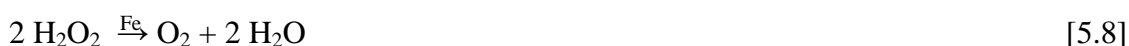
5.2. FUNDAMENTO TEORÍCO DE LOS PROCESOS FENTON Y PSEUDO-FENTON.

A finales del siglo XIX Henry J. Fenton (Fenton, 1894) describió una reacción en medio acuoso en la que se degradaba el ácido tartárico al combinar sales de Fe^{2+} disueltas en agua con H_2O_2 , este proceso tomó el nombre de su descubridor. En 1934, Haber y Weiss (Haber y Weiss, 1934) propusieron que el oxidante activo generado mediante la reacción de Fenton era el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), el cual mediante una serie de reacciones en cadena da lugar a la mineralización de los compuestos orgánicos a CO_2 , H_2O e iones inorgánicos. Más tarde, Barb et al. (1994) revisaron el mecanismo original propuesto por Haber y Weiss para dar lugar a lo que actualmente se conoce como la reacción en cadena “clásica” o “vía radicales libres” de Fenton. En la segunda mitad del siglo XX (Walling, 1975) comenzaron los estudios para la aplicación de la reacción Fenton en el tratamiento de aguas residuales.

El mecanismo propuesto por Barb et al. (1994) para describir la descomposición del H_2O_2 en medio ácido, en oscuridad y en ausencia de compuestos orgánicos, viene dado según las siguientes reacciones:

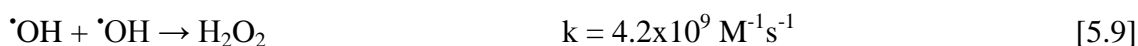


En ausencia de cualquier otra sustancia oxidable, la reacción que tiene lugar es la conversión de H_2O_2 a oxígeno molecular y agua catalizada por el hierro (Ecuación 5.8). Esta reacción tiene lugar incluso cuando está presente en la mezcla un contaminante orgánico, constituyendo una pérdida importante de oxidante.



El proceso catalítico del Fe^{3+} es beneficioso para el proceso Fenton puesto que el hierro reducido puede entonces reaccionar con el peróxido de hidrógeno para producir radicales hidroxilo (Ecuación 5.1). El radical $\cdot\text{OH}$ es a su vez atrapado por el ión Fe^{2+} y por el H_2O_2 (Ecuaciones 5.3–5.4). La generación del radical $\cdot\text{OH}$ produce una cantidad estequiométrica de Fe^{3+} que más tarde precipita en forma de oxihidróxidos férricos a medida que el pH aumenta de medio fuertemente ácido a neutro.

Los radicales $\cdot\text{OH}$ pueden formar de nuevo H_2O_2 (Ecuación 5.9) o reaccionar con el H_2O_2 para formar agua y radicales hidroperóxido ($\text{HO}_2\cdot$) (Ecuación 5.4), que son mucho menos reactivos que los $\cdot\text{OH}$ y, por lo tanto, reducen la eficiencia del proceso. Lo que indica que el H_2O_2 puede actuar tanto de captador de radicales hidroxilo como iniciador de la oxidación (Neyens y Baeyens, 2003). Por este motivo, la concentración de H_2O_2 es un parámetro que debe optimizarse de forma que toda la cantidad se utilice de manera eficiente. También puede ocurrir que se produzca la dimerización de dos radicales orgánicos (Ecuación 5.10).



En presencia de exceso de peróxido, la concentración de Fe^{2+} es baja comparada con la de Fe^{3+} , porque la constante de velocidad para la reacción de ion ferroso con H_2O_2 es varios ordenes de magnitud más alta (Ecuación 5.1) y el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} en segundos o minutos (Pignatello, 1992). Se cree por ello que la destrucción de contaminantes por el reactivo de Fenton es simplemente debido al ciclo catalítico de descomposición de H_2O_2 y que el reactivo Fenton con exceso de H_2O_2 es esencialmente un proceso de $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$.

El grado y la velocidad total de mineralización son independientes, en general, del estado de oxidación inicial del hierro. En cambio, la eficiencia y la velocidad inicial de mineralización son mayores cuando se parte de Fe^{2+} ; como contrapartida, las sales de Fe^{3+} producen una concentración estacionaria de Fe^{2+} .

Aunque la velocidad de degradación aumenta con la concentración de Fe^{2+} , no se observa efecto por encima de un cierto valor; en contraposición, debe evitarse una gran

cantidad de hierro porque contribuye a aumentar el contenido de las sales totales disueltas en el efluente (Gogate y Pandit, 2004). Generalmente, la velocidad de reacción es muy alta hasta el consumo completo de H_2O_2 . Teóricamente, la relación estequiométrica molar H_2O_2 /sustrato debe oscilar entre 2 y 10 cuando se usa el reactivo para la destrucción de compuestos solubles. Sin embargo, en la práctica esta relación puede ser a veces de hasta 1000, ya que en muestras ambientales el compuesto a destruir siempre viene acompañado de otros que también pueden ser atacados por las ROS. La relación peróxido/Fe/compuesto se puede mantener por adición intermitente del oxidante o fijada al inicio de la reacción. Obviamente, el H_2O_2 debe ser eliminado completamente si el efluente va a ser tratado posteriormente mediante un proceso biológico (Gogate y Pandit, 2004).

Por lo general, en la reacción Fenton no se logra la mineralización completa; ya que se suelen formar intermediarios resistentes al tratamiento (ácidos carboxílicos) que reaccionan muy lentamente con el $\cdot\text{OH}$, predominando la reacción improductiva (Ecuación 5.3).

Se ha observado que la velocidad de degradación de los contaminantes orgánicos se ve considerablemente aumentada cuando el reactivo Fenton se combina con la radiación UV-vis (longitudes de onda mayores de 300 nm) debido a la regeneración continua del Fe^{2+} , como consecuencia del mecanismo de fotorreducción del Fe^{3+} y la generación adicional de nuevos radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) a partir de H_2O_2 (Pignatello, 1992). Las concentraciones de Fe^{2+} a emplear en los sistemas pseudo-Fenton pueden ser órdenes de magnitud menores que en la reacción de Fenton convencional. En estos procesos los complejos de Fe^{3+} sufren una transferencia de carga ligando-metal, dando lugar a su disociación en Fe^{2+} y el ligando oxidado, "Lox" (Pignatello et al., 2006).



Los complejos de Fe^{3+} que se suelen formar en solución ácida son el $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ y $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$; siendo el primero la especie más importante debido a la combinación entre su alto coeficiente de absorción de luz UV/UV-visible y su alta concentración relativa con respecto a otras especies de Fe^{3+} (Figura 5.2), además su disociación da lugar a Fe^{2+} y $\cdot\text{OH}$ (Ecuación 5.14). El hierro reducido puede entonces reaccionar de nuevo con el

peróxido de hidrógeno. Todo esto se resume en las reacciones 5.12–5.19, donde L es un ligando orgánico (Pignatello, 1992; Ruppert et al., 1993).

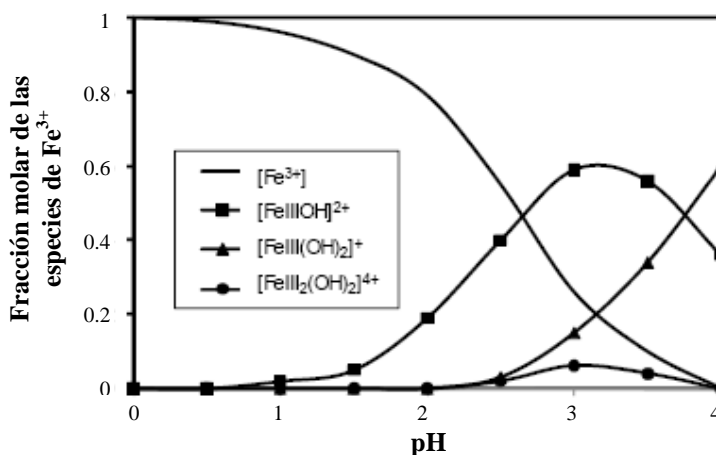
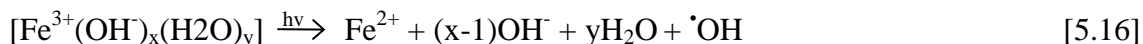


Figura 5.1. Especies de Fe³⁺ presentes en agua a una concentración de hierro total de 10⁻³ M, una fuerza iónica de 1 M y a 25 °C en función del pH (Gallard et al., 1999).

Además de estos mecanismos pueden participar aunque en menor medida las reacciones de fotólisis del peróxido de hidrógeno (Ecuación 5.20) siempre y cuando la irradiación se lleve a cabo con longitudes de onda por debajo de 360 nm.



En el sistema, el radical hidroxilo actúa como portador de la cadena y como oxidante, y puede reaccionar con Fe²⁺ y H₂O₂ propagando la cadena y produciendo radicales adicionales (O₂[·] o su conjugado ácido, HO₂[·]) (Ecuación 5.21). Estos radicales también

pueden participar en la reducción del Fe^{3+} de nuevo a Fe^{2+} (Ecuación 5.22), o bien, pueden parar la cadena oxidando al Fe^{2+} (Ecuaciones 5.23 y 5.24). De igual modo, se pueden dar otras reacciones de terminación de la cadena con otros radicales (Ecuaciones 5.9, 5.25 y 5.26) (Christopher et al., 2008).



Tal y como se muestra, estos procesos de oxidación dependen de diversos parámetros que pueden modificar de forma sustancial la eficiencia y velocidad de degradación de contaminantes: estado de oxidación del hierro, concentración de reactivos, pH, temperatura, agitación, características del efluente, fuerza iónica, presencia de atrapadores de ROS, entre otros (Wadley y Waite, 2004); a los que se añade para los procesos fotocatalíticos la intensidad de la luz, la turbidez y parámetros relacionados con el tipo de lámpara, reactor, etc. (Pera-Titus et al., 2004; Pignatello et al., 2006). A continuación se describen los efectos y la influencia de algunos de estos parámetros en el tratamiento.

- Efecto del pH.

El pH es uno de los parámetros más importantes ya que influye en la generación de ROS y en la eficiencia de oxidación de estos. La velocidad de las reacciones tiende a ser máxima en un pH cercano a 2.8 (Pignatello et al., 2006; Malato et al., 2009), donde el Fe^{3+} existe en solución mayoritariamente como $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5$. Por tanto, este grupo de reacciones requiere un control riguroso del pH (García Montaña, 2007). A pH altos, la velocidad disminuye debido a la precipitación de hierro en forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. La formación de complejos de hierro se inicia para $\text{pH} > 4.0$. A pH excesivamente bajos ($\text{pH} < 2.0$), disminuye el coeficiente de absorción de los complejos de hierro y el Fe^{3+} aparece formando hidrox-complejos de bajo peso molecular como $\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6$ que es mucho menos efectivo en la absorción de luz y en

la producción de $\cdot\text{OH}$ (Feng y Nansheng, 2000). A pesar de esto, se han desarrollado estudios de la aplicación en aguas naturales sin modificación del pH (Malato et al., 2009; De la Cruz et al., 2012). Estos estudios constituyen una alternativa de tratamiento prometedora para la aplicación de estos procesos.

- Relación Fe/H₂O₂.

La dosis de H₂O₂ influye fundamentalmente sobre la eficacia del proceso mientras que la concentración de hierro afecta a la cinética (Neyens y Baeyens, 2003; Parag y Aniruddha, 2004; Pignatello et al., 2006, Rizzo et al., 2008). Tanto la eficiencia como la velocidad de reacción tienden a aumentar con la concentración de reactivos como consecuencia de una mayor producción de ROS (Malato et al., 2009; Maezono et al., 2011). Sin embargo, un exceso tanto de hierro como de peróxido da lugar a una disminución de la eficacia debido a la activación de reacciones secundarias no deseadas (Pignatello et al., 2006; García Montaña, 2007; Arslan et al., 2009; Farias et al., 2009; Maezono et al., 2011); además un aumento de la concentración de catalizador por encima de determinada concentración disminuye la eficiencia de la reacción debido a un aumento de la turbidez de la disolución, lo que dificulta la reacción del Fe con las ROS, así como la absorción de luz en los procesos fotocatalíticos. Aunque existen numerosos estudios, no se ha encontrado una relación universal para alcanzar los mejores resultados en el proceso. Cada caso depende de la naturaleza y la composición de las aguas a tratar, así como del grado de oxidación que se desea alcanzar.

- Estado de oxidación del hierro.

Se pueden utilizar sales de hierro (II) y (III) (Watts y Dilly, 1996), catalizadores en fase dispersa, en forma de óxidos de hierro suspendidos, fijados en una estructura soporte o como una combinación de ambos (Mosteo et al., 2006; Melero et al., 2009; Xue et al., 2009; Bautista et al., 2010; Rusevova et al., 2012), quelatos de hierro (Sun y Pignatello, 1992) y minerales de hierro (Caudo et al., 2008; Garrido-Ramírez et al., 2010). El uso de catalizadores alternativos de la reacción Fenton tiene como objetivo incrementar su efectividad degradativa frente a compuestos resistentes que pueden producir reacciones lentas a partir de una mayor generación de ROS en los sistemas de reacción.

- Temperatura.

La reacción de oxidación Fenton es de tipo exotérmica. El aumento de la temperatura supone por lo general un incremento en la velocidad de las reacciones de oxidación. A presión atmosférica, el rango recomendable de operación está entre 25 y 45 °C (Martínez y López, 2001), ya que si se sobrepasa los 50 °C ocurre una descomposición acelerada del peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua (Torrades et al., 2008) y la precipitación del hierro en forma de hidróxido debido a que su constante de producto de solubilidad (Kps) disminuye (Pérez et al., 2001; Pérez et al., 2002).

- Concentración de aniones inorgánicos.

Algunos aniones inorgánicos actúan como inhibidores de la acción de las ROS o forman especies no reactivas con el hierro. Altas concentraciones de fluoruros y sulfatos (F^- , SO_4^{2-}) (Parag y Aniruddha, 2004; Pignatello et al., 2006) disminuyen la velocidad del proceso, ya que reducen la reactividad del Fe^{3+} a través de mecanismos de coordinación y secuestrando radicales hidroxilo. La presencia bromuros y cloruros (Br^- , Cl^-) (García Montaña, 2007) actúan secuestrando los radicales hidroxilos y nitratos (NO_3^-), percloratos (ClO_4^-) e hidrógeno fosfatos ($H_2PO_4^-$) formando complejos insolubles con el Fe^{3+} (Parag y Aniruddha, 2004; Pignatello et al., 2006);. Estos aniones suelen encontrarse en las aguas residuales y también aparecen como productos de degradación durante la oxidación de las sustancias orgánicas.

- Efecto de la luz.

Son numerosos los estudios que demuestran la mayor efectividad de los procesos pseudo-Fenton asistidos con radiación UV-vis frente al proceso Fenton convencional (Lucas y Peres, 2006; Mosteo, 2006; Méndez-Arriaga et al., 2010; Maezono et al., 2011; Rodríguez-Chueca et al., 2012, 2013). El tipo de luz empleada en el proceso fotocatalítico va a influir en el proceso, y cuanto mayor energía posea la radiación más se favorece el proceso de oxidación (Kiwi et al., 1993).

Los procesos Fenton presenta una serie de ventajas frente a otros tipos de tratamientos (POAs) debido a la abundancia y bajo coste del hierro y por otro lado, la facilidad de manejo del H_2O_2 y su descomposición en productos inocuos para el medio ambiente

(Jones, 1999). Además, destaca las simples condiciones de operación y equipamiento requerido bajo determinadas condiciones (Esplugas et al., 2002; Azbar et al., 2004).

La posibilidad de uso y aprovechamiento de la fuente de energía solar en el proceso pseudo-Fenton asistido con radiación UV-vis, dado su mayor sensibilidad a la luz hasta una longitud de onda de 580 nm, constituye la principal ventaja de estos procesos respecto a los otros procesos fotoquímicos. Lo que hace que estos tratamientos sean considerados como metodologías de bajo coste, ambientalmente amigables y altamente eficientes. Existe una amplia variedad de estudios sobre las mejoras y la aplicación de energía solar en la reacción Fenton, entre los que se puede mencionar los de Gernjak et al. (2006), Bandala y Estrada (2007), Gernjak et al. (2007), Malato et al. (2007), Oller et al. (2007b, 2011), Moncayo-Lasso et al. (2008) y Mosteo et al. (2008).

La aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales industriales a escala industrial ha sido hasta ahora limitado fundamentalmente debido a los altos requerimientos tanto de H₂O₂ (supone un incremento en los costes de operación) como de hierro (difícil de recuperar, separar e implica la generación de importantes volúmenes de lodos de Fe(OH)₃ tras la etapa de neutralización previa a su vertido) (Barrault et al., 2000; Cañizares et al., 2009). En España, la Orden MAM/85/2008 establece en 2 mg/L, la máxima cantidad de hierro que puede ser vertido al dominio público hidráulico. Una de las desventajas principales del proceso Fenton es el pH de reacción, que en el caso de tratar vertidos citrícolas no hay que considerar ya que estos presentan pH ácidos, haciendo esta alternativa de tratamiento una opción viable para su aplicación.

En los últimos años, como vía de contrarrestar algunas de estas desventajas, hacer frente a una gran variedad de compuestos recalcitrantes presentes en las aguas residuales urbanas e industriales y elevar la eficiencia de los sistemas de depuración, se está planteando el uso de tratamientos combinados en los que se utiliza el proceso Fenton como etapa previa a un tratamiento biológico convencional (Mantzavinos y Psillakis, 2004; Tantak y Chaudhari, 2006; Mosteo et al., 2008; Rodrigues et al., 2009; Oller et al., 2011). Otras investigaciones plantean su combinación con un proceso físico-químico de coagulación-floculación-decantación (Peres et al., 2004; Rizzo et al., 2008).

En la Figura 5.3 se muestra la evolución del número de publicaciones relacionadas con los procesos Fenton y pseudo-Fenton durante la última década (de 146 a 807), quedando de manifiesto el creciente interés de la comunidad científica en estos procesos. En dicha figura se incluye también el número de artículos publicados sobre pseudo-Fenton asistido con radiación solar natural, cifra que ha aumentado en más de 7 veces el número de publicaciones (de 44 a 346). Como puede observarse este proceso ha ganado en importancia en los últimos años dado su potencial por aprovechar la radiación solar reduciendo así los costes del proceso global (fuente: www.sciencedirect.com).

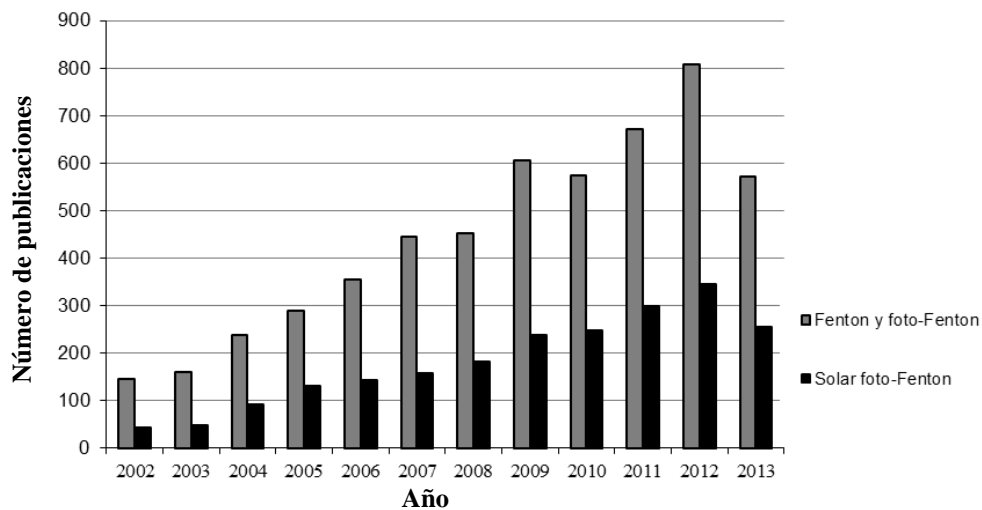


Figura 5.2. Publicaciones relacionadas con los procesos Fenton y pseudo-Fenton desde el año 2002 hasta junio del 21013 (Fuente: www.sciencedirect.com; palabras clave utilizada en la búsqueda: Fenton, photo-Fenton y solar photo-Fenton).

5.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

5.3.1. Muestras objeto de estudio.

Para la experimentación desarrollada en el presente capítulo se utilizan dos tipos de muestras:

- Disoluciones de cloroformo.

El estudio de determinación y caracterización de las ROS en el proceso Fenton y pseudo-Fenton se lleva a cabo con disoluciones de cloroformo (Panreac[®], calidad para análisis), ya que este compuesto además de ser un buen “scavenger” de radicales primarios superóxido necesita para su completa degradación del radical hidroxilo. Estudios previos realizados en el grupo de investigación avalan el uso de este compuesto químico para la determinación de ROS en procesos de oxidación avanzada (Miguel, 2010).

Las disoluciones de cloroformo se preparan en agua desionizada ultrapura a una concentración teórica de 800 mgC/L, próxima al límite de solubilidad del cloroformo en agua para asegurar la cuantificación mediante medidas de carbono orgánico disuelto (COD). El agua desionizada ultrapura para la preparación de todas las disoluciones necesarias para estos ensayos procede de un equipo Milli-Q Plus de la marca Millipore[®].

- Muestras sintéticas de aguas residuales citrícolas.

Para la experimentación desarrollada en el presente capítulo se utilizan muestras sintéticas de aguas residuales citrícolas (Tabla 4.1), cuya metodología de preparación se describe en el capítulo 4, apartado 4.2. Para la realización de los ensayos a diferentes condiciones iniciales de concentración de materia orgánica se realizan diluciones a partir de esta muestra sintética inicial. De tal manera que la concentración de materia orgánica inicial (mediada como DQO) presente en las muestras está comprendida en el intervalo de 1000–10000 mgO₂/L.

Con el fin de eliminar partículas sólidas en suspensión y evitar así su posible interferencia en el proceso de oxidación y la transmisión de la radiación en el proceso fotocatalítico, se realiza una filtración rápida de las muestras empleando un filtro a presión de tejido no tejido (Filter-lab: NW25L).

5.3.2. Métodos de análisis de parámetros físico-químicos.

La caracterización físico-química de las muestras estudiadas comprende el análisis de los siguientes parámetros: temperatura, pH, conductividad, turbidez, sólidos en suspensión totales, color real, acidez total, acidez volátil, aceites esenciales, fósforo total, nitrógeno amoniacal, concentración de hierro (total y disuelto), concentración de peróxido de hidrógeno, demanda química de oxígeno, demanda bioquímica de oxígeno y carbono orgánico disuelto. La Tabla 5.1 muestra la metodología normalizada utilizada en el análisis, así como la instrumentación relacionada, el rango de medida y el error asociado. En el Anexo III de la presente memoria se describe cada uno de los métodos analíticos utilizados.

5.3.3. Materiales y reactivos.

- Peróxido de hidrógeno: disolución H_2O_2 30% (v/v) calidad para análisis, de Panreac[®].
- Disolución de cloruro de hierro III (7000 $\text{mgFe}^{3+}/\text{L}$): a partir de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, reactivo sólido, de Probus[®].
- Ácido sulfúrico: disolución H_2SO_4 96% calidad para análisis, de Panreac[®].
- Hidróxido de sodio: reactivo sólido calidad para análisis, de Panreac[®].
- Hidrógeno sulfito de sodio: disolución NaHSO_3 40%, purísimo, de Scharlau[®].
- Agua MiliQ.
- Agua destilada: conductividad $< 0.2 \mu\text{S}/\text{cm}$.
- Tiras Merckoquant[®] PeroxidTest (O_2^{2-}), rango de concentración: 0–25 $\text{mgH}_2\text{O}_2/\text{L}$, 0–100 $\text{mgH}_2\text{O}_2/\text{L}$ y 100–1000 $\text{mgH}_2\text{O}_2/\text{L}$.
- Recipiente de borosilicato de 66 ml con tape.
- Recipiente de borosilicato de 100 ml con tape.
- Unidad de filtración con receptor de 250 mL, NALGENE[®].
- Filtros Milipore 0.45 μm .

Tabla 5.1. Instrumentación, metodología, rango de medida y error para la caracterización físico-química de las muestras.

Parámetro	Instrumento	Marca	Modelo	Rango de medida	Error	Método normalizado
pH	pH metro	Crison	GLP	2-16	≤ 0.02	Método estándar ¹ 4500-H ⁺ B
Conductividad	Conductímetro	Crison	Basic 30	0.01-19999 µS/cm	≤ 0.5 µS/cm	Norma UNE 27888: 1994
Turbidez	Turbidímetro	Hanna	LP 2000	0-1000 NTU	0.2 NTU	Norma ISO 7027: 1999
Sólidos en suspensión	Fotómetro Multi-parámetro	Hach Lange	DR 2800	5-750 mg/L	≤ 0.1 mg/L	Método estándar ¹ 2540 D
Color	Fotómetro Multi-parámetro	Hanna	HI 83099	0-500 CPU	± 10 CPU	Método estándar ¹ 2120 C
Hierro	Fotómetro Multi-parámetro	Hanna	HI 83099	0-5 mg/L	± 0.01 mg/L	Método estándar ¹ 3500-Fe B
Peróxido de hidrógeno	Espectrofotómetro	Helios	Helios alpha	0.01-5 mg/L	-	Norma ISO 6332
	Test indicador de peróxidos	Merck	Merckoquant [®]	0-1000 mg/L	-	-
Demanda química de oxígeno	Espectrofotómetro	Helios	Helios alpha	0-5 mg/L	-	-
	Fotómetro Multi-parámetro	Hanna	HI 83099	0-10000 mg/L	± 1 mg/L	EPA 410.4
Demanda bioquímica de oxígeno	Sensor de DBO, incubadora termostataada	Velp [®] Scientifica	FTC90	500-1100 mbar	1 %	Método estándar ¹ 5210 B
Carbono orgánico disuelto	Analizador de TOC	Shimadzu	TOC-Vesh	CT: 0-25000 mg/L CIT: 0-30000 mg/L	5-10%	Método estándar ¹ 5310 B
Acidez volátil	Destilación/volumetría	-	-	-	-	Norma UNE 34229: 1981
Acidez titulable total	pH metro	Crison	GLP	-	-	AOAC 942.15B
Fósforo total	Fotómetro Multi-parámetro	Hanna	HI 83099	0-15 mg/L	± 0.3 mg/L	Método estándar ¹ 4500-PC
Nitrógeno amoniacal	Fotómetro Multi-parámetro	Hanna	HI 83099	0-10 mg/L	± 0.05 mg/L	ASTM D1426-92
	Destilación/valoración	-	-	> 5 mg/L	2.6 %	Método estándar ¹ 4500-NH ₃
Aceites recuperables	Destilación/valoración	-	-	-	-	AOAC 968.20, 9392.12 y 947.13

5.3.4.

¹Eaton et al., 2005

5.3.4. Fuente de radiación.

En esta investigación se utilizan dos fuentes de radiación: artificial y luz solar natural.

- Radiación UV-vis artificial.

Como fuente de radiación artificial se utiliza una cámara solar marca ATLAS SUNTEST CPS+, provista de una lámpara de Xenon (Figura 5.3). La cámara posee un filtro de cuarzo con capa selectiva de reflexión que permite el paso de la radiación en el rango de longitudes de onda 290–800 nm (radiaciones UV-B, UV-A y visible) e intercepta la radiación de infrarrojo, por lo que la cámara solar produce radiación que simula la radiación solar, objeto principal de la utilización de este tipo de fuente lumínica. Las muestras asistidas con radiación mediante la cámara solar son sometidas a una intensidad de radiación de 500 W/m^2 , que se corresponde con el 50% de la intensidad lumínica de la radiación solar natural en el mediodía ecuatorial (Mosteo, 2006; Yuranova et al., 2006).

Rango de trabajo:

- Temperatura: hasta $100 \text{ }^\circ\text{C} \pm 10\%$.
- Intensidad de radiación: $250\text{--}785 \text{ W/m}^2 \pm 10\%$.
- Longitud de onda: 290-780 nm.



Figura 5.3. Cámara solar ATLAS SUNTEST CPS+.

- Radiación solar natural.

Parte de la experimentación realizada se lleva a cabo con radiación solar natural. La utilización de esta fuente de radiación se aproxima en mayor medida a una aplicación a escala real.

La energía que el sol emite al espacio no es sino radiación electromagnética, capaz de desplazarse en ausencia de materia en el vacío. La unidad práctica que describe la radiación solar que llega a la tierra es la irradiancia, o unidad de potencia por metro cuadrado (W/m^2). La integración de la irradiancia respecto al tiempo la se denomina irradiación (Wh/m^2). No obstante, puesto que la radiación solar no manifiesta por lo general cambios bruscos en su magnitud, en ocasiones se toma irradiación por irradiancia, en períodos cortos de tiempo, como máximo una hora, es decir se toma como valor de la irradiación el valor medio de la misma en ese período de tiempo. Si el período es una hora: $\text{W}/\text{m}^2 = \text{Wh}/\text{m}^2$ (Mosteo, 2006).

La irradiancia que llega perpendicular a la superficie exterior de la atmósfera tiene una intensidad media de $1353 \text{ W}/\text{m}^2$. Sin embargo, la energía que alcanza la superficie terrestre es de unos $1000 \text{ W}/\text{m}^2$, por el efecto de reflexión, difusión y adsorción de la materia atmosférica (nubes, polvo, vapor de agua, polución, aerosoles, dióxido de carbono y otros gases). La radiación solar que llega a la superficie de la tierra consiste en ondas entre 295–3000 nm, de los que solo el 3% es ultravioleta, el 57% visible y el 40% restante infrarrojo (Figura 5.4).

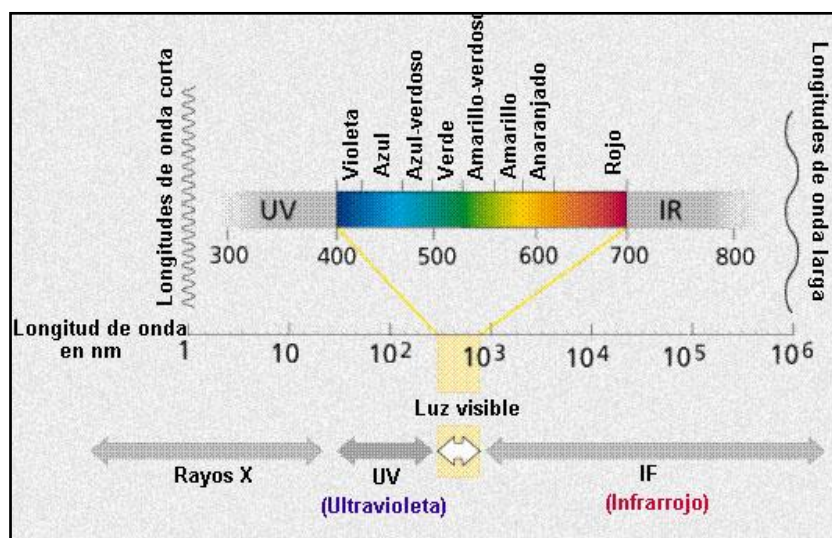


Figura 5.4. Espectro electromagnético y luz visible.

Para la realización de experimentos cuando se utiliza como fuente de radiación la luz solar natural hay que tener en cuenta la climatología de la zona y el lugar donde se va a llevar a cabo la experimentación. La distribución de la radiación solar media en el mundo (Figura 5.5), muestra que zonas son las que reciben mayor o menor radiación solar, reflejando valores medios recibidos en superficie de unos 170 W/m^2 . Los valores más altos se encuentran principalmente en la zona del ecuador, difuminándose hacia los polos, aunque entran en juego distintos factores como la altitud, latitud, características topográficas y geográficas, climatología y condiciones atmosféricas. El uso de esta fuente de radiación resulta muy interesante para países como Cuba, donde la radiación solar global muestra máximos en abril y julio superiores a los 20 MJ/m^2 y mínimos de 12 MJ/m^2 en diciembre y enero, con valores anuales de aproximadamente 2900 horas de sol (Álvarez-Guerra et al., 1995).

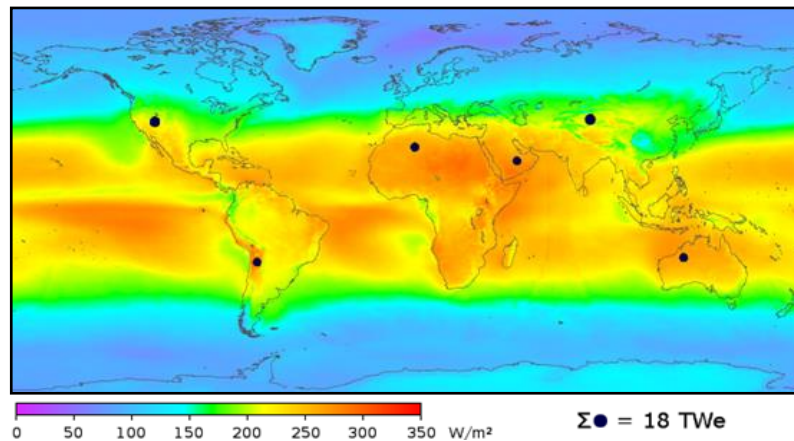


Figura 5.5. Distribución de la intensidad de radiación solar en la superficie terrestre.

Fuente: www.cubaenergía.cu.

Todos los experimentos pseudo-Fenton asistidos con radiación solar natural, se realizan en el exterior del laboratorio de Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza (247 metros sobre el nivel del mar, $41^{\circ}39'N$, $1^{\circ}00'29E$) y reciben una irradiación global media de 4625 Wh/m^2 . En la Figura 5.6 se muestra un mapa de España que suministra información relativa a la irradiación global (Wh/m^2) media para el mes de septiembre, mes que se corresponde con el período en el cual se desarrollan los experimentos, en el cual y según concordancia con los datos registrados por la AEMET, en el mes de septiembre 2012 se recibió en Zaragoza una irradiación global diaria de 4940 Wh/m^2 , lo que supone un 53% de la radiación extraterrestre, ver Anexo IV.1.

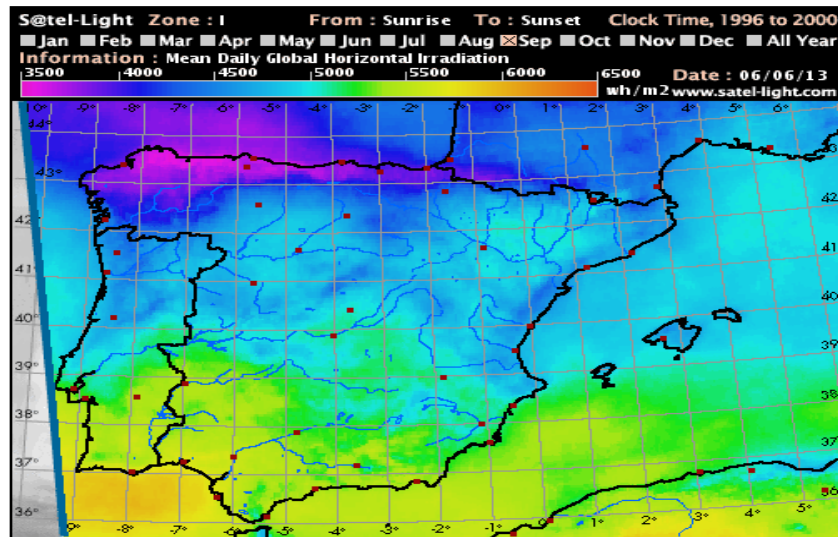


Figura 5.6. Distribución de la irradiación solar media para el mes de septiembre recibido en España, año 2013. Fuente: www.satel-light.com.

5.3.5. Parámetros indicadores de la evolución del tratamiento.

Los parámetros indicadores de la evolución del tratamiento que se consideran son:

- Concentración de materia orgánica soluble, medida como carbono orgánico disuelto (COD) y demanda química de oxígeno (DQO).
- Rendimiento en base a la reducción de la concentración de materia orgánica, denominado Y (Ecuación 4.1).
- Concentración de peróxido de hidrógeno.
- Concentración de hierro disuelto.
- pH.

5.3.6. Diseño de experimentos y análisis estadístico de resultados.

El diseño de experimentos y el posterior análisis de los resultados se realiza con la ayuda de la versión para Windows del programa estadístico Statgraphics plus® 5.1. Las conclusiones estadísticas se establecen con un nivel de confianza de 95% de probabilidad para los resultados de todos los tests aplicados, que se corresponde con un valor de significación de 0.05. El factor de respuesta seleccionado para el estudio es el

rendimiento en base a la reducción de la materia orgánica presente en las muestras, medido como COD (Y_{COD}).

5.3.6.1. Tratamiento estadístico de datos de los ensayos de determinación de ROS en procesos pseudo-Fenton.

El diseño de experimentos empleado se lleva a cabo bajo el concepto de diseño factorial completo, que consiste en el estudio simultáneo de los efectos de varias variables y las interacciones que pueden existir entre ellas en el factor respuesta del proceso estudiado (Myers y Montgomery, 2002; Ormad et al., 2006; Mosteo et al., 2006; Lanao, 2012; Rodríguez-Chueca et al., 2012). Este diseño se utiliza cuando se tienen pocos factores y se cuenta con suficientes recursos para realizar el experimento (Saderra, 1993).

El diseño seleccionado es un **diseño factorial multinivel** que consiste en 20 experimentos, ejecutado en un solo bloque y aleatorizado totalmente. Las variables seleccionadas son: concentración de hierro (Fe^{3+}), pH y fuente de radiación, cuyos niveles se describen a continuación.

- Concentración de hierro: los niveles de concentración de catalizador se seleccionan en base a la relación $[\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2]$ la cual, según estudios bibliográficos (Urtiaga et al., 2001), debe de encontrarse en valores inferiores a una relación 1/50 en peso. Otros estudios (Neyens y Baeyens, 2003; Rizzo et al, 2008) proponen que en general la relación molar debería de ser $[\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2] < 1$, a esas relaciones molares se producen las condiciones adecuadas para la reacción de oxidación; por el contrario a valores superiores a este predomina los mecanismos de coagulación química. Teniendo en cuenta estos aspectos, se varía la concentración de catalizador en el siguiente rango: 1, 2, 5, 10 y 15 mg/L, con el objetivo de determinar aquella relación que produzca una máxima generación de ROS en un intervalo $[\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2] = 1/1.6-1/25$ en peso, para ello se mantiene constante la concentración de H_2O_2 (25 mg/L) para todos los ensayos.
- pH: los experimentos se llevan a cabo a dos valores de pH; pH 4, como aproximación a simular las condiciones de pH promedio determinado en los vertidos citrícolas y pH 7, valor promedio de pH de los vertidos a la salida de la

etapa de pretratamiento teniendo en cuenta como referencia la caracterización físico-química de los efluentes de la Empresa Industrial de Cítricos “Héroes de Girón” de Jagüey Grandes, Cuba (ENAST, 2009).

- Fuente de radiación: los experimentos se realizan asistidos por dos condiciones de radiación, en luz ambiente, en el interior del laboratorio de Calidad y Tratamiento de Aguas del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza y en presencia de radiación UV-vis artificial en cámara solar ATLAS SUNTEST CPS+.

Teniendo en cuenta las consideraciones planteadas anteriormente, en la Tabla 5.2 se muestra las variables y los niveles iniciales (alto y bajo) considerados en los ensayos para la determinación de ROS en los tratamientos pseudo-Fenton.

Tabla 5.2. Variables y niveles estudiados del proceso pseudo-Fenton en la determinación de ROS.

Variables	Nivel “ALTO”	Nivel “BAJO”
Fe ³⁺ (mg/L)	15	1
pH	7	4
Fuente de Radiación	Artificial	Luz ambiente

En el análisis de los resultados de los ensayos del diseño de experimentos se realiza una comparación de análisis de varianza multivariado (MANOVA). Tal como se conoce hoy día, el análisis de varianza es una técnica estadística que permite analizar datos provenientes de un experimento aleatorio comparativo. El objetivo del análisis es demostrar la existencia de diferencias entre grupos, que afecten significativamente el rendimiento del proceso, considerando dos o más factores de respuesta correlacionadas entre sí. El análisis consiste en medir la varianza dentro y entre grupos con respecto a las salidas, con el fin de determinar la varianza atribuible a las diferentes variables operativas mediante la obtención de un estadístico “*F*”, con el cual se aprueba o rechaza la hipótesis de diferencia o hipótesis alterna, demostrando así, si existen o no existen efectos importantes de las variables sobre la eficiencia total de los diversos factores de respuesta (Anderson et al., 1999).

El procedimiento de análisis seleccionado sigue el modelo de suma de cuadrados Tipo I. Este procedimiento realiza un análisis multifactorial de la varianza entre las variables con respecto al factor de respuesta. Los P-valores obtenidos en el análisis MANOVA permiten identificar las variables significativas y mediante un test de Rangos Múltiples se indican qué medias son significativamente diferentes de otras. El método utilizado para discernir entre las medias es el procedimiento de las menores diferencias significativas de Fisher (LSD), ya que este método resulta apropiado para controlar la tasa de error individual, facilita más protección de los errores de Tipo I y es menos conservador respecto a los procedimientos basados en la elección de la tasa de global.

A partir de los resultados de degradación de cloroformo derivados de los ensayos preliminares para la determinación de ROS en los procesos pseudo-Fenton, se determina estadísticamente mediante un análisis ANOVA de una vía usando el “test Bonferroni” si existen o no diferencias significativas entre las diferentes condiciones de estudio aplicadas: presencia o no de radiación mediante ensayos realizados en condiciones de luz ambiente en el interior del laboratorio y bajo radiación UV-vis artificial ($\lambda = 290\text{--}800\text{ nm}$), en presencia o no de H_2O_2 y la combinación de estos, a pH 4 y 7. Es este test, al igual que en el análisis MANOVA se basa en los P-valores obtenidos del procesamiento estadístico de los resultados (Lamotte, 1981).

5.3.6.2. Tratamiento estadístico de datos del tratamiento de vertidos citrícolos mediante procesos pseudo-Fenton.

El estudio se lleva a cabo con el proceso pseudo-Fenton asistido con radiación UV-vis artificial. El diseño seleccionado es un **diseño multivariable de Superficie de Respuesta** (MSR) sin punto central en 3 niveles, compuesto por 3^3 experimentos, 27 ejecuciones aleatorizadas totalmente en un solo bloque. Las variables seleccionadas son: concentración inicial de materia orgánica soluble ($\text{DQO}_{\text{inicial}}$) presente en el vertido, concentración de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y concentración de hierro (Fe^{3+}), cuyos niveles se describen a continuación.

- Concentración inicial de materia orgánica soluble en la muestra: el intervalo de estudio seleccionado es $1000\text{--}10000\text{ mgO}_2/\text{L}$ (medido como DQO) que se corresponde con una concentración de COD de $390\text{--}4238\text{ mgC/L}$, intervalo de

concentración de materia orgánica presente habitualmente en las aguas residuales citrícolas (Valdés et al., 1994; Prevez et al., 2010).

- Concentración de peróxido de hidrógeno: la concentración de H_2O_2 se selecciona teniendo en cuenta diferentes porcentajes en peso del valor estequiométrico entre el H_2O_2 y la concentración de materia orgánica (medida como DQO) presente en la muestra, $R = [\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}] = 2.125$ (Ecuación 5.29), considerando una completa oxidación (Lucas y Peres, 2009). Se selecciona como concentración inicial un 20% del valor estequiométrico correspondiente a la concentración de materia orgánica presente en las muestras objeto de estudio.

$$1\text{gDQO} = 1\text{gO}_2 = 0.03125\text{molO}_2 = 0.0625\text{molH}_2\text{O}_2 = 2.125\text{gH}_2\text{O}_2 \quad [5.29]$$

- Concentración de hierro: los niveles de concentración de catalizador (Fe^{3+}) se definen en base a una relación $[\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2]$ obtenida a partir del estudio de determinación de ROS en procesos pseudo-Fenton.

En la Tabla 5.3 se muestran las variables y los niveles considerados en el tratamiento pseudo-Fenton asistido con radiación artificial teniendo en cuenta las consideraciones planteadas anteriormente.

Tabla 5.3. Variables y niveles estudiados del proceso pseudo-Fenton en el tratamiento de vertidos citrícolas.

Variables	Nivel “ALTO”	Nivel “MEDIO”	Nivel “BAJO”
$\text{DQO}_{\text{inicial}}$ (mg/L)	10000	6000	1000
Fe^{3+} (mg/L)	850	510	85
H_2O_2 (mg/L)	4250	2550	425

La optimización de las variables que maximizan el proceso pseudo-Fenton aplicado al tratamiento de vertidos citrícolas se realiza mediante la técnica de gradiente o búsqueda directa por el método de Box y Wilson. Para este análisis se determina el valor de una o varias variables fijando otras como constantes en dependencia de su efecto en el factor respuesta, obteniendo la combinación de niveles de las variables que maximizan el

factor de respuesta Y_{COD} por encima de la región indicada a partir de una búsqueda secuencial por gradiente (Box y Wilson, 1951).

A partir de los resultados de rendimiento de reducción de materia orgánica en los tratamientos pseudo-Fenton aplicados, se realiza un análisis estadístico comparativo de los diferentes estadígrafos (media, desviación típica, mediana, etc.) con el objetivo de determinar si existe o no diferencias significativas asociada a las dos fuentes de radiación empleadas en la investigación (radiación UV-vis artificial y radiación solar natural). Mediante el test de Kolmogorov-Smirnov se contrasta si la muestra proviene de una población con una distribución teórica específica (Chakravarti y Roy, 1967), en nuestro caso de estudio una distribución normal de probabilidades. La distribución se caracteriza por su forma mediante inspección visual a través de gráfico de caja y bigotes.

5.3.7. Procedimiento general de trabajo.

En reactores de borosilicato se introducen 100 mL de muestra y una cantidad determinada de los reactivos Fenton según el experimento a realizar. La dosis de Fe^{3+} en el medio de reacción se garantiza a partir de una disolución stock de cloruro de hierro (III) (7000 mg Fe^{3+}/L) para facilitar su disolución. La adición de peróxido de hidrógeno si procede, supone el inicio de la experimentación.

Si es necesario un ajuste del pH de la muestra, se realiza al comienzo de cada tratamiento mediante la adición de una disolución de H_2SO_4 0.01N y/o NaOH 0.01N según corresponda el ensayo a realizar. Las muestras acuosas son agitadas magnéticamente durante toda la experimentación (45 r.p.m) y los tratamientos se realizan a temperatura ambiente (~ 23 °C).

Para todos los experimentos se utilizan muestras testigo, que son sometidas a las mismas condiciones de operación sin la adición de reactivos, con el fin de poder cuantificar pérdidas por volatilización u otras causas. Los experimentos se realizan al menos por triplicado, exceptuando aquellos ensayos que forman parte de las matrices de diseño.

En los tratamientos llevados a cabo en presencia de radiación UV-vis artificial, las muestras se introducen en la cámara solar ATLAS SUNTEST CPS+ y esta se pone en funcionamiento una vez fijado los parámetros de operación establecidos. La temperatura máxima que se alcanza durante los tratamientos dentro de la cámara solar es de 35 °C con el objetivo de evitar la descomposición del H₂O₂ a partir de 40 °C y las pérdidas por volatilización de materia orgánica, en ningún caso se supera este valor gracias al sensor de temperatura con el que está provisto el equipo.

Cuando los tratamientos se llevan a cabo en presencia de luz ambiente en el interior del laboratorio y asistidos con radiación solar natural, tras la adición de los correspondientes agentes de reacción los reactores se exponen a las condiciones ambientales presentes. Los tratamientos asistidos con radiación solar natural se realiza en el mes de septiembre 2012, en las horas comprendidas entre las 11:00 am–12:00 pm, bajo una irradiación solar media de 2424 kJ/m², que se corresponden con el intervalo del día de más alta irradiación según valores registrados por la Agencia Estatal de Meteorología (www.aemet.es). En este caso, al existir una dependencia entre los resultados y las condiciones climatológicas de la zona durante los experimentos, se presentan en el Anexo IV.2-4 los datos de radiación y temperatura durante el período de estudio. Las temperaturas máximas que se alcanzan durante los tratamientos dentro del reactor están en el rango 25–40 °C.

Trascurrido el tiempo de reacción, las muestras se filtran en filtros de 0.45 µm y se analiza la concentración de carbono orgánico disuelto. Se realiza además el seguimiento de la concentración de peróxido de hidrogeno en las muestras mediante dos métodos: ensayo de Merck PeroxidTest (O₂²⁻) para el control durante el proceso y mediante método espectrofotométrico (Nogueira et al., 2005) descrito en el Anexo III para la determinación de la concentración final. En los ensayos de determinación de ROS solo se emplea el método propuesto por Nogueira et al. (2005) debido a que la concentración de H₂O₂ utilizada así lo permite. Además, se determina durante los tratamientos el comportamiento de la concentración del hierro disuelto y el pH en el medio de reacción.

5.4. RESULTADOS E INTERPRETACIÓN.

5.4.1. Determinación de Especies Reactivas del Oxígeno en procesos pseudo-Fenton.

5.4.1.1. Ensayos preliminares.

Se realizan una serie de ensayos con las muestras de cloroformo con el objetivo de estudiar la influencia individual del pH, presencia de H₂O₂ y de radiación en los tratamientos, así como el efecto de la combinación de peróxido de hidrógeno y radiación en la degradación de cloroformo. En la Tabla 5.4 se muestran las condiciones de operación específicas utilizadas en estos ensayos. El resto de las condiciones de operación y el procedimiento seguido para llevar a cabo este estudio, es descrito en el apartado 5.3.7 relativo al procedimiento general de trabajo.

Tabla 5.4. Condiciones de operación para la realización del estudio preliminar de la influencia del pH, dosis de H₂O₂ y el tipo de radiación en los procesos pseudo-Fenton.

Condiciones de operación			
Muestras	Disolución de cloroformo	800 mgC/L	Apartado 5.3.1
pH	-	4 y 7	Apartado 5.3.6.1
H ₂ O ₂	30% (v/v), Panreac [®]	0 y 25 mgH ₂ O ₂ /L	Apartado 5.3.3
Irradiación UV-vis	ATLAS SUNTEST CPS+ Luz ambiente en el interior del laboratorio	500 W/m ² -	Apartado 5.3.4 -
Tiempo de reacción	30, 60,90, 120, 165 y 210 min	-	-
Agitación	45 r.p.m.	-	Apartado 5.3.7
Temperatura	Cámara solar Temperatura ambiente	< 35 °C ~23 °C	Apartado 5.3.7

En la Tabla 5.5 se muestran los resultados obtenidos tras la realización de los ensayos preliminares propuestos en este estudio. Como se puede observar, de manera general los resultados muestran cierta degradación de cloroformo en los ensayos donde se combina el H₂O₂ con luz, lo que indica producción de ROS. A pH 7 se determinan resultados de reducción de COD más altos que a pH 4. La acción conjunta de ambos agentes tras 210 min de tratamiento y bajo la acción de la radiación artificial alcanza un rendimiento máximo de 12%, esta pudiera considerarse la mayor influencia para los ensayos

posteriores. Resultados similares fueron obtenidos por Miguel (2010) sobre disoluciones de cloroformo a un pH inicial de 4.8–5.6 y 8.0–8.3 y bajo diferentes fuentes de radiación.

Tabla 5.5. Estudio de la influencia de la radiación, H₂O₂ y pH en la generación de ROS.

Experimento	pH	% Reducción COD					
		Tiempo de tratamiento (min)					
		30	60	90	120	165	210
Luz ambiente	4	-	-	-	1.0	1.2	1.4
Radiación artificial	4	-	-	1.0	1.2	1.8	1.9
H ₂ O ₂ /Luz ambiente	4	2.8	2.8	6.7	6.9	7.2	7.3
H ₂ O ₂ /Radiación artificial	4	4.5	6.5	7.1	7.3	6.6	6.5
Luz ambiente	7	-	-	-	1.0	1.3	1.5
Radiación artificial	7	1.0	1.0	1.1	1.3	2.2	2.3
H ₂ O ₂ /Luz ambiente	7	3.2	5.1	10.1	10.2	10.7	10.6
H ₂ O ₂ /Radiación artificial	7	7.7	11.3	11.5	11.0	11.4	12.2

El H₂O₂, que de por sí solo es un iniciador de la generación de ROS tras haberse disociado o activado al ser irradiado con radiación UV no muestra resultados destacados de degradación del cloroformo debido a que su base conjugada, HO₂⁻ (pK_a= 11.6) (Ecuación 5.30), no se favorece a las condiciones estudiadas. En estas condiciones, la concentración del radical hidropéroxido resulta despreciable frente a la concentración de H₂O₂, el cual al estar en exceso actúa como scavenger de los ROS generados. La ausencia de radicales superóxidos (reductores) no permite dar comienzo a las reacciones en cadena necesarias para la degradación de cloroformo al ser este más susceptible a la degradación por vía radicalaria (Oppenländer, 2003; Smith et al., 2006), por lo que el rendimiento de eliminación de COD en los tratamientos es debido mayoritariamente a la acción molecular del peróxido.

El control de la concentración de peróxido de hidrógeno durante la reacción muestra que a los 210 min de tratamiento la concentración de este en el medio de reacción es superior a 20 mg/L, lo que evidencia la presencia de efectos inhibitorios en la

degradación, bien por recombinación o por reacción con los ROS generados, (Ghaly et al, 2001).



Según los resultados alcanzados se puede concluir que, la producción de ROS por el efecto individual de la fotólisis (radiación UV-vis artificial/luz ambiente) y como resultado de la fotólisis del H_2O_2 es muy baja en el rango de pH de estudio, presentando un efecto no relevante en la degradación de cloroformo. En términos estadísticos, a partir de un análisis ANOVA de una vía usando el test Bonferroni mediante el programa Statgraphics plus[®] 5.1, se determina que no existen diferencias significativas entre la influencia de los factores por individual: pH (P-valor = 0.11), irradiación (P-valor = 0.4829) y la combinación de estos con el peróxido de hidrógeno (P-valor = 0.5) con un nivel de confianza del 95%.

5.4.1.2. Influencia de variables de operación en la producción de ROS.

En la Tabla 5.6 se refleja la matriz de diseño de experimentos obtenida mediante el programa informático Statgraphics plus[®] 5.1 que se aplica a las muestras de cloroformo. Además en esta tabla también se muestra los resultados del factor respuesta (Y_{COD}), definido en el apartado 5.3.6 del presente capítulo. En todos los ensayos se utiliza una concentración de H_2O_2 de 25 mg/L y un tiempo de tratamiento de 90 min.

En la Figura 5.7 se representa directamente los efectos de cada variable sobre el factor respuesta. Se observa que de las tres variables estudiadas, el uso de radiación artificial UV-vis presenta una influencia positiva muy marcada sobre el factor respuesta, tal y como muestra la pendiente de la recta que describe el comportamiento de la variable. Además, la variable $[\text{Fe}^{3+}]$ también presenta un efecto positivo sobre el proceso, o sea, al aumentar la concentración de catalizador se produce un aumento de Y_{COD} . Sin embargo, el aumento del pH produce una disminución en el factor respuesta, como era previsible por la reacción que tiene lugar en el proceso Fenton.

Tabla 5.6. Matriz de diseño y resultados del proceso pseudo-Fenton en la determinación de ROS.

Nº de ensayo	Fe ³⁺ (mg/L)	pH	Fuente de Radiación	Y _{COD}
1	2	7	Artificial	19.9
2	5	7	Luz ambiente	18.4
3	1	4	Luz ambiente	11.7
4	15	4	Luz ambiente	18.0
5	5	4	Artificial	24.6
6	1	7	Luz ambiente	8.3
7	2	4	Luz ambiente	13.2
8	10	7	Luz ambiente	16.8
9	10	4	Artificial	17.8
10	15	4	Artificial	18.2
11	10	4	Luz ambiente	13.5
12	15	7	Luz ambiente	17.7
13	2	7	Luz ambiente	8.7
14	15	7	Artificial	17.2
15	5	7	Artificial	20.9
16	1	4	Artificial	23.2
17	2	4	Artificial	23.7
18	5	4	Luz ambiente	13.3
19	1	7	Artificial	18.3
20	10	7	Artificial	19.1

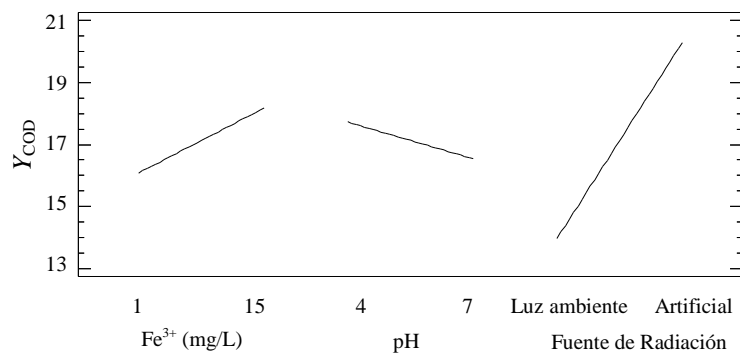


Figura 5.7. Influencia de las variables seleccionadas en los procesos pseudo-Fenton para la determinación de ROS.

Una vez determinada la influencia de cada una de las variables seleccionadas, se estudia su interacción. Tal y como se muestra en el diagrama de interacciones obtenido (Figura 5.8), la interacción más significativa es la combinación [Fe³⁺][pH], pues las líneas de

tendencia que describen su comportamiento se cortan en el rango de estudio. La interacción entre variables $[\text{Fe}^{3+}]$ [Fuente de Radiación] muestra una tendencia a cruzarse abruptamente, evidenciando que para bajas concentraciones de Fe^{3+} la fuente de radiación presenta una marcada influencia en la reducción del factor respuesta, presentando el tratamiento asistido con radiación artificial un efecto positivo en la degradación de cloroformo y por tanto en la generación de ROS. Sin embargo, para concentraciones elevadas de catalizador la interacción de estas variables deja de ser influyente.

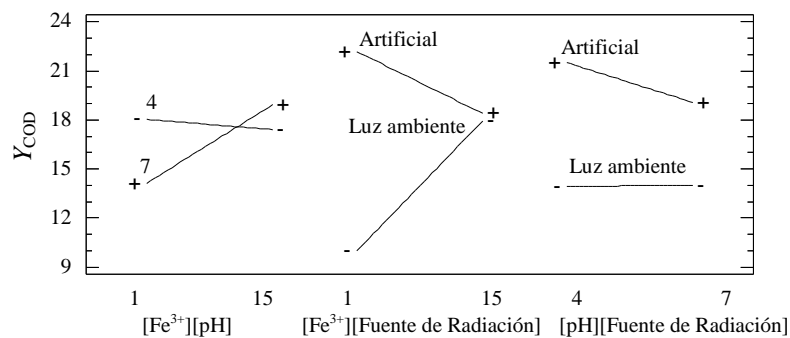


Figura 5.8. Representación gráfica de las interacciones entre variables en los procesos pseudo-Fenton para la determinación de ROS.

Según el diagrama de Pareto, Figura 5.9, se puede concluir que la fuente de radiación y su interacción con la concentración de hierro, son las variables más influyentes en la producción de ROS en los tratamientos pseudo-Fenton a las condiciones estudiadas, teniendo en cuenta que los efectos que se extienden más allá de la línea de referencia son significativos con un nivel de probabilidad predeterminado de $\alpha = 0.05$.

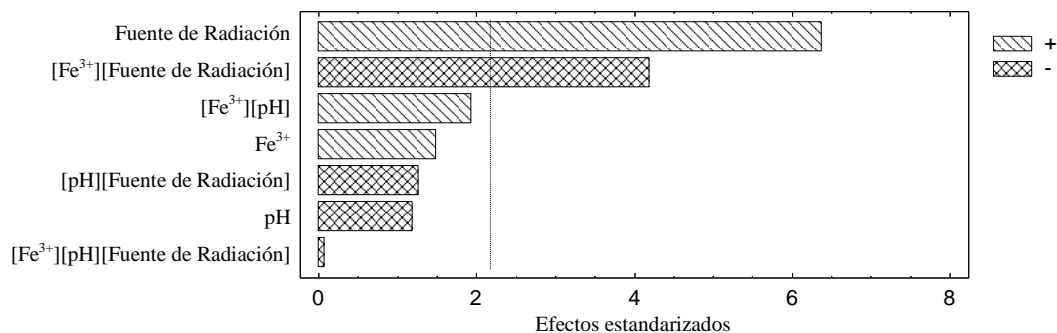


Figura 5.9. Diagrama de Pareto de los efectos estandarizados sobre el factor respuesta en los procesos pseudo-Fenton para la determinación de ROS.

5.4.1.3. Análisis de variabilidad de los resultados.

Según los resultados del análisis multifactorial de la varianza (Tabla 5.7), tienen un efecto estadísticamente significativo sobre el factor respuesta con un nivel de probabilidad del 95% la variable [Fuente de Radiación] y la interacción entre variables $[\text{Fe}^{3+}][\text{Fuente de Radiación}]$, ya que el P-valor es inferior a 0.05. Puesto que se ha elegido la suma de cuadrados Tipo I, se ha medido la contribución de cada variable eliminando los efectos de las variables que se encuentran por encima de él en la tabla.

Tabla 5.7. Análisis de la Varianza para Y_{COD} 90 min. Sumas de Cuadrados de Tipo I.

Variable	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrado	Relación-F	Valor-P
Efectos Principales					
Fe^{3+}	35.6	4	8.9	2.6	0.1870
pH	7.1	1	7.1	2.0	0.2241
Fuente de Radiación	200.0	1	200.0	58.8	0.0016
Interacciones					
$[\text{Fe}^{3+}][\text{pH}]$	33.9	4	8.5	2.5	0.1994
$[\text{Fe}^{3+}][\text{Fuente de Radiación}]$	91.8	4	22.9	6.8	0.0457
$[\text{pH}][\text{Fuente de Radiación}]$	7	1	7.9	2.3	0.2039

Mediante un procedimiento de comparación múltiple para determinar las medias que son significativamente diferentes unas de otras, se identifican claramente dos grupos homogéneos entre los niveles de concentración de catalizador estudiados (variable $[\text{Fe}^{3+}]$), según la alineación del signo X en la columna de la tabla resumen de resultados del test (Tabla 5.8). Dentro de cada columna, los niveles que tienen signo X forman un grupo de medias entre las cuales no hay diferencias estadísticamente significativas. Un primer grupo está integrado por los ensayos en que se han empleado una dosis de catalizador de 1, 2, 10 y 15 mg/L. El segundo grupo, integrado por los niveles de la variable $\text{Fe}^{3+} = 2, 5, 10$ y 15 mg/L, lo compone el intervalo de mayor media de Y_{COD} .

Entre los niveles de la variable [Fuente de Radiación] estudiados (Tabla 5.8), se evidencia claramente la agrupación de los resultados en dos grupos homogéneos correspondientes a cada nivel. Mientras que las medias de los resultados para los dos

niveles de la variable [pH] conforman un solo grupo homogéneo en el cual no existe diferencia estadísticamente significativa.

Tabla 5.8. Contraste Múltiple de Rangos para $Y_{\text{COD}} 90 \text{ min.}$

Niveles	Recuento	Media LSD	Sigma LSD	Grupos homogéneos
Fe³⁺ (mg/L)				
1	4	15.4	0.9	X
2	4	16.4	0.9	X X
10	4	16.8	0.9	X X
15	4	17.8	0.9	X X
5	4	19.3	0.9	X
Fuente de Radiación				
Luz Ambiente	10	13.0	0.5	X
Artificial	10	18.5	0.5	X
pH				
7	10	15.6	0.5	X
4	10	15.9	0.5	X

La Figura 5.10 muestra el comportamiento de las medias atribuidas a cada nivel de variable sobre el factor respuesta. Con respecto a la variable concentración de hierro [Fe³⁺], el efecto de la concentración Fe³⁺ = 5 mg/L muestra un valor promedio normalizado del factor respuesta de 19.3 en un intervalo de confianza del 95% para la “media” de [16.7; 21.9], superior al resto de las condiciones estudiadas. Se observa la influencia de la variable [Fuente de Radiación] en los tratamientos, determinándose valores de la “media” del factor respuesta por mínimos cuadrados de 20.3 [18.7; 21.9] y 13.9 [12.3; 15.6] para la condición de radiación artificial y luz ambiente, respectivamente. La variable [pH] como ha sido comentado anteriormente no muestra diferencia significativas de la “media” del factor respuesta entre los niveles estudiados, reportando un valor en ambas condiciones en torno a 17.0 [14.9; 19.3].

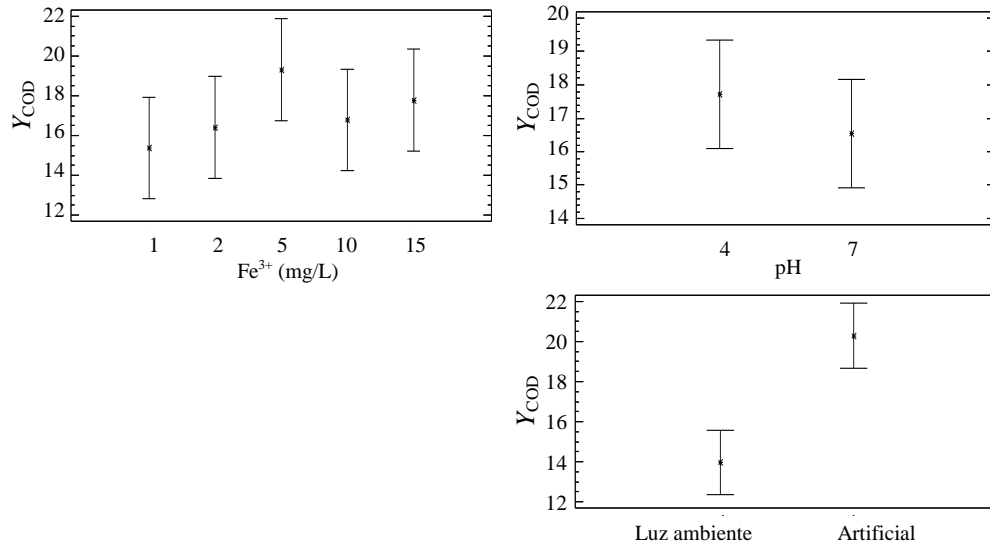


Figura 5.10. Gráficos de Medias e intervalos de incertidumbre de variables en el análisis multifactorial de la varianza.

En la Figura 5.11, se muestra la interacción entre variables con efecto significativo sobre el factor respuesta determinado en el análisis de varianza multivariado (Tabla 5.7). Como se puede observar, la interacción $[Fe^{3+}][Fuente\ de\ Radiación]$ presenta un comportamiento positivo hasta un valor de concentración de $Fe^{3+} = 5\ mg/L$, a partir del cual, otros factores físico-químicos como el pH, la absorción de luz y la homogeneidad en el seno del reactor empiezan a tener influencia negativa en la eficiencia de producción de ROS. Este efecto es más acusado en las condiciones en que se utiliza radiación artificial.

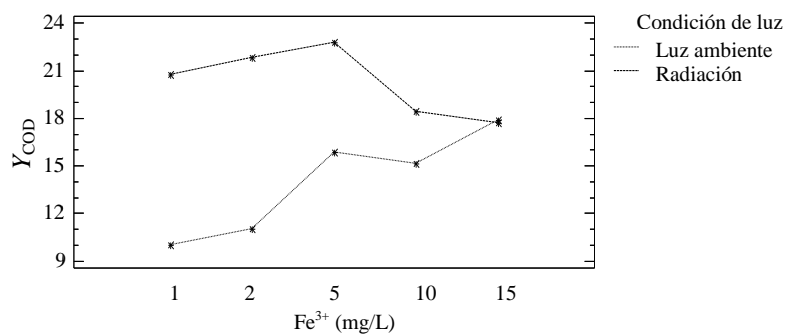


Figura 5.11. Diagrama de efectos de interacciones entre variables significativas en el análisis multifactorial de la varianza.

5.4.1.4. Evolución de la producción de ROS en procesos pseudo-Fenton.

Los resultados que se presentan en la Tabla 5.6, indican que en la mayoría de los ensayos, para iguales condiciones iniciales, los tratamientos asistidos con radiación UV-vis artificial alcanzan valores de degradación de cloroformo más altos que los realizados en condición de luz ambiente en el interior del laboratorio y por tanto en la generación de ROS (Y_{COD} máximo para un tiempo de 90 min: 24% a pH 4 y 21% a pH 7). Como la fuente de radiación es la variable más influyente en el proceso objeto de estudio, se realiza un análisis más exhaustivo de los experimentos asistidos con radiación artificial UV-vis en cámara solar ATLAS SUNTEST CPS+. En las Figuras 5.12 y 5.13, se muestran los resultados de la evolución de la degradación de cloroformo en el tiempo ($t_{\text{max}} = 240$ min) para las dos condiciones de pH estudiadas.

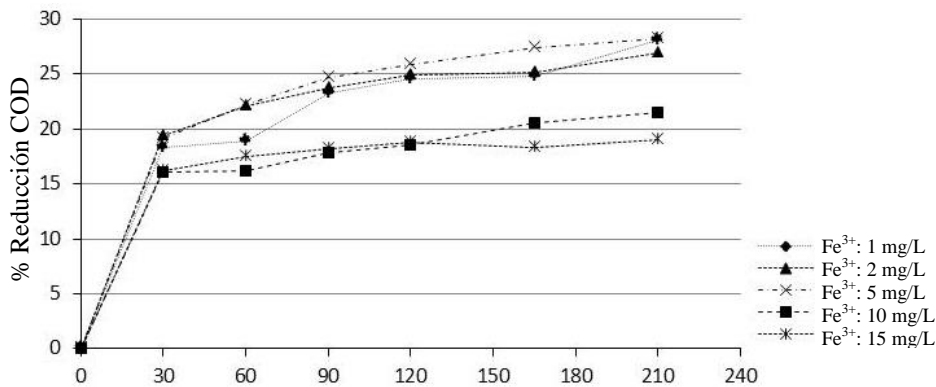


Figura 5.12. Degradación de cloroformo en los procesos pseudo-Fenton asistidos con radiación artificial; pH 4; Fe^{3+} : 1, 2, 5, 10 y 15 mg/L ($\text{COD}_0 = 800$ mg/L).

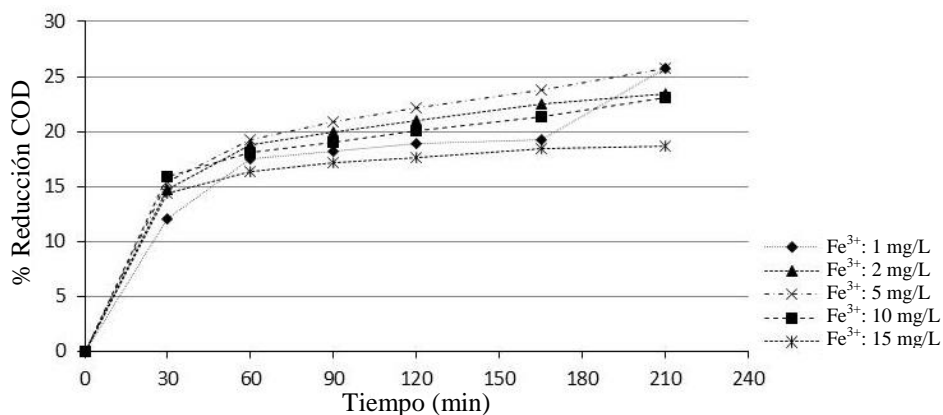


Figura 5.13. Degradación de cloroformo en los proceso pseudo-Fenton asistidos con radiación artificial; pH 7; Fe^{3+} : 1, 2, 5, 10 y 15 mg/L ($\text{COD}_0 = 800$ mg/L).

Según Watts et al. (1999), la reacción que da comienzo a la degradación de cloroformo tiene lugar por la acción de radicales reductores, entre los que se incluye el anión superóxido ($O_2^{\bullet -}$), hidropéroxido (HO_2^{\bullet}), o ambos sobre enlaces C-Cl. Tras esta acción de radicales reductores, la degradación del cloroformo ocurre por un mecanismo reductivo por el que se produce una desaholgenación/hidrogenación. Cuando la molécula de cloroformo es hidrogenada, los radicales hidroxilos pueden degradarla hasta obtener CO_2 y H_2O . Siendo esta la causa de la presencia de ambos radicales en la degradación completa de cloroformo en el proceso Fenton (Smith et al., 2006).

A pH 4 se favorece la generación de especies reductoras, como el anión superóxido (Ecuación 5.31) (Smith et al., 2006) y por lo tanto, los resultados de degradación de cloroformo son superiores a esta condición (Figura 5.12) de pH. El superóxido al ser un ácido débil con un pK_a de 4.8 y a pesar de su relativa baja constante de velocidad con el cloroformo ($3800 M^{-1}s^{-1}$), puede tener un efecto significativo debido a su alta concentración en sistemas modificados de Fenton y por tanto una de las ROS responsables en gran medida de la degradación del cloroformo (Watts y Stanton, 1999).



La generación del radical hidropéroxido en los procesos pseudo-Fenton, a las condiciones estudiadas, en un principio no se ve favorecido ($pK_a = 11.7$). El hidropéroxido además de reaccionar como nucleófilo, se recombina con un protón para formar peróxido de hidrógeno, lo que limita su reactividad en los sistemas Fenton. En estas condiciones el H_2O_2 actúa como “scavenger” de estas ROS disminuyendo así su producción total.

En las Figuras 5.12 y 5.13 se observa como durante los primeros 30 min de reacción, independientemente del pH de trabajo, se produce más del 50% del total de rendimiento de degradación de cloroformo. Por otro lado, dosis de hierro por encima de 5 mg/L no consiguen mejorar la eficiencia en el uso del H_2O_2 en ninguno de los tratamientos. Mientras que, el empleo de una baja concentración de catalizador ($Fe^{3+} < 5$ mg/L) puede limitar toda la cinética del proceso, ya que sólo una fracción del H_2O_2 presente puede generar radicales $^{\bullet}OH$ a partir de la reacción, dando lugar a la generación de especies

menos reactivas y actuando como scavenger de ROS, produciendo un efecto inhibitorio (Ghaly et al., 2001) y por tanto menor rendimiento de degradación de cloroformo.

El análisis de la concentración del peróxido de hidrógeno durante el tratamiento pseudo-Fenton (Figuras 5.14 y 5.15), muestra que en 30 min de reacción, en el cual tiene lugar una mayor degradación de cloroformo y por tanto una mayor producción de ROS, el proceso se desarrolla con un consumo muy bajo de oxidante. Por otra parte, altas concentraciones de catalizador ($\text{Fe}^{3+} > 5 \text{ mg/L}$) produce la descomposición total de H_2O_2 a los 160 min de tratamiento, a partir de este momento ya no existe H_2O_2 disponible, la reacción para estas condiciones se detiene y por tanto no se aumenta el rendimiento de degradación de cloroformo.

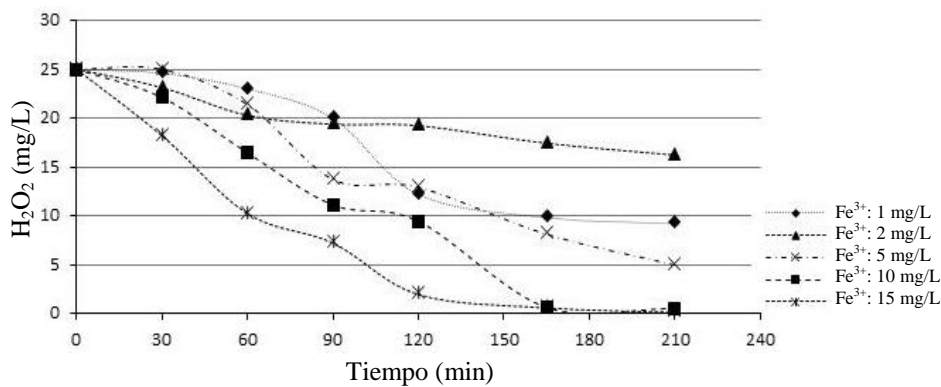


Figura 5.14. Consumo de peróxido de hidrógeno en los procesos pseudo-Fenton asistidos con radiación artificial; pH 4; Fe^{3+} : 1, 2, 5, 10 y 15 mg/L ($\text{COD}_0 = 800 \text{ mgC/L}$).

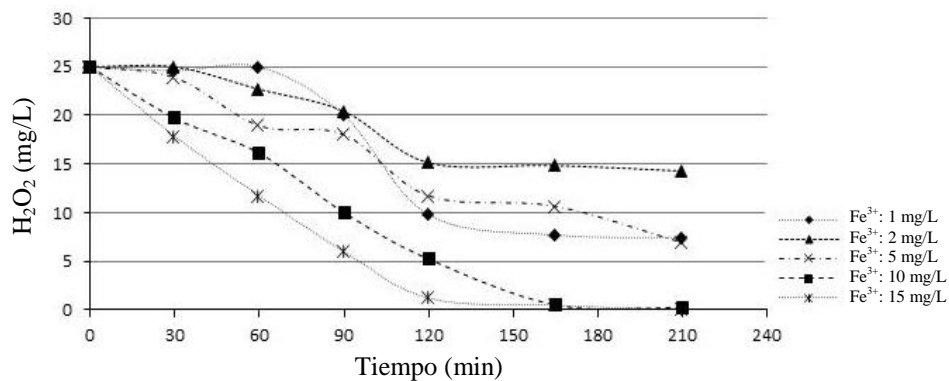


Figura 5.15. Consumo de peróxido de hidrógeno en los procesos pseudo-Fenton asistidos con radiación artificial; pH 7; Fe^{3+} : 1, 2, 5, 10 y 15 mg/L ($\text{COD}_0 = 800 \text{ mg/L}$).

Para concentraciones de $\text{Fe}^{3+} = 10\text{--}15 \text{ mg/L}$, el efecto de la acción fotocatalítica de los iones ferricos es más rápido, y por tanto hay más Fe^{2+} disponible para reaccionar con H_2O_2 y producir radicales hidroxilo lo que hace que se acelere el proceso y se puedan obtener rendimientos más altos de degradación. Sin embargo, en estas condiciones de operación una gran parte de los radicales hidroxilo presentes en el medio de reacción son consumidos por otras reacciones improductivas, de ahí que se consuma todo el peróxido de hidrógeno y no se alcancen mayores rendimientos en la degradación de cloroformo que los obtenidos con concentraciones más bajas de catalizador ($\text{Fe}^{3+} = 5 \text{ mg/L}$) (Figuras 5.14 y 5.15).

En la Figura 5.16 se muestra la variación de la concentración de hierro total disuelto durante los tratamientos pseudo-Fenton. Como se puede observar, tanto a pH 4 como a pH 7 la concentración de hierro disuelto al inicio de la reacción es menor que el 10% de la concentración total del catalizador empleada en cada ensayo. Sin embargo, al finalizar los tratamientos se observa un incremento considerable en la concentración de hierro disuelto. Lo que se debe, en un principio a una disminución del pH en el medio de reacción conforme avanza el tratamiento, producto de la generación de compuestos orgánicos intermedios, que favorece la disolución del catalizador. Como la muestra no está tamponada por carbonatos y bicarbonatos, se supone que todas las ROS generadas intervienen en el proceso fotocatalítico ya que no se producen capturas de estas especies por sales inorgánicas (HCO_3^- , CO_3^{2-}) que pudieran estar presentes en el medio.

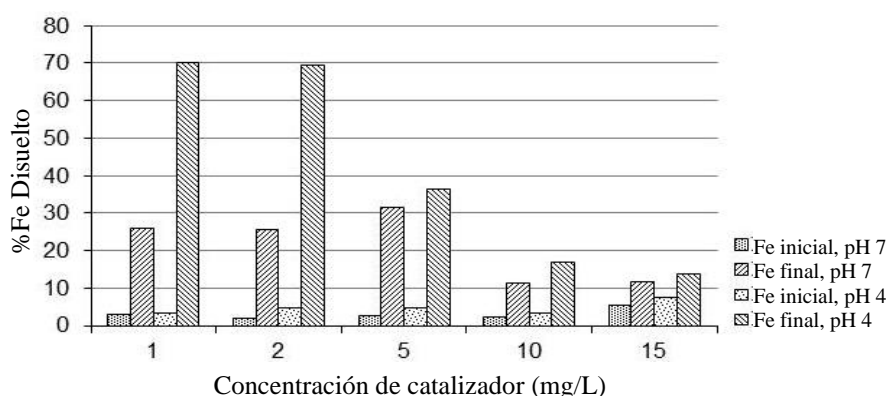


Figura 5.16. Comportamiento de la concentración de catalizador en los procesos pseudo-Fenton asistidos con radiación artificial.

5.4.1.5. Elección de las condiciones de operación de los procesos pseudo-Fenton considerando la mayor generación de ROS.

De acuerdo a los resultados obtenidos, el máximo rendimiento de degradación de cloroformo y por tanto de mayor generación de ROS en las condiciones de operación estudiadas, se produce cuando se utiliza una concentración de catalizador Fe^{3+} de 5 mg/L con una dosis inicial de 25 mg/L de H_2O_2 y presencia de radiación UV-vis. Según estas dosis de reactivo Fenton, una relación en peso $[\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2] = 1/5$ proporciona una mezcla adecuada de agentes oxidantes y reductores en el medio de reacción para el tratamiento de aguas contaminadas mediante este tipo proceso de oxidación avanzada.

A partir de la relación $[\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2]$ determinada en este estudio se puede establecer una dosis adecuada de reactivo Fenton a aplicar en función de la composición y concentración de la carga orgánica inicial en la matriz del efluente a tratar. Esta relación de reactivos Fenton ha sido empleada y determinada como cercana a la óptima en diversos trabajos de investigación en los que se evalúa la efectividad de estos procesos sobre el tratamiento de distintos vertidos (Martins et al., 2005; Cañizares et al., 2007) e incluso en procesos de desinfección de aguas (Rodríguez-Chueca et al., 2012).

Considerando la evolución en el tiempo de la degradación de cloroformo y por tanto la mayor generación de ROS en medio de reacción en los procesos pseudo-Fenton, se propone un tiempo de 30 min para el tratamiento de los vertidos citrícolas mediante estos procesos. Condiciones similares de tiempo de tratamiento han sido propuestas por Rizzo et al. (2008) para tratar aguas residuales de la extracción del aceite de oliva mediante un proceso pseudo-Fenton asistido con radiación artificial.

Los resultados obtenidos de generación de ROS en procesos pseudo-Fenton, teniendo en cuenta el rango de pH considerado en este estudio, evidencian la versatilidad de estos procesos para el tratamiento de aguas residuales citrícolas a diferentes condiciones de operación. Como los vertidos citrícolas presenta habitualmente valores de pH ácidos, condiciones en las que se obtienen mejores resultados de degradación de cloroformo y por tanto de producción de ROS, se selecciona como pH de trabajo para los procesos pseudo-Fenton aplicados al tratamiento de vertidos citrícolas, el pH natural de las muestras.

5.4.2. Tratamiento pseudo-Fenton de vertidos citrícolas.

5.4.2.1. Identificación de la influencia de la concentración de materia orgánica, hierro y H₂O₂ en el proceso pseudo-Fenton.

En la Tabla 5.9 se refleja la matriz de diseño de experimentos obtenida mediante el programa informático Statgraphics plus® 5.1 que es utilizada para identificar la influencia de las variables seleccionadas en este estudio. Además en esta tabla también se incluyen los resultados del factor respuesta Y_{COD} , definido en el apartado 5.3.6 del presente capítulo, obtenido en cada uno de los ensayos.

Tabla 5.9 Matriz de diseño y resultados del tratamiento pseudo-Fenton en muestras sintéticas de aguas residuales citrícolas.

Experimento	Fe ³⁺ (mg/L)	H ₂ O ₂ (mg/L)	DQO _{inicial} (mg/L)	Y_{COD}
1	850	2550	1000	45.5
2	510	2550	6000	21.7
3	510	425	10000	8.5
4	850	4250	1000	44.6
5	85	4250	6000	11.7
6	510	425	6000	12.9
7	850	4250	6000	23.7
8	85	425	1000	15.9
9	510	425	1000	19.8
10	85	2550	10000	1.0
11	85	425	6000	1.1
12	85	2550	1000	94.1
13	850	4250	10000	17.8
14	85	425	10000	1.7
15	510	4250	1000	60.9
16	85	2550	6000	6.1
17	850	425	10000	10.1
18	510	2550	1000	59.3
19	510	4250	10000	15.9
20	850	425	1000	13.9
21	85	4250	10000	7.2
22	850	2550	6000	16.2
23	850	425	6000	13.8
24	510	2550	10000	11.0
25	850	2550	10000	13.3
26	510	4250	6000	33.8
27	85	4250	1000	94.0

En la Figura 5.17 se representan directamente los efectos de cada variable sobre el factor respuesta. Como se puede observar las variables concentración de hierro $[\text{Fe}^{3+}]$ y concentración de materia orgánica inicial $[\text{DQO}_{\text{inicial}}]$ tienen una influencia negativa sobre el factor respuesta, ya que la pendiente de la recta que las describe es negativa, y la variable concentración de peróxido de hidrógeno $[\text{H}_2\text{O}_2]$ tiene influencia positiva. Al aumentar la concentración peróxido de hidrógeno, se consiguen rendimientos de degradación mayor; mientras que un aumento de la concentración de hierro y de la materia orgánica inicial en la muestra suponen una disminución en el porcentaje de degradación alcanzado en los tratamientos, expresado como Y_{COD} . De las variables estudiadas, la concentración de H_2O_2 y $[\text{DQO}_{\text{inicial}}]$ son las más influyentes sobre el factor respuesta, teniendo en cuenta el grado de la pendiente de la recta obtenida para cada variable.

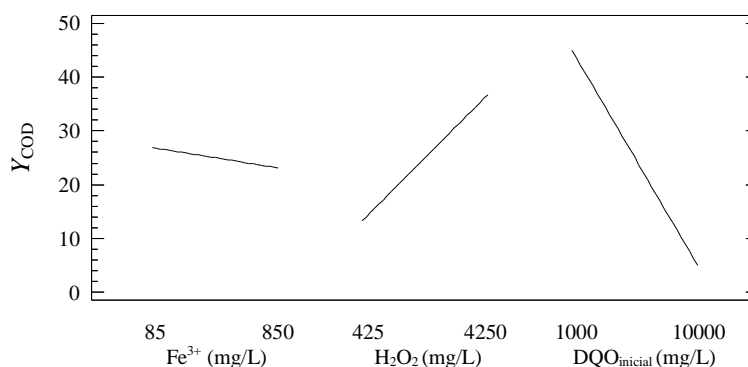


Figura 5.17. Influencia de las variables seleccionadas en el proceso pseudo-Fenton para el tratamiento de vertidos citrícolas.

Tal y como se muestra en la Figura 5.18, las interacciones entre variables que resultan significativas en las condiciones de trabajo seleccionadas son: $[\text{Fe}^{3+}][\text{DQO}_{\text{inicial}}]$ y $[\text{H}_2\text{O}_2][\text{DQO}_{\text{inicial}}]$. Los resultados evidencian que un aumento en la concentración de Fe^{3+} tiene un efecto positivo en el factor respuesta para valores elevados de $\text{DQO}_{\text{inicial}}$, mientras que, su incremento ejerce una influencia negativa con similar intensidad en el factor respuesta para bajos valores de $\text{DQO}_{\text{inicial}}$. Por otra parte, un aumento de la concentración de H_2O_2 , presenta un efecto positivo marcado en el factor respuesta para bajas concentraciones de $\text{DQO}_{\text{inicial}}$ y para el rango alto de $\text{DQO}_{\text{inicial}}$ tiene un escaso efecto en el aumento del factor respuesta para las condiciones estudiadas.

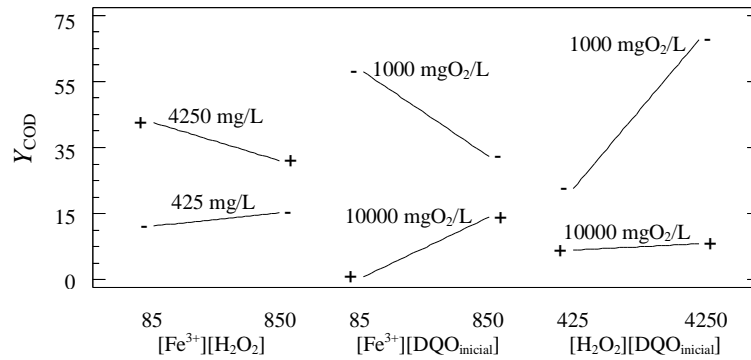


Figura 5.18. Representación gráfica de las interacciones entre variables en el proceso pseudo-Fenton para el tratamiento de vertidos citrícolas.

La Figura 5.19, muestra el diagrama de Pareto obtenido después de haber excluido los efectos insignificantes teniendo en cuenta la magnitud del intervalo de confianza estudiado. Los efectos que se extienden más allá de la línea de referencia son significativos con un nivel de probabilidad predeterminado de $\alpha = 0.05$. Por tanto, el diagrama refleja que el efecto de cuatro variables e interacciones tienen una influencia significativa sobre el factor respuesta relativo al rendimiento de reducción de COD (Y_{COD}): la concentración inicial de materia orgánica, la concentración de H_2O_2 y las interacciones de segundo orden $[Fe^{3+}][DQO]$ y $[H_2O_2][DQO]$.

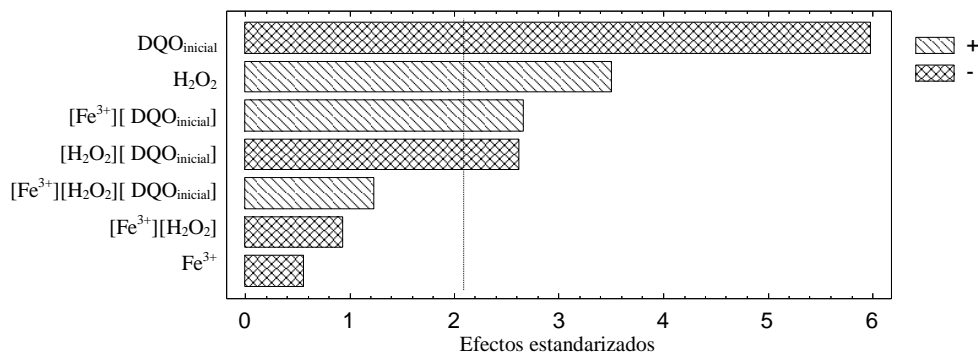


Figura 5.19. Diagrama de Pareto de los efectos estandarizado sobre el factor respuesta en el proceso pseudo-Fenton para el tratamiento de vertidos citrícolas.

Los gráficos de contornos construidos a partir del polinomio de respuesta se muestran en las Figuras 5.20, 5.21 y 5.22. En estas figuras se representa el factor respuesta Y_{COD} en función de las variables $[DQO_{inicial}]$, $[H_2O_2]$ y $[Fe^{3+}]$. El área ensayada experimentalmente se especifica por los niveles de las variables, dentro de esta área la

validez del modelo se garantiza con un nivel de confianza de 95%, mientras que fuera de ella el modelo debe ser considerado con precaución.

En el gráfico de contorno para Y_{COD} que se muestra en la Figura 5.20, considerando el nivel bajo del rango seleccionado para la variable concentración de materia orgánica inicial ($\text{DQO}_{\text{inicial}} = 1000 \text{ mgO}_2/\text{L}$ (Tabla 5.3)), es posible apreciar que las condiciones de operación para alcanzar el valor máximo deseado en el factor respuesta se encuentran dentro de la región del diseño experimental. Es decir, el modelo obtenido de superficie de respuesta delimitado por el rango de experimentación relativo a cada una de las variables consideradas resulta apropiado para obtener una respuesta próxima al 100% de reducción de materia orgánica (%COD).

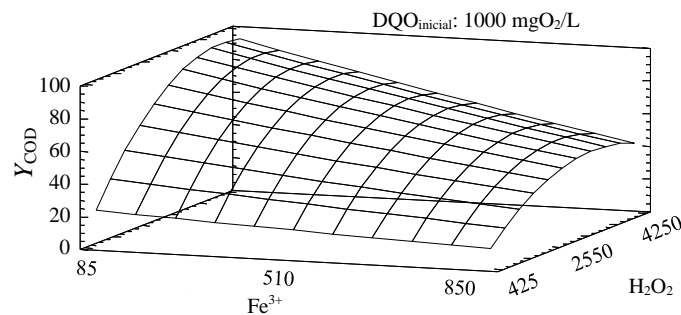


Figura 5.20. Gráfico de contorno del factor respuesta en el proceso pseudo-Fenton para vertidos citrícolos con $\text{DQO}_{\text{inicial}}$ de $1000 \text{ mgO}_2/\text{L}$.

Las Figuras 5.21 y 5.22, muestran las gráficas de contorno para Y_{COD} en las condiciones iniciales en que se considera la variable $[\text{DQO}_{\text{inicial}}]$ en el nivel medio y alto del rango de estudio seleccionado ($\text{DQO}_{\text{inicial}} = 6000\text{--}10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$ (Tabla 5.3)). Como se observa, la variable $[\text{H}_2\text{O}_2]$ es la que más afecta la extensión del factor respuesta, debido a que tiende a buscar el máximo fuera de la región de contorno. En el rango de concentración de H_2O_2 empleado en los ensayos ($425\text{--}4250 \text{ mg/L}$ (Tabla 5.3)), se determina un valor óptimo para la concentración de Fe^{3+} en el cual el factor respuesta alcanza un valor máximo. Se observa cierta tendencia a decaer el rendimiento de eliminación de COD en el sentido del nivel alto de la variable $[\text{Fe}^{3+}]$, efecto que resulta más apreciable en las muestras con mayor concentración de materia orgánica.

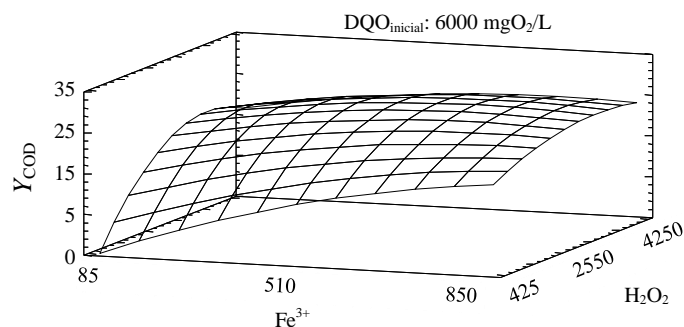


Figura 5.21. Gráfico de contorno del factor respuesta en el proceso pseudo-Fenton para vertidos citrícolas con DQO_{inicial} de $6000 \text{ mgO}_2/\text{L}$.

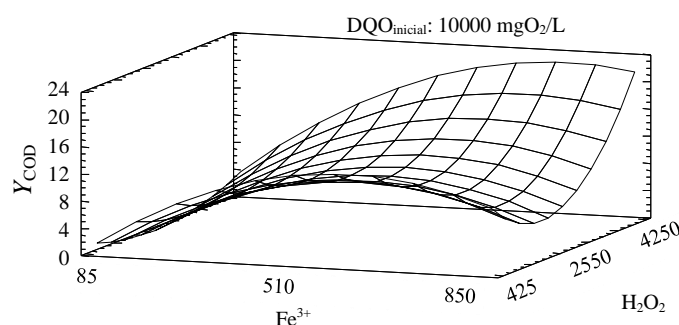


Figura 5.22. Gráfico de contorno del factor respuesta en el proceso pseudo-Fenton para vertidos citrícolas con DQO_{inicial} de $10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$.

El valor máximo de la variable $[\text{H}_2\text{O}_2]$ necesario para alcanzar valores cercanos al 100% de reducción de materia orgánica (%COD) en muestras con $DQO_{\text{inicial}} = 6000\text{--}10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$ se encuentra fuera de la región del diseño experimental (Figuras 5.21 y 5.22). Si bien es cierto que esta región debe ser considerada con precaución, los resultados muestran la tendencia a un aumento en el factor respuesta con el empleo de concentraciones de H_2O_2 mayores que las consideradas en el estudio, que es posible alcanzar a partir de un aumento del por ciento estequiométrico del H_2O_2 con respecto a la concentración de materia orgánica (Ecuación 5.29), y valores en el rango intermedio de concentración de Fe^{3+} empleada en los ensayos.

5.4.2.2. Optimización del reactivo Fenton sobre el rendimiento de degradación de la materia orgánica.

Teniendo en cuenta las predicciones del modelo estadístico representado en los gráficos de contorno (Figuras 5.20, 5.21 y 5.22) y que la variable concentración de materia orgánica inicial, así como su interacción con las variables referidas a la concentración

del reactivo Fenton (hierro y H_2O_2) son las que más influyen en la eficiencia del tratamiento de los vertidos citrícolas mediante el proceso pseudo-Fenton asistidos con radiación artificial, considerando el rendimiento en base a la reducción de la concentración de la materia orgánica, se decide ampliar el estudio mediante la realización de una serie de experimentos que permiten optimizar las condiciones de operación para los diferentes valores de $\text{DQO}_{\text{inicial}}$ presente en las muestras sintéticas objeto de estudio.

En la Tabla 5.10 se muestran las condiciones de operación seleccionadas para llevar a cabo el estudio de optimización del tratamiento de los vertidos citrícolas mediante procesos pseudo-Fenton. La dosis de reactivos Fenton utilizadas en los ensayos corresponden con valores medios de concentración de catalizador y oxidante seleccionados en la región óptima observada para cada condición inicial. La metodología utilizada para la selección de las condiciones de operación sigue la técnica de gradiente o búsqueda directa por el método de Box y Wilson mediante el programa estadístico Statgraphics plus[®] 5.1. Además, se tiene en cuenta la búsqueda de las condiciones de operación que involucran la menor cantidad de reactivos en el sistema de reacción, así como el uso del proceso pseudo-Fenton como etapa de pretratamiento de los vertidos citrícolas. Los ensayos se llevan a cabo siguiendo el procedimiento general de trabajo descrito en el apartado 5.3.7 del presente capítulo.

Tabla 5.10. Condiciones de operación para el estudio de optimización del proceso pseudo-Fenton asistido con radiación artificial UV-vis.

Condiciones de operación			
Muestras	Muestras sintéticas de vertidos citrícolas	1000, 6000 y 10000 mgO_2/L	Apartado 5.3.1
Fe^{3+}	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Probus [®]	85–1275 $\text{mgFe}^{3+}/\text{L}$	Apartado 5.3.3
H_2O_2	30% (v/v), Panreac [®]	425–15938 $\text{mgH}_2\text{O}_2/\text{L}$	Apartado 5.3.3
pH	natural	~4.0	Apartado 4.2
Irradiación UV-vis	ATLAS SUNTEST CPS+	500 W/m^2	Apartado 5.3.4
Tiempo de reacción	30 min	-	-
Agitación	45 r.p.m.	-	Apartado 5.3.7
Temperatura	Cámara solar	< 35 °C	Apartado 5.3.7

Las Tablas 5.11, 5.12 y 5.13 muestran los experimentos llevados a cabo en el tratamiento de los vertidos citrícolas mediante el proceso pseudo-Fenton asistido con radiación artificial UV-vis a las diferentes condiciones de operación consideradas en el estudio. Además en estas tablas también se muestra el rendimiento de reducción de la concentración de materia orgánica, medido como COD, alcanzado al finalizar los tratamientos; así como la concentración de peróxido de hidrógeno residual, la concentración de hierro disuelto y el pH.

Tabla 5.11. Resultados del tratamiento pseudo-Fenton asistido con radiación artificial UV-vis. $DQO_{\text{inicial}} = 1000 \text{ mgO}_2/\text{L}$.

Fe^{3+} (mg/L)	H_2O_2 (mg/L; %estequiométrico)	Salida de proceso			
		Y (%COD)	H_2O_2 residual (mg/L)	pH	Fe disuelto (%)
85	-	0	-	2.5	-
	425; 20%	15.9	-	2.5	73.9
	1063; 50%	19.3	-	2.3	83.7
	1594; 75%	41.0	-	2.5	61.6
	2125; 100%	70.6	-	2.2	91.1
	2550; 120%	94.1	-	2.5	89.3
	4250; 200%	94.0	-	2.5	84.4
510	-	0	-	2.2	-
	425; 20%	19.8	-	2.1	68.2
	2550; 120%	59.3	-	2.0	59.8
	4250; 200%	60.9	-	2.0	78.5
850	-	0	-	2.0	-
	425; 20%	13.9	-	1.9	71.6
	2550; 120%	45.5	-	1.7	55.5
	4250; 200%	44.6	-	1.9	81.6

Tabla 5.12. Resultados del tratamiento pseudo-Fenton asistido con radiación artificial UV-vis. $DQO_{inicial} = 6000 \text{ mgO}_2/\text{L}$.

Fe^{3+} (mg/L)	H_2O_2 (mg/L; %estequiométrico)	Salida de proceso			
		Y (%COD)	H_2O_2 residual (mg/L)	pH	Fe disuelto (%)
85	-	0	-	2.5	-
	425; 4%	1.1	-	2.9	81.0
	2550; 20%	6.1	-	2.4	76.3
	4250; 33%	11.7	-	2.2	70.6
	6375; 50%	12.0	>100	2.2	87.4
	9563; 75%	12.1	>900	2.1	73.4
510	-	0	-	1.9	-
	425; 4%	12.8	-	2.1	78.8
	2550; 20%	21.7	-	2.1	78.8
	4250; 33%	33.8	-	1.9	56.0
	6375; 50%	41.2	-	1.8	75.8
	9563; 75%	61.9	-	1.7	73.1
	10625; 83%	64.6	-	1.6	63.3
15938; 125%	78.5	-	1.5	63.5	
850	-	-	-	1.8	-
	425; 4%	13.8	-	1.9	68.4
	2550; 20%	16.2	-	1.7	69.2
	4250; 33%	23.7	-	1.8	78.6
	6375; 50%	34.5	-	1.7	63.2
	9563; 75%	42.2	-	1.6	73.1
1275	6375; 50%	36.4	-	1.6	65.9
	9563; 75%	40.1	-	1.5	75.6

Tabla 5.13. Resultados del tratamiento pseudo-Fenton asistido con radiación artificial UV-vis. $DQO_{inicial} = 10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$.

Fe^{3+} (mg/L)	H_2O_2 (mg/L; %estequiométrico)	Salida de proceso			
		Y (%COD)	H_2O_2 residual (mg/L)	pH	Fe disuelto (%)
85	-	0	-	2.5	-
	425; 2%	1.7	-	2.9	71.8
	2550; 12%	1.0	-	2.7	77.2
	4250; 20%	7.2	-	2.4	72.6
	10625; 50%	14.6	>100	2.3	69.0
	15938; 75%	20.2	>900	2.7	60.3

Tabla 5.13. Resultados del tratamiento pseudo-Fenton asistido con radiación artificial UV-vis. $DQO_{\text{inicial}} = 10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$ (continuación).

Fe^{3+} (mg/L)	H_2O_2 (mg/L; %estequiométrico)	Salida de proceso			
		Y (%COD)	H_2O_2 residual (mg/L)	pH	Fe disuelto (%)
510	-	0	-	1.8	-
	425; 2%	8.5	-	2.2	56.2
	2550; 12%	11.0	-	2.1	89.3
	4250; 20%	15.9	-	1.9	52.5
	6375; 30%	21.1	-	1.9	58.8
	9563; 45%	39.8	-	1.8	60.2
	10625; 50%	44.7	-	1.7	63.4
	15938; 75%	60.9	-	1.6	73.6
850	-	0	-	1.7	-
	425; 2%	10.1	-	1.9	60.9
	2550; 12%	13.3	-	1.8	74.6
	4250; 20%	17.8	-	1.9	69.3
	10625; 50%	30.8	-	1.6	80.2
	15938; 75%	51.5	-	1.6	75.2
1275	10625; 50%	31.0	-	1.6	79.3
	15938; 75%	50.2	-	1.6	75.4

Como se puede observar, en el tratamiento de muestras sintéticas de aguas residuales citrícolas con una concentración inicial de materia orgánica de $1000 \text{ mgO}_2/\text{L}$ (medida como DQO) el rendimiento de eliminación de materia orgánica mejora al aumentar la dosis de H_2O_2 , hasta un determinado punto en el cual el incremento del peróxido de hidrógeno deja de producir un efecto positivo y la reducción de COD permanece prácticamente constante, en un valor próximo a 94% [Fe^{3+} : 85 mg/L], 60% [Fe^{3+} : 510 mg/L] y 45% [Fe^{3+} : 850 mg/L]. La dosis de peróxido de hidrógeno en este punto, que se puede considera como dosis óptima, para las tres dosis de catalizador estudiadas se corresponde con una relación inicial en peso [$\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}$] = 2.55 y representa el 120% del valor estequiométrico de H_2O_2 . El uso de H_2O_2 en altas concentraciones provoca su reacción con los radicales hidroxilo formados, disminuyendo la concentración de radicales disponibles en el medio de reacción e influyendo en la eficiencia del proceso pseudo-Fenton (Maezono et al., 2011).

Si el objetivo del proceso pseudo-Fenton es el pretratamiento de estos vertidos se podrían utilizar dosis más bajas de H_2O_2 . Por ejemplo, si se emplean dosis de H_2O_2 cercanas al 100% del valor estequiométrico y una concentración de Fe^{3+} de 85 mg/L se

pueden alcanzar rendimientos de reducción en torno al 70 %COD. En este intervalo de estudio, como bien se estima por el método estadístico aplicado es posible alcanzar estos rendimientos de degradación de materia orgánica.

En el tratamiento de muestras con alta concentración de materia orgánica ($DQO_{\text{inicial}} = 6000\text{--}10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$), se observa que el rango de dosis de peróxido estudiado está por debajo de los valores requeridos para alcanzar altos niveles de degradación de la materia orgánica. El tratamiento de ambas muestras evidencia una evolución de la reducción de COD muy similar en el rango de concentración de catalizador considerada en el estudio. Los mejores resultados se obtienen para las condiciones de operación que involucran la mayor concentración de H_2O_2 (dosis de H_2O_2 superiores al 75% del valor estequiométrico) y una concentración de Fe^{3+} de 510 mg/L, en las que se alcanzan reducciones de COD superiores al 60%.

En base a los resultados obtenidos se realizaron tratamientos incrementando la dosis de H_2O_2 hasta el 125% del valor estequiométrico (valor cercano al óptimo para muestras con baja concentración de materia orgánica) sobre muestras con DQO_{inicial} de 6000 mgO_2/L , moviéndose en sentido de la vecindad del óptimo siguiendo la trayectoria de la máxima pendiente según el método estadístico aplicado ($[\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}] = 1.771\text{--}2.656$). En estos ensayos el rendimiento de reducción de materia orgánica alcanza valores cercanos al 79 %COD (Tabla 5.12), lo que representa un incremento del 16.6% respecto al alcanzado para la dosis de H_2O_2 correspondiente al 75% de valor estequiométrico y un aumento del 40% de consumo de H_2O_2 .

Es interesante indicar que el rendimiento de reducción de materia orgánica alcanzado mediante proceso pseudo-Fenton no tiene por qué ser máximo, sino suficiente para que el vertido citrícola pueda ser tratado mediante un tratamiento posterior, si el objetivo es su aplicación como etapa previa a otro sistema de depuración. Los resultados obtenidos para una dosis de H_2O_2 correspondiente al 75% de valor estequiométrico son prometedores para el pretratamiento de estos vertidos teniendo en cuenta los niveles de reducción de COD que se alcanzan mediante estos procesos. En una aproximación a la realidad práctica, el punto máximo de degradación a alcanzar se determinará en función del objetivo de la aplicación del tratamiento y los costes asociados.

Al igual que con el peróxido de hidrógeno, existe una concentración óptima de hierro que debe ser determinada con el fin de obtener la máxima eficacia con el menor consumo posible de reactivos. La cantidad de catalizador es una variable que influye principalmente en la cinética del proceso. Además, la cantidad de hierro empleada también afecta al volumen de lodos finales generados.

Los resultados de los tratamientos pseudo-Fenton aplicados a muestras con DQO_{inicial} de 1000 mgO_2/L , evidencian que un aumento de la dosis de hierro por encima de 85 mg/L resulta ineficaz debido a la activación de reacciones secundarias no deseadas producidas por un exceso de Fe^{3+} (Ecuaciones 5.21, 5.25, 5.26) (Walling, 1975; Gerjnak et al., 2006). El rendimiento máximo de reducción de materia orgánica alcanzado para las condiciones de operación estudiadas es de 94% COD, para una relación $[\text{Fe}^{3+}/DQO] = 0.085$ y una dosis de peróxido de hidrógeno en el intervalo de 2550–4250 mg/L . Teniendo en cuenta estos resultados, la relación $[\text{Fe}^{3+}/DQO] = 0.085$ puede ser tomada como referencia para la aplicación de este proceso en el tratamiento de vertidos citrícolas que presentan bajas concentraciones de materia orgánica.

En el tratamiento de muestras con alta concentración de materia orgánica ($DQO_{\text{inicial}} = 6000\text{--}10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$) el valor máximo de reducción de COD se alcanza para una relación $[\text{Fe}^{3+}/DQO] = 0.085$ y $[\text{Fe}^{3+}/DQO] = 0.051$ respectivamente, que se corresponde con una concentración inicial de 510 mg/L de Fe^{3+} . El uso de una dosis baja de Fe^{3+} evidencia un desarrollo más lento del tratamiento, así como la aparición de reacciones improductivas como consecuencia de un exceso de oxidante con respecto al catalizador. Mientras que, una concentración excesiva de hierro puede reaccionar con los radicales hidroxilo (Ecuación 5.23), induciendo así la baja reactividad de la reacción entre los radicales y el contaminante a oxidar (Lucas y Peres, 2006; Fan et al., 2009; Ay y Kargi, 2010).

Teniendo en cuenta los resultados alcanzados se puede considerar una concentración inicial de catalizador de 510 mg/L de Fe^{3+} , como la más adecuada para el tratamiento de vertidos citrícolas con DQO_{inicial} en el intervalo de 6000–10000 mgO_2/L mediante proceso pseudo-Fenton asistido con radiación UV-vis. Concentraciones mínimas de 600 mg/L de hierro han sido utilizadas en la oxidación de efluentes con valores de DQO

próximos a 3000 mg/L provenientes de alpechines (Rizzo et al., 2008), valores muy cercanos a los utilizados por Cañizares et al. (2007) para el mismo tipo de efluentes o por Martins et al. (2005) para aguas de los procesos de producción de herbicidas.

Para finalizar, el análisis de la evolución de la concentración de peróxido de hidrógeno residual, concentración de hierro disuelto y el pH en los tratamientos muestran:

- Para los ensayos realizados con muestras sintéticas de baja concentración de materia orgánica ($DQO_{\text{inicial}} = 1000 \text{ mgO}_2/\text{L}$), se observa que tras 30 min de reacción se agota totalmente el H_2O_2 para los tres valores de concentración de catalizador estudiados. Por lo tanto, después de este tiempo se puede dar por terminada la reacción para estas condiciones, ya que todo el peróxido se ha consumido.
- En los experimentos con alta concentración de materia orgánicas ($DQO = 6000\text{--}10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$) y concentraciones de $\text{Fe}^{3+} = 510\text{--}850 \text{ mg/L}$, las reacciones de oxidación se detienen por agotarse la concentración de oxidante en el sistema. En el caso en que se emplean concentraciones de Fe^{3+} de 85 mg/L, se determinan concentraciones de peróxido residual en el rango de 100–1000 mg/L para relaciones $[\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}] > 1.063$, debido a un desarrollo más lento de la reacción al encontrarse en déficit la concentración de catalizador en el medio de reacción. Cabe esperar, por la naturaleza del sistema pseudo-Fenton, que el peróxido llegaría a agotarse para mayores tiempos de reacción, alcanzándose en algunos casos mayores rendimientos de mineralización (Kavitha y Palanivelu, 2004).
- Se observa una reducción de la concentración inicial de hierro libre en disolución para todas las condiciones tras los primeros 30 min de reacción debido a la formación de una gran variedad de compuestos complejos entre los iones férricos y los diferentes tipos de ligandos orgánicos formados producto de la degradación de la materia orgánica (Fujii et al., 2008). Al finalizar el tratamiento, permanece en disolución aproximadamente un 77%, 69% y 70% para las concentraciones de hierro inicial (Fe^{3+}): 85, 510 y 850 mg/L respectivamente.
- El pH del medio de reacción muestra una disminución hasta valores ligeramente más ácidos que el pH de partida y más marcados con el aumento de la relación $[\text{Fe}^{3+}/\text{DQO}]$. Esto es debido previsiblemente a la formación de compuestos ácidos orgánicos en las etapas más avanzadas de la degradación de los contaminantes

orgánicos mediante el proceso pseudo-Fenton (acético, fórmico, pirúvico, málico, oxálico, etc.). En estas condiciones de operación disminuye el coeficiente de absorción de los complejos de hierro y el Fe^{3+} aparece como $\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6$ (Flynn, 1984), que es mucho menos efectivo en la absorción de luz y en la producción de $\cdot\text{OH}$ (Feng y Nansheng, 2000), lo que hace que en el proceso se desarrollen reacciones competitivas de consumo de radicales y por tanto un uso deficiente del peróxido de hidrógeno (Safarzadeh-Amiri et al., 1996; Neyens y Baeyens, 2003).

5.4.2.3. Tratamiento pseudo-Fenton asistido con radiación solar natural.

En la Tabla 5.14 se muestran las condiciones de operación seleccionadas para los procesos pseudo-Fenton asistidos con radiación solar natural aplicados al tratamiento de las muestras sintéticas de vertidos citrícolas objeto de estudio ($\text{DQO}_{\text{inicial}}$: 1000, 6000 y 10000 mgO_2/L). Los ensayos se realizan empleando la dosis de catalizador más favorable para los tres valores de $\text{DQO}_{\text{inicial}}$ según el estudio mostrado en el apartado 5.4.2.2 del presente capítulo. Las dosis de peróxido de hidrógeno seleccionadas son las mismas que se utilizan en el proceso pseudo-Fenton asistidos con radiación artificial, con el objetivo de estudiar el comportamiento de la eficiencia del tratamiento respecto a esta variable en un intervalo amplio, bajo condición de radiación solar natural. Los ensayos se llevan a cabo siguiendo el procedimiento general de trabajo descrito en el apartado 5.3.7 del presente capítulo.

Tabla 5.14. Condiciones de operación para el estudio del tratamiento de vertidos citrícolas mediante proceso pseudo-Fenton asistido con radiación solar natural.

Condiciones de operación			
Muestras	Muestras sintéticas de vertidos citrícolas	1000, 6000 y 10000 mgO_2/L	Apartado 5.3.1
Fe^{3+}	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Probus [®]	85 y 510 $\text{mgFe}^{3+}/\text{L}$	Apartado 5.3.3
H_2O_2	30% (v/v), Panreac [®]	425–15938 $\text{mgH}_2\text{O}_2/\text{L}$	Apartado 5.3.3
pH	natural	~4.0	Apartado 4.2
Irradiación UV-vis	Radiación solar natural (Radiación Global)	2424 kJ/m^2	Apartado 5.3.7
Tiempo de reacción	30 min	-	-
Agitación	45 r.p.m.	-	Apartado 5.3.7
Temperatura	Temperatura ambiente	~23 °C	Apartado 5.3.7

En la Tabla 5.15 se muestran los experimentos llevados a cabo en el tratamiento de los vertidos citrícolas mediante el proceso pseudo-Fenton asistido con radiación solar natural a las diferentes condiciones de operación consideradas en el estudio. Además en esta tabla también se muestra el rendimiento de reducción de la concentración de materia orgánica, medido como COD, alcanzado al finalizar los tratamientos; así como la concentración de peróxido de hidrógeno residual, la concentración de hierro disuelto y el pH.

Tabla 5.15. Resultados del tratamiento pseudo-Fenton asistido con radiación solar natural.

DQO _{inicial} (mg/L)	Fe ³⁺ (mg/L)	H ₂ O ₂ (mg/L; %estequiométrico)	Salida de proceso			
			Y (%COD)	H ₂ O ₂ residual (mg/L)	pH	Fe disuelto (%)
1000	85	-	0	-	2.5	100
		-	11.4	100-200	2.7	83.6
		425; 20%	14.2	100-200	2.7	80.2
		1063; 50%	33.2	100-200	2.6	77.4
		1594; 75%	58.5	30-100	2.4	72.4
		2125; 100%	88.7	30-100	2.4	68.0
		2550; 120%	92.1	10-30	2.3	66.0
6000	510	-	0	-	1.9	100
		425; 4%	11.6	0	1.9	80.1
		2550; 20%	15.8	0	1.8	76.7
		4250; 33%	30.1	0	1.8	72.2
		6375; 50%	35.9	0	1.7	79.1
		9563; 75%	51.5	10-30	1.6	85.5
		10625; 83%	55.5	10-30	1.6	80.8
		15938; 125%	66.1	800-1000	1.5	74.2
10000	510	-	0	-	1.8	100
		425; 2%	8.2	0	2.2	78.4
		2550; 12%	9.5	0	2.1	66.3
		4250; 20%	13.9	0	2.1	61.7
		6375; 30%	18.7	0	1.8	74.1
		9563; 45%	33.2	0	1.7	72.6
		10625; 50%	37.3	0	1.7	51.3
		15938; 75%	53.3	30-100	1.5	56.4

De manera general se observa que el rendimiento de reducción de la materia orgánica (medido como COD) durante el proceso pseudo-Fenton asistido con radiación solar natural evoluciona con un comportamiento similar al mostrado en los experimentos asistidos con radiación artificial UV-vis; aunque se determina un consumo más lento de

peróxido de hidrógeno con el tiempo. Los resultados confirman la existencia de una dosis óptima de peróxido de hidrógeno ($[H_2O_2/DQO] = 2.55$) para muestras sintéticas de aguas residuales citrícolas con una baja concentración inicial de materia orgánica ($DQO_{inicial} = 1000 \text{ mgO}_2/L$). Para esta relación, que se corresponde con una concentración inicial de 2555 mg/L de H_2O_2 , se obtiene un rendimiento de reducción de materia orgánica cercana al 89% (medido como COD).

En el tratamiento de muestras con alta concentración inicial de materia orgánica ($DQO_{inicial} = 6000\text{--}10000 \text{ mgO}_2/L$) se alcanzan rendimientos de reducción de COD por encima del 50% para ambas condiciones estudiadas. Al igual que en los tratamientos asistidos con radiación artificial UV-vis, los mejores resultados se determinan para las condiciones que involucran mayor concentración de H_2O_2 ($[H_2O_2/DQO] > 1.594$). El comportamiento similar en la evolución de Y (%COD) para ambas condiciones iniciales de concentración de materia orgánica, denota que estas condiciones de operación pueden ser consideradas válidas para todo el intervalo de DQO estudiado.

Un aumento de la relación $[H_2O_2/DQO]$ hasta 2.656 (125% del valor estequiométrico), en el tratamiento de muestras con $DQO_{inicial} = 6000 \text{ mgO}_2/L$, eleva la eficiencia del proceso hasta valores cercanos al 66% (Tabla 5.15), lo que representa un incremento del 14.6% respecto al alcanzado para la dosis de H_2O_2 correspondiente con al 75% del valor estequiométrico, muy similar al alcanzado en los tratamientos asistidos con radiación artificial UV-vis. Resultados que constituyen un aspecto de importancia a tener en consideración a la hora de seleccionar las condiciones finales de operación en una posible aplicación de proceso pseudo-Fenton en el tratamiento de estos vertidos a escala real, debido fundamentalmente a los inconvenientes desde el punto de vista económico teniendo en cuenta los costes de reactivos.

El análisis de la evolución de la concentración de peróxido de hidrógeno residual, hierro disuelto y el pH muestra que:

- Para los ensayos realizados con muestras sintéticas con baja concentración inicial de materia orgánica ($DQO_{inicial} = 1000 \text{ mgO}_2/L$), se observa que durante toda la experimentación existe H_2O_2 en disolución y al finalizar el tratamiento se determina la existencia de una concentración residual, que disminuye con el aumento de la

relación $[H_2O_2/DQO]$, comprendida en el intervalo 10–200 mg/L (Tabla 5.15). La presencia de H_2O_2 residual en las muestras tratadas es indicativo de una evolución más lenta de los tratamientos.

- En el tratamiento de muestras sintéticas con alta concentración inicial de materia orgánica ($DQO_{inicial} = 6000\text{--}10000\text{ mgO}_2/L$), solo se determina presencia de peróxido de hidrógeno residual en disolución al finalizar los tratamientos en las condiciones que involucran la dosis más alta de este reactivo ($[H_2O_2/DQO] > 1.594$).
- Respecto a la concentración de hierro disuelto, se observa una disminución para todas las condiciones tras 30 min de reacción y de manera general más acentuada con el aumento de la dosis de H_2O_2 utilizada. Al finalizar el tratamiento, permanece en disolución aproximadamente un 75% del catalizador en las condiciones en que se emplea una concentración inicial de Fe^{3+} de 85 mg/L y aproximadamente un 78% y 66% del catalizador permanece en disolución en el tratamiento de muestras con $DQO_{inicial}$ de 6000 mgO₂/L y 10000 mgO₂/L, respectivamente (concentración inicial 510 mgFe³⁺/L).
- La ligera disminución del pH al finalizar los tratamientos para las tres condiciones iniciales de concentración de materia orgánica, indica la formación e incremento de la concentración de compuestos orgánicos de bajo peso molecular.

5.4.2.4. Aspectos tecnológicos asociados a las diferentes fuentes de radiación.

En la cámara solar, la energía incidente sobre las muestras (denominada irradiación) por acción de la lámpara de Xenon, por unidad de área, durante un determinado período de tiempo puede calcularse a partir de la intensidad de la radiación (irradiancia) seleccionada y el tiempo de exposición. Las muestras tratadas en cámara solar reciben radiación en todo el área expuesta durante 30 min, que es el tiempo de tratamiento seleccionado para todos los ensayos. Teniendo en cuenta que la irradiación emitida por la lámpara de Xenon es de 500 Wh/m² y que en el caso en el que se utilice como fuente de radiación la luz solar natural, la irradiación media diaria que recibieron las muestras en Zaragoza durante el mes de septiembre es 4940 Wh/m² (17.78 MJ/m²) (ver Anexo

IV.1), se puede estimar que para asimilar el proceso producido en la cámara solar mediante radiación solar natural sería necesario como mínimo 1.22 horas.

Si se tiene en cuenta que el valor promedio de radiación directa recibida en el mes de septiembre en el intervalo de 11:00 –12:00 am es 2087.3 kJ/m^2 (Anexo IV.4), en el cual se desarrollaron todos los experimentos bajo radiación solar natural, se puede observar que teóricamente no existe una gran diferencia entre este valor de radiación y el seleccionado para la simulación en cámara solar. Por lo que, los resultados de eficiencia del proceso alcanzado en ambas condiciones (radiación artificial UV-vis y radiación solar natural) no deberían presentar grandes variaciones.

Para el análisis planteado anteriormente se tienen en cuenta valores medios de radiación solar natural y se asume que la radiación es directa sobre el sistema de reacción donde se lleva a cabo el tratamiento. Situación que no sucede así, por lo que se trata de estimaciones orientativas que desde el punto de vista de la investigación básica realizada a nivel de laboratorio permiten obtener un conocimiento sobre la influencia de los diferentes parámetros relevantes del proceso y establecer las condiciones experimentales para una adecuada reproducibilidad de resultados sin tener en cuenta la eficiencia enfocada a los aspectos tecnológicos.

Los rendimientos de reducción de materia orgánica en los tratamientos pseudo-Fenton asistido con radiación solar natural resultan ligeramente inferiores a los alcanzados en los tratamientos pseudo-Fenton asistidos con radiación artificial UV-vis para las mismas condiciones iniciales de operación. Lo que evidencia un desarrollo más lento en la velocidad de la reacción fotocatalítica, asociado posiblemente a una disminución en la intensidad de la radiación recibida. Se debe tener en cuenta que los experimentos que se llevan a cabo con luz solar natural se desarrollan bajo condiciones climatológicas variables y consecuentemente bajo una radiación solar con diferente intensidad y composición espectral.

Un análisis comparativo de los resultados de Y (%COD) obtenidos bajo ambas fuentes de radiación mediante el programa estadístico Statgraphics plus® 5.1, para las muestras a las tres condiciones iniciales de concentración de materia orgánica estudiada ($\text{DQO}_{\text{inicial}}$: 1000, 6000 y 10000 mgO_2/L), reflejan que los resultados cumplen con una

distribución normal de probabilidad (Figura 5.23) y que no existe diferencia estadísticamente significativa para los diferentes estadígrafos analizados con un nivel de confianza del 95%, corroborado mediante análisis cualitativo de la normalidad mediante el test de Kolmogorov-Smirnov (P -valor > 0.05). Las Tablas 5.16, 5.17 y 5.18, muestran el resumen estadístico comparativo entre ambas condiciones de radiación para las diferentes condiciones iniciales de concentración de materia orgánica.

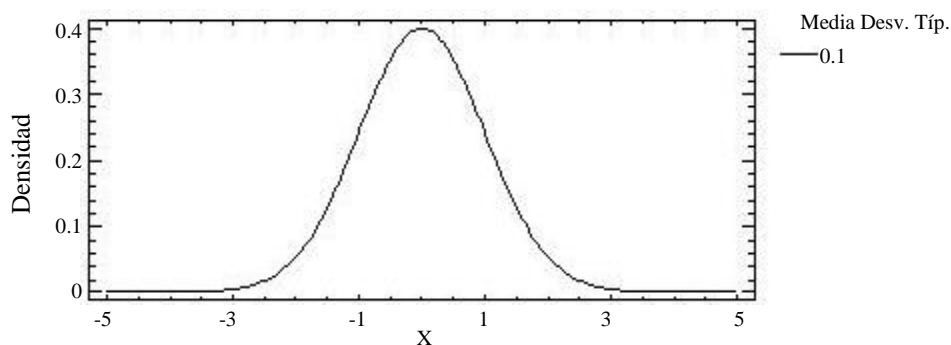


Figura 5.23. Distribución normal de probabilidad (radiación artificial UV-vis/radiación solar natural).

Tabla 5.16. Resumen estadístico comparativo. $DQO_{\text{inicial}} = 1000 \text{ mgO}_2/\text{L}$.

Parámetros	%COD Radiación solar natural	%COD Radiación artificial UV-vis
Frecuencia	18	18
Media	49.7	55.8
Varianza	1277.9	1259.6
Desviación típica	35.8	35.5
Mínimo	11.4	15.9
Máximo	92.1	94.1
Rango	80.7	78.3
Asimetría estandarizada	0.2	-0.004
Curtosis estandarizada	-1.1	-1.2
P-valor aproximado	0.89	

Tabla 5.17. Resumen estadístico comparativo. $DQO_{inicial} = 6000 \text{ mgO}_2/\text{L}$.

Parámetros	%COD Radiación solar natural	%COD Radiación artificial UV-vis
Frecuencia	21	21
Media	38.1	44.9
Varianza	421.9	585.6
Desviación típica	20.5	24.2
Mínimo	11.6	12.8
Máximo	66.1	78.5
Rango	54.5	65.7
Asimetría estandarizada	-0.01	0.06
Curtosis estandarizada	-0.8	-0.8
P-valor aproximado	0.93	

Tabla 5.18. Resumen estadístico comparativo. $DQO_{inicial} = 10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$.

Parámetros	%COD Radiación solar natural	%COD Radiación artificial UV-vis
Frecuencia	21	21
Media	24.9	28.8
Varianza	283.9	394.3
Desviación típica	16.9	19.9
Mínimo	8.2	8.5
Máximo	53.3	60.96
Rango	45.1	52.5
Asimetría estandarizada	0.8	0.7
Curtosis estandarizada	-0.3	-0.6
P-valor aproximado	0.93	

La Figura 5.24, proporciona información sobre la simetría de la distribución de los resultados obtenidos. Como se muestra el desplazamiento de las gráficas de caja hacia la derecha en los tratamientos asistidos con radiación artificial UV-vis denota la mayor intensidad en el tratamiento. De manera general, se observa una mayor dispersión de los valores que sobrepasan el 50% de la distribución de los resultados de rendimiento de reducción de materia orgánica para todas las condiciones, debido a la mayor amplitud mostrada por tercer cuartil. Aspecto que se hace más significativo a medida que se aumenta el contenido de materia orgánica inicial en las muestras a tratar, sobre todo para los resultados que resultan de mayor interés por superar el 75% de la distribución.

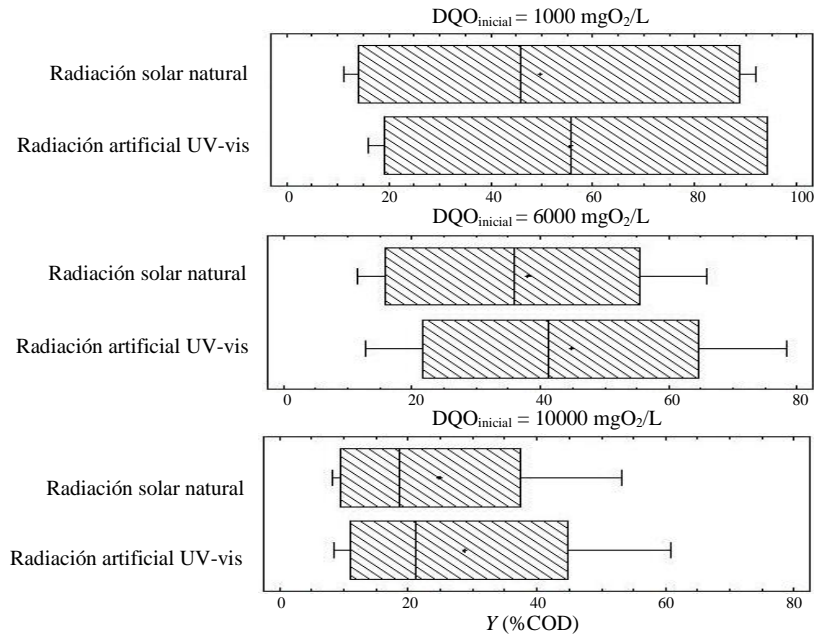


Figura 5.24. Gráficos de Cajas y Bigotes. DQO_{inicial} = 1000, 6000 y 10000 mgO₂/L.

5.4.2.5. Caracterización físico-química de los vertidos citrícolas tratados mediante proceso pseudo-Fenton.

Cuando se propone un tratamiento como etapa previa a otro sistema de depuración es importante tener en cuenta una serie de criterios. En esta investigación para seleccionar las condiciones de operación del proceso pseudo-Fenton como etapa previa a un tratamiento biológico se opta por aquellas relacionadas con las características de los vertidos, el rendimiento de eliminación de materia orgánica en la etapa de pretratamiento que se requiere alcanzar, las características físico-químicas del efluente pretratado, la normativa vigente en materia de vertido de aguas residuales y las condiciones de la alimentación del proceso biológico. Teniendo en cuenta estos aspectos, en la Tabla 5.19 se muestran las condiciones de operación seleccionadas para llevar a cabo el tratamiento de los vertidos citrícolas mediante el proceso pseudo-Fenton.

Tabla 5.19. Condiciones de operación seleccionadas para la aplicación del proceso pseudo-Fenton en el tratamiento de vertidos citrícolas.

Condiciones de operación	Muestra (DQO _{inicial})		
	1000 mgO ₂ /L	6000 mgO ₂ /L	10000 mgO ₂ /L
Fe ³⁺ (mg/L)	85	510	510
H ₂ O ₂ (mg/L)	2555	9564	15940
pH	natural	natural	natural
Tiempo de reacción (min)	30	30	30
Agitación (r.p.m)	45	45	45
Temperatura (°C)	< 35	< 35	< 35
Radiación	solar natural artificial UV-vis	solar natural artificial UV-vis	solar natural artificial UV-vis

En las Tablas 5.20, 5.21 y 5.22 se muestran los resultados de la caracterización del efluente final obtenido tras el tratamiento de las muestras sintéticas de aguas residuales citrícolas objeto de estudio mediante el proceso pseudo-Fenton bajo las condiciones de operación mostradas en la Tabla 5.19.

Tabla 5.20. Caracterización del efluente de salida del tratamiento pseudo-Fenton en las condiciones óptimas de operación seleccionadas. DQO_{inicial} = 1000 mgO₂/L.

Parámetros	Pseudo-Fenton asistido con radiación artificial UV-vis		Pseudo-Fenton asistido con radiación solar natural	
	Valor medio	Reducción (%)	Valor medio	Reducción (%)
DQO (mgO ₂ /L)	20.0	97.7	24.0	97.0
COD (mg/L)	19.4	94.1	36.3	88.6
H ₂ O ₂ (mg/L)	-	100	30-100	96-98
Color aparente (CPU)	160.5	-	145.3	-
Color real (CPU)	6.3	-	7.8	-
SST (mg/L)	5.0	80.8	5.2	80
Turbidez (NTU)	2.2	85	2.3	84.1
pH	2.45	-	2.36	-
Conductividad (mS/cm) 20 °C	1.21	-	1.12	-
Fe _{total} (mg/L)	75.9	-	57.8	-
NH ₄ ⁺ (mg/L)	0.1	98.0	0.1	98.0
Fósforo total (mg/L)	<LD	-	<LD	-
DBO ₅ (mg/L)	10.0	98.3	11.6	98.0
Acidez volátil (g/L)	0.05	-	0.05	-
Aceites (mg/L)	<LD	-	<LD	-

Tabla 5.21. Caracterización del efluente de salida del tratamiento pseudo-Fenton en las condiciones óptimas de operación seleccionadas. $DQO_{\text{inicial}} = 6000 \text{ mgO}_2/\text{L}$.

Parámetros	Pseudo-Fenton asistido con radiación artificial UV-vis		Pseudo-Fenton asistido con radiación solar natural	
	Valor medio	Reducción (%)	Valor medio	Reducción (%)
DQO (mg/L)	1348.2	78.0	1532.1	75.0
COD (mg/L)	778.2	61.9	857.0	51.5
H ₂ O ₂ (mg/L)	-	100	10-30	99.0
Color aparente (CPU)	913.5	-	978.4	-
Color real (CPU)	252.5	-	254.7	-
SST (mg/L)	54.8	65.8	57.3	64.2
Turbidez (NTU)	27.2	70.1	28.7	68.4
pH	1.7	-	1.6	-
Conductividad (mS/cm) 20 °C	6.81	-	7.63	-
Fe _{total} (mg/L)	372.7	-	435.9	-
NH ₄ ⁺ (mg/L)	0.64	98.0	0.79	97.5
Fósforo total (mg/L)	0.79	70.7	0.83	69.3
DBO ₅ (mg/L)	733.1	79.1	893.7	74.4
Acidez volátil (g/L)	1.53	-	1.47	-
Aceites (mg/L)	<LD	-	<LD	-

Tabla 5.22. Caracterización del efluente de salida del tratamiento pseudo-Fenton en las condiciones óptimas de operación seleccionadas. $DQO_{\text{inicial}} = 10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$.

Parámetros	Pseudo-Fenton asistido con radiación artificial UV-vis		Pseudo-Fenton asistido con radiación solar natural	
	Valor medio	Reducción (%)	Valor medio	Reducción (%)
DQO (mg/L)	2225.3	77.7	2315.0	76.9
COD (mg/L)	1818.0	61.0	1980.6	53.3
H ₂ O ₂ (mg/L)	-	100	30-100	99
Color aparente (CPU)	1560.0	-	1500.0	-
Color real (CPU)	286.3	-	266.5	-
SST (mg/L)	80.9	67.7	77.5	70.2
Turbidez (NTU)	45.0	69.0	42.0	71.1
pH	1.6	-	1.5	-
Conductividad (mS/cm) 20 °C	7.51	-	7.14	-
Fe _{total} (mg/L)	324.4	-	287.4	-
NH ₄ ⁺ (mg/L)	1.4	97.0	1.4	97.0

Tabla 5.22. Caracterización del efluente de salida del tratamiento pseudo-Fenton en las condiciones óptimas de operación seleccionadas. $DQO_{inicial} = 10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$ (continuación).

Parámetros	Pseudo-Fenton asistido con radiación artificial UV-vis		Pseudo-Fenton asistido con radiación solar natural	
	Valor medio	Reducción (%)	Valor medio	Reducción (%)
Fósforo total (mg/L)	1.4	69.0	1.9	57.8
DBO ₅ (mg/L)	1165.0	79.9	1198.0	79.4
Acidez volátil (g/L)	2.52	-	2.45	-
Aceites (mg/L)	<LD	-	<LD	-

Teniendo como referencia los límites máximos permisibles promedio de los parámetros contemplados en la normativa vigente en Cuba en materia de vertido de aguas residuales (Tabla 2.3), solo en el caso de los ensayos realizados en muestras sintéticas que presentan baja concentración de materia orgánica ($DQO_{inicial} = 1000 \text{ mgO}_2/\text{L}$) se logra alcanzar una concentración de DQO y DBO₅ en el efluente tratado, como para que este sea considerado admisible a vertido directo a las aguas terrestres y/o la red de alcantarillado. En los ensayos sobre muestras sintéticas con alta concentración inicial de materia orgánica ($DQO_{inicial} = 6000\text{--}10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$) se alcanzan valores intermedios de degradación de materia orgánica, siendo necesario en estos casos, completar la depuración mediante otros tratamientos para acometer el vertido directo de los efluentes tratados.

Los efluentes del proceso pseudo-Fenton requieren de una etapa de acondicionamiento del pH tanto para el caso en que se opte por emplear el proceso como etapa única (válido técnicamente para vertidos con bajas concentraciones de materia orgánica) como para cuando el proceso sea utilizado como etapa previa a un tratamiento biológico aerobio. En esta etapa además es posible llevar a cabo la eliminación mediante un proceso de precipitación química del hierro disuelto, responsable en gran medida del color y los elevados valores de conductividad que muestran los efluentes. La consideración de estas operaciones dentro del sistema de tratamiento no implica un aumento relevante del coste del sistema de depuración a escala real, ya que al menos una etapa de neutralización es requerida habitualmente para el acondicionamiento de estos vertidos por su carácter ácido. Algunos autores (Neyens y Baeyens, 2003; Kavitha y Palanivelu, 2004; Martins et al., 2005) en sus estudios han sugerido una posterior

coagulación química a un proceso Fenton, lo que les ha permitido alcanzar concentraciones de hierro en el efluente clarificado inferiores a los límites de vertido.

Los ácidos volátiles (expresados como concentración de ácido acético) no están presentes de manera significativa en los vertidos citrícolas, sin embargo, se determinan estos compuestos en las muestras tratadas. Su generación es producto de la degradación parcial de los ácidos de cadena larga presentes en estos efluentes con la evolución del proceso fotocatalítico. La generación de estos ácidos orgánicos de cadena corta, como el ácido acético, en el proceso pseudo-Fenton han sido considerados como compuestos recalcitrantes y no son fácilmente eliminados por estos tratamientos (Chamarro et al., 2001). Sin embargo, constituyen materia orgánica fácilmente biodegradable mediante tratamientos biológicos aerobios.

Son de gran importancia los resultados alcanzados en la eliminación de la concentración de aceites, específicamente los aceites esenciales citrícolas presentes en las muestras sintéticas. La presencia de su efecto inhibitor en sistemas biológicos de tratamiento ha sido comprobada por varios autores en trabajos referentes a la digestión anaerobia y aerobia de estos residuales (Valdés et al., 1994; Prevez et al., 2010). En este sentido, y teniendo en cuenta los aspectos señalados anteriormente, el proceso pseudo-Fenton asistido con radiación solar (artificial UV-vis/solar natural) en fase homogénea podría ser considerado como etapa previa “técnicamente factible” a un tratamiento biológico mediante lodos activos aerobio en un reactor discontinuo secuencial (SBR).

Capítulo 6.

**Tratamiento de vertidos citrícolas mediante procesos
basados en el Ozono**

CAPÍTULO 6. TRATAMIENTO DE VERTIDOS CITRÍCOLAS MEDIANTE PROCESOS BASADOS EN EL OZONO.

6.1. INTRODUCCIÓN.

El ozono (O_3) es una forma alotrópica triatómica del oxígeno termodinámicamente inestable, formada por tres átomos de este elemento, cuya función más conocida es la de protección frente a la peligrosa radiación ultravioleta del sol; pero también es un potente oxidante y desinfectante con gran variedad de utilidades. 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 para producir agua potable (Rodríguez, 2003). 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 (Etron Ecology, 2001; Guzel-Seydim et al., 2004).

El ozono puede degradar por sí solo compuestos orgánicos de elevado peso molecular. Sin embargo, para su aplicación se debe tener en cuenta fundamentalmente la naturaleza y las propiedades físico-químicas de las aguas a tratar ya que la presencia de macromoléculas, elevada concentración de materia orgánica disuelta, cationes y aniones entre otros, puede influir en la eficacia de los procesos (Staelin y Hoign, 1985; Zhou et al., 2007; Lafi et al., 2009). La ozonización conduce a pequeños compuestos que son refractarios al ozono, por lo que en muchas ocasiones resulta conveniente su combinación con otros agentes oxidantes o un catalizador metálico.

La molécula de ozono al disolverse en agua, puede reaccionar con los solutos presentes como tal o descomponerse, dependiendo de las condiciones del medio, en radicales hidroxilo que a su vez son oxidantes más fuertes que la propia molécula de ozono y otros que se generan como el radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$), ozónido ($O_3^{\cdot-}$) e hidropéroxido (HO_2^{\cdot}) (Hoigné y Bader, 1983). Los procesos que ocurren bajo la acción entidades radicalarias del ozono, catalogados como procesos de oxidación avanzada, se producen a través de una gran variedad de sistemas de reacción y métodos de generación de ROS. Entre los POAs basados en el ozono más utilizado se encuentran: la ozonización a alto

pH, el ozono combinado con peróxido de hidrógeno y/o radiación UV, en estos últimos se emplea la fotólisis del H_2O_2 y el O_3 para generar radicales $\cdot\text{OH}$.

Los procesos basados en el ozono se han aplicado exitosamente desde hace mucho tiempo en la potabilización de aguas y en el tratamiento de aguas residuales altamente contaminadas procedentes de la industria textil (Somensi et al., 2010; Turhan et al., 2012; Ileri y Karaer, 2013), industria papelera (Chun-Han et al., 2009) y en el tratamiento de aguas que contienen plaguicidas (Murillo et al., 2010; Chelme-Ayala et al., 2010, Miguel, 2010), entre otras.

Existen numerosas investigaciones que reconocen la efectividad del uso del ozono en el sector agroindustrial. Uno de los usos más relevantes ha sido el tratamiento poscosecha y acondicionamiento de frutas y hortalizas con agua ozonizada, a diferentes escalas y condiciones de operación, como etapa de procesamiento industrial. Este tratamiento permite alcanzar un elevado grado de desinfección de estos productos y genera efluentes con una menor carga contaminante respecto a otras alternativas (Suslow, 2004; Bataller et al., 2010). En este sentido, indicadores de calidad del agua como la demanda química y bioquímica de oxígeno muestran una disminución. Además, el tratamiento de estas aguas de proceso mediante estos sistemas permite su reutilización en otras etapas de lavado y operaciones de limpieza, disminuyendo así los indicadores de consumo.

Diversos autores han investigado la aplicación de los procesos basados en el ozono al tratamiento de vertidos de la industria agroalimentaria, demostrando su efectividad en la degradación de la materia orgánica, color, turbidez y eliminación de diferentes compuesto orgánicos, etc. (Miranda et al., 2001; Benítez et al., 2003; Kestioğlu et al., 2005; Coca et al., 2007; Beltrán et al., 1997; Zayas et al., 2007; Lafi et al., 2009; Lucas et al., 2009; Cullena et al., 2009; Lucas et al., 2010; Jesus et al., 2011). Sin embargo, tan apenas existe información específica sobre la aplicación de estos procesos en el tratamiento de vertidos de la industria de procesamiento de cítricos.

En este capítulo se muestran los resultados relativos a la depuración de vertidos cítricos mediante procesos basados en el ozono (O_3 , $\text{O}_3/\text{OH}\cdot$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ y $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) cuya finalidad es su utilización como etapa pretratamiento de estos efluentes.

6.2. FUNDAMENTO TEÓRICO DE LOS PROCESOS BASADOS EN EL OZONO.

6.2.1. Aspectos generales.

El ozono es un gas de tonalidad azul muy inestable que se descompone rápidamente produciendo oxígeno y que presenta un olor característico, en la Tabla 6.1 se muestran las principales propiedades físico-químicas del ozono (Rice y Netzer, 1982). Es un desinfectante muy eficiente, además es un oxidante fuerte, su potencial de oxidación es 2.07 V, el segundo después de los radicales hidroxilo libres y es diez veces más soluble en agua que el oxígeno. 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 ecuación:



Tabla 6.1. Propiedades físico-químicas del ozono (Rice y Netzer, 1982).

Propiedades	
Peso molecular	47.998 g/mol
Densidad (0 °C y 101.3 kPa)	2.154 mg/L
Punto de ebullición (101.3 kPa)	-111.9 °C
Punto de fusión del O ₃ sólido	-192.5 °C
Umbral olfativo	0.02 ppm
Potencial redox	2.07 V
Solubilidad en agua (20 °C y 1 atm)	3 ppm

Debido a la inestabilidad del ozono, éste debe ser producido en el sitio de aplicación, siendo el método más ampliamente utilizado para la generación de ozono las descargas en corona, o también conocido como “descargas eléctricas silenciosas” (Figura 6.1). El cual consiste en pasar oxígeno en forma gaseosa a través de dos electrodos separados por un dieléctrico y un hueco de descargas. Se aplica un voltaje a los electrodos, causando que un electrón fluya a través del hueco de descargas. Esos electrones suministran la energía para disociar las moléculas de oxígeno. La combinación de estos átomos con las moléculas de oxígeno que no han sido disgregadas da lugar a la formación de la molécula de ozono.

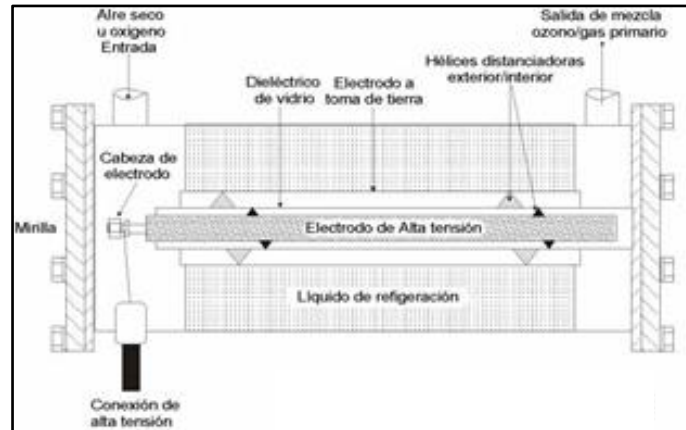


Figura 6.1. Esquema de un generador de ozono.

En el tratamiento de aguas, el ozono, además de ser un potente agente desinfectante, se utiliza con el propósito de (EPA, 1999):

- Controlar los compuestos responsables del sabor, color y olor.
- Reducir la concentración de materia orgánica.
- 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.

De todas estas aplicaciones, la que goza de un mayor interés, además de cómo agente desinfectante, en clara competencia con el cloro, es la de reducción de la materia orgánica. A causa de la inestabilidad inherente a la estructura de su molécula, aún en pequeñas concentraciones, es capaz de producir una serie de reacciones casi instantáneas cuando entra en contacto con sustancias oxidables. De esas sustancias, los compuestos que reaccionan mejor con el ozono son algunos iones inorgánicos (Fe^{2+} , Mn^{2+} , etc.) y especialmente algunos compuestos orgánicos que causan olores y color. El estudio de estas reacciones pone de manifiesto su potencial oxidante, lo que determina el ya mencionado gran interés en la depuración de aguas residuales (Rice y Browning, 1981).

El ozono en disolución y en presencia de compuestos disueltos puede actuar mediante mecanismos diferentes según las condiciones del medio de reacción (Figura 6.2); de lo

cual y teniendo en cuenta el mecanismo predominante, dependerá la velocidad de la reacción y los productos formados (Hoigné y Bader, 1983).

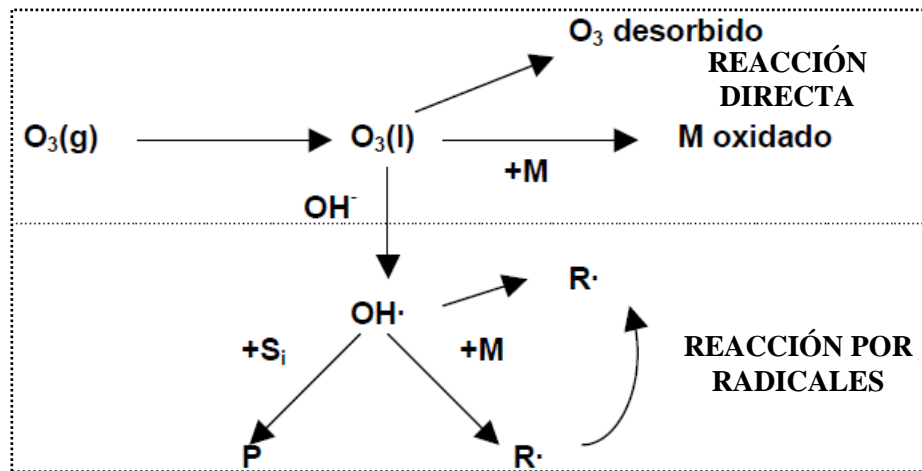


Figura 6.2. Mecanismo de reacción del ozono (R radicales libres, M contaminante, S_i atrapadores de radicales, $M_{oxidada}$ contaminante oxidado y P productos).

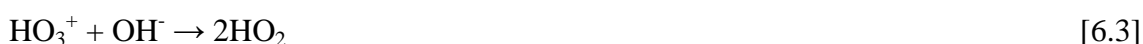
Las dos vías principales por las cuales el ozono actúa sobre los compuestos consisten en:

- Forma directa: se trata de la reacción de forma directa del ozono molecular con los compuestos disueltos. El ozono actúa como electrófilo y reacciona en las posiciones de la molécula de mayor densidad electrónica (Yagüe, 2001). Este mecanismo predominará cuando el contaminante sea muy reactivo ante electrófilos, por ejemplo, fenoles. Esta forma de oxidación es de ataque selectivo, siendo favorecida por valores de pH bajos y por la presencia de secuestradores de radicales o scavengers (Hunt y Mariñas, 1999; Cho et al., 2003), como los iones carbonatos, bicarbonatos, los grupos alquilo, alcoholes terciarios y sustancias húmicas. Cuando el pH del medio de reacción es menor de 3, se considera que la oxidación viene dada sólo por la vía directa (Ormad, 1996).
- Forma indirecta: se produce mediante entidades radicalarias formadas en la descomposición del ozono (Hoigné y Bader, 1983). Esta vía de acción oxidante es potenciada a pH alcalinos. Los radicales libres procedentes de la descomposición del ozono, pueden reaccionar no selectivamente con los

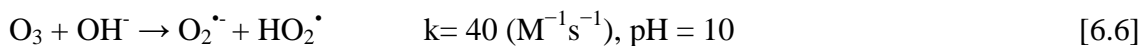
compuestos orgánicos (Andreozzi et al., 1999). De manera general el proceso por esta vía se desarrolla con una alta complejidad en su mecanismo.

La combinación de ambas vías (directa e indirecta) para la eliminación de compuestos depende principalmente de la naturaleza de los mismos, del pH del medio y de la dosis de ozono. Así como de la ocurrencia de reacciones con sustancias inhibidoras o scavengers de radicales que puedan estar presentes en la matriz del agua a tratar (Lanao, 2012).

El ozono se descompone espontáneamente durante el tratamiento de agua mediante un mecanismo dependiente del pH y que involucra la generación de radicales hidroxilo (HO^\bullet). Las reacciones de descomposición que tienen lugar, propuestas por Alder y Hill (1950) y Gordon (1995), se detallan a continuación:



La fracción de ozono que se descompone antes de reaccionar con los solutos de forma directa y antes de resorberse, está catalizada por los iones hidróxidos y, por tanto, tiene lugar más rápidamente y en mayor extensión con el incremento de pH, y conduce a la formación de varias especies muy reactivas y con marcado carácter oxidante, entre las que destacan los radicales libres hidroxilo (HO^\bullet) e hidroperóxido (HO_2^\bullet):



Además, esta descomposición puede así mismo ser adicionalmente acelerada por una reacción en cadena típicamente radicalaria, en la cual los radicales libres producidos

(HO[•] y HO₂[•]) son los que actúan como propagadores de la cadena (Ecuaciones 6.4 y 6.11):



Los radicales libres formados pueden reaccionar con la materia orgánica para dar otros radicales libres secundarios, que también actúan como catalizadores de la descomposición del ozono, o bien conducen a la formación de compuestos finales oxidados. Por otra parte, algunas especies pueden reaccionar con los radicales hidroxilos para dar lugar a especies menos reactivas:



Los procesos de ozonización se pueden dividir en dos etapas: una etapa inicial, en la cual la velocidad de reacción es elevada, estando limitada por la transferencia de masa ozono-agua y siguiendo una cinética de orden cero; y una segunda etapa, a tiempos de reacción mayores, en la que la reacción se desarrolla mucho más lentamente y la velocidad está limitada por las diferentes rutas de degradación que se producen (Glaze y Kang, 1989; Prado et al., 1994).

Como ha sido comentado anteriormente, en el proceso de ozonización se pueden combinar varios agentes oxidantes en aras de elevar la eficiencia de los tratamientos, como puede ser el peróxido de hidrógeno, la radiación UV y catalizadores metálicos (Oppenländer, 2003), mejorando la producción de ROS y por tanto favoreciendo el mecanismo radicalario del ozono. A continuación se describen con más profundidad aquellos sistemas basados en el ozono que son objeto de investigación en el presente trabajo.

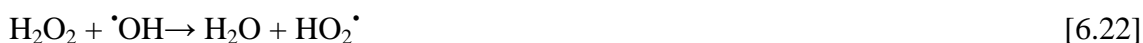
6.2.2. Sistema peroxona (O₃/H₂O₂ y O₃/H₂O₂/ HO[•]).

El oxidante más comúnmente utilizado en combinación con el ozono es el peróxido de hidrógeno. El H₂O₂ es un importante iniciador del mecanismo radicalario del ozono, favoreciendo el proceso de ozonización (Hoigné y Bader, 1983; Glaze et al., 1987;

Stahelin y Hoigné, 1982). El mecanismo por el cual el H_2O_2 favorece la generación de radicales libres en los procesos de ozonización fue determinado por Forni et al. (1982). Estos investigadores demostraron que la base conjugada del peróxido de hidrógeno (anión hidroperóxido), que tienen una mayor habilidad de iniciación que los iones hidroxilo, acelera la descomposición de las moléculas de ozono mediante una serie de reacciones en cadena, tal y como se describen en las Ecuaciones 6.14–6.21. De este modo, el contaminante disuelto en el agua es susceptible de oxidación por las dos vías simultáneas: la reacción molecular con el ozono y la reacción radicalaria con las ROS (Andreozzi et al., 1999).



El H_2O_2 además de participar activamente en las reacciones con el ozono, también reacciona con el radical hidroxilo, tal como indican las Ecuaciones 6.22–6.23.



En el sistema peroxona, el ozono residual tiene un periodo corto de vida porque el peróxido añadido acelera en gran medida la descomposición del ozono. 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 libres, en detrimento de la eficiencia del proceso.

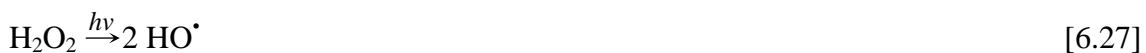
6.2.3. Sistema O₃/UV.

El propósito de introducir luz ultravioleta en el proceso de ozonización es aumentar la descomposición del ozono, produciendo más radicales libres y alcanzar velocidades de oxidación mayores (Wu et al., 2008). La radiación ultravioleta de por sí tiene un gran potencial para la regeneración de aguas residuales y degradar compuestos orgánicos (Ormad y Calvo, 2010; Penru et al., 2012), su combinación con el ozono es una opción que resulta muy atractiva en aras de mejorar, aún más, la eficiencia depurativa de los tratamientos basados en el ozono. El ozono, tanto en fase gaseosa como disuelto en agua, absorbe radiación UV, especialmente a una longitud de onda de 253.7 nm (absortividad molar del ozono $\epsilon_{254\text{nm}} = 3.300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). El uso de radiación ultravioleta ayuda en la etapa de iniciación de la reacción radicalaria del ozono aumentando la producción de ROS y por tanto la eficacia del proceso de oxidación.

Para explicar la generación de radicales hidroxilos se ha propuesto un proceso de dos etapas (Peyton y Glaze, 1988; Yue, 1993). En la primera etapa se produce la homólisis fotoinducida de la molécula de ozono y en la segunda la producción de radicales hidroxilos como consecuencia de la reacción de oxígeno atómico O (¹D) con el agua (Ecuaciones 6.24 - 6.25).



Mediante este proceso, cuando se trabaja en fase acuosa, se genera H₂O₂ como intermedio (Ecuación 6.26), que posteriormente a su vez se fotoliza en radicales hidroxilo (Ecuación 6.27), aunque también puede actuar directamente acelerando la descomposición del ozono en radicales libres (Ecuación 6.28) (Staehelin y Hoigné, 1982; Legrini et al., 1993; Gogate y Pandi, 2004).



6.2.4. Sistema O₃/H₂O₂/UV.

La combinación de los tres oxidantes produce una aceleración de la reacción que ya ocurre en ausencia de la luz, especialmente la reacción entre O₃ y el H₂O₂ (Ecuación 6.29).



Las reacciones que conducen a la generación de radicales hidroxilo pueden resumirse como sigue (Prousek, 1996):



Nuevamente los radicales hidroxilos son considerados los intermedios más importantes, iniciando la degradación oxidativa de los compuestos orgánicos. La adición de H₂O₂ resulta una neta mejora debido a la producción mayoritaria de HO[•] y además está reforzada por la generación fotoquímica de HO[•] vista en el apartado anterior.

6.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

6.3.1. Muestras objeto de estudio.

Para la experimentación desarrollada en el presente capítulo se utilizan muestras sintéticas de aguas residuales citrícolas con una concentración de materia orgánica inicial (medida como DQO) de 6000 mgO₂/L. Las muestras utilizadas en esta experimentación se preparan a partir de diluciones de la muestra sintética inicial de vertidos citrícolas (Tabla 4.1), cuya metodología de preparación se describe en el capítulo 4, apartado 4.2.

Con el fin de eliminar partículas sólidas en suspensión y evitar así posibles interferencias en el proceso de oxidación y en la transferencia de materia debido a la baja solubilidad del ozono en agua, se realiza una filtración rápida de las muestras empleando un filtro a presión de tejido no tejido (Filter-lab: NW25L).

6.3.2. Métodos de análisis de parámetros físico-químicos.

La caracterización físico-química de las muestras estudiadas comprende el análisis de los siguientes parámetros: pH, turbidez, color (real y aparente), concentración de peróxido de hidrógeno, ozono (producido, no consumido y residual), demanda química de oxígeno y carbono orgánico disuelto. La Tabla 6.2 muestra la metodología normalizada utilizada en el análisis, así como la instrumentación relacionada, el rango de medida y el error asociado. En el Anexo III de la presente memoria se describe cada uno de los métodos analíticos utilizados.

Tabla 6.2. Instrumentación, metodología, rango de medida y error para la caracterización físico-química de las muestras.

Parámetro	Instrumento	Marca	Modelo	Rango de medida	Error	Método normalizado
pH	pH metro	Crison	GLP	2-16	≤ 0.02	Método estándar ¹ 4500-H ⁺ B
Turbidez	Turbidímetro	Hanna	LP 2000	0-1000 NTU	0.2 NTU	Norma ISO 7027: 1999
Color	Fotómetro Multi-parámetro	Hanna	HI 83099	0-500 CPU	± 10 CPU	Método estándar ¹ 2120 C
Peróxido de hidrógeno	Test indicador de peróxidos	Merck Helios	Merckoquant [®] Helios alpha	0-1000 mg/L 0-5 mg/L	- -	- -
Demanda química de oxígeno	Fotómetro Multi-parámetro	Hanna	HI 83099	0-10000 mg/L	± 1 mg/L	EPA 410.4
Carbono orgánico disuelto	Analizador de TOC	Shimadzu	TOC-Vcsh	CT: 0-25000 mg/L CIT: 0-30000 mg/L	5-10%	Método estándar ¹ 5310 B
Ozono residual	Test colorimétrico	Merck	Merckoquant [®]	0.05-4.0 mg/L	± 0.1 mg/L	-

¹Eaton et al., 2005

6.3.3. Materiales y reactivos.

- Peróxido de hidrógeno: disolución H₂O₂ 30%, (v/v) calidad para análisis, de Panreac[®].
- Ácido sulfúrico: disolución H₂SO₄ 96% calidad para análisis, de Panreac[®].
- Hidróxido de sodio: reactivo sólido calidad para análisis, de Panreac[®].
- Hidrógeno sulfito de sodio: disolución NaHSO₃ 40%, purísimo, de Scharlau[®].
- Yoduro de potasio: reactivo sólido calidad para análisis, de Panreac[®].
- Ácido clorhídrico: HCl 1N, Carlos Erba[®].
- Dicromato de potasio: reactivo sólido calidad para análisis, de Scharlau[®].
- Tiosulfato sódico: Na₂S₂O₃ 0.0551N, calidad para análisis, de Panreac[®].
- Solución indicadora de Almidón.
- Agua destilada, conductividad < 0.2 μS/cm.
- Tiras Merck PeroxidTest (O₂²⁻), rango de concentración: 0–25 mg H₂O₂/L, 0–100 mg H₂O₂/L y 100–1000 mg H₂O₂/L.
- Unidad de filtración con receptor de 250 mL, NALGENE[®].
- Filtros Milipore 0.45μm.

6.3.4. Descripción de la instalación experimental.

– Ozono.

El ozono se genera “in situ” en el laboratorio mediante un ozonizador Fischer modelo 500 (Figura 6.3). El equipo consta de dos electrodos concéntricos, entre los que se establece un alto voltaje y por los que fluye una corriente de oxígeno puro (oxígeno de alta pureza 100%, Carburos metálicos, Grupo Air Products). 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 6.3 se muestran las condiciones de operación del ozonizador.

Tabla 6.3. Condiciones de operación del ozonizador.

Parámetros	
Caudal (L/h)	50
Presión (bar)	0.5
Potencia (W)	1.5



Figura 6.3. Ozonizador Fischer Onzon 500.

La descripción de la instalación experimental para llevar a cabo los tratamientos de ozonización se detalla a continuación y se complementa con la esquematización de la instalación que se muestra en la Figura 6.4.

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. Este reactor es de vidrio pyrex con forma esférica y una capacidad de 2 L. El ozono gas se transfiere a la muestra por la parte superior del reactor a través de un difusor 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% (p/v). 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.

El O_3 consumido por la muestra se define por la Ecuación 6.34. La cantidad de O_3 residual disuelto se mide siguiendo la metodología analítica mostrada en el apartado 6.2.2 de la presente memoria.

$$O_3 \text{ consumido} = O_3 \text{ introducido} - (O_3 \text{ no consumido} + O_3 \text{ residual disuelto}) \quad [6.34]$$

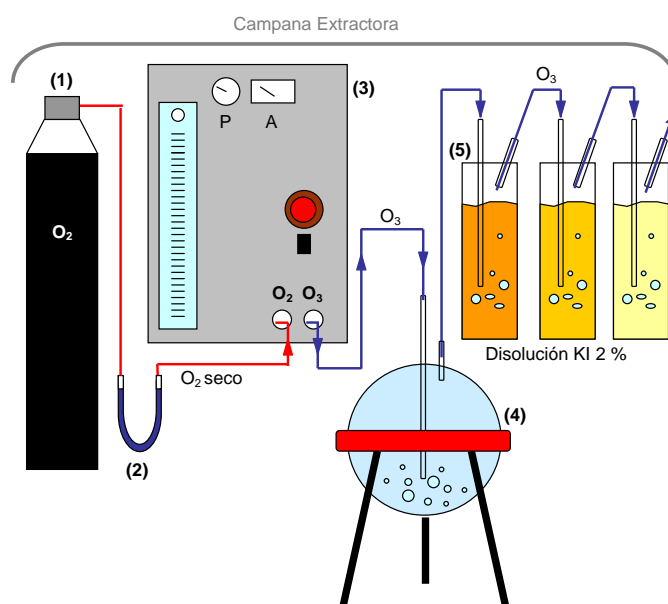


Figura 6.4. Descripción de la instalación de ozonización.

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 a 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% (p/v). Durante un tiempo fijado se hace pasar por el ozonizador un caudal de oxígeno determinado, midiéndose éste con el rotámetro que lleva el equipo. El esquema de la instalación utilizada para la calibración del equipo se presenta en la Figura 6.5.

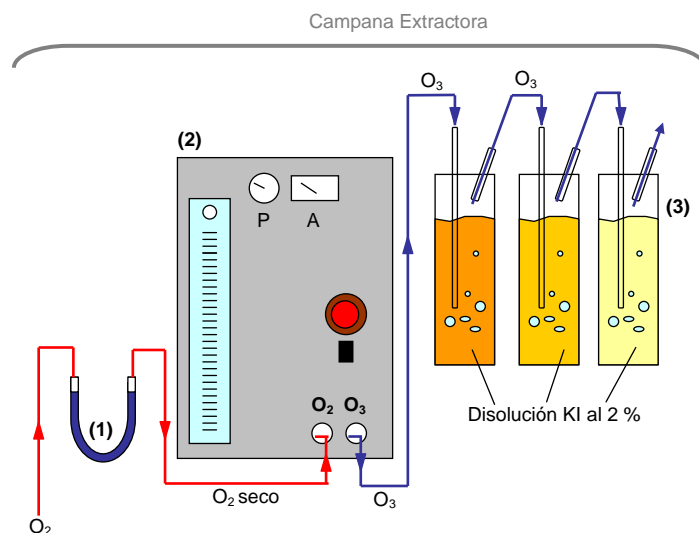


Figura 6.5. Descripción de la instalación utilizada para la calibración del equipo.

La cantidad de ozono producida se calcula por el método iodométrico (Kolthoff y Belcher, 1957). Para lo cual se toman muestras de la disolución de KI de los borboteadores para cada uno de los caudales de oxígeno y de los intervalos de tiempo utilizados y se procede a su valoración con tiosulfato sódico. 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 mediante el siguiente sistema de ecuaciones:



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, se calcula según la

Ecuación 6.38. Como para el calibrado se trabaja con tres borboteadores, los mgO_3/h totales serán la suma de los mgO_3/h individuales de cada borboteador.

$$\text{mg } O_3/\text{h} = V \times N \times \left(\frac{250}{V'}\right) \times 24 \times \left(\frac{60}{t}\right) \quad [6.38]$$

Donde:

V : volumen total de tiosulfato sódico consumido (agente valorante).

N : normalidad de la disolución de tiosulfato sódico.

V' : volumen de KI tomado para la valoración.

t : el tiempo de funcionamiento del ozonizador (min).

24 es el peso equivalente del ozono.

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 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.1N. Esta mezcla debe permanecer 6 min 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. La normalidad real del tiosulfato sódico se calcula según la Ecuación 6.39.

$$N \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \left(\frac{1}{V}\right) \quad [6.39]$$

Donde:

V : volumen en mL de solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a estandarizar.

– Fuente de Radiación.

En los tratamientos mediante los procesos basados en el ozono foto-asistidos (O_3/UV y $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$), el reactor es equipado con una lámpara ultravioleta de mercurio de baja presión (17 W de potencia) de la marca Helios Italquartz[®], cuya intensidad de radiación es de $66 \text{ mW}/\text{cm}^2$ y produce luz ultravioleta a una longitud de onda de 254 nm. Dicha lámpara posee una cubierta protectora de cuarzo para evitar daños e incrustaciones durante los ensayos. La lámpara UV junto con la cubierta protectora es introducida por la parte superior del reactor cilíndrico de tres bocas utilizado en los ensayos. En la

Figura 6.6 se puede observar el equipo utilizado para la aplicación de los tratamientos con luz UV.



Figura 6.6. Equipo fotoquímico GR.E. UV 17F Helios Italquartz[®].

6.3.5. Parámetros indicadores de la evolución del tratamiento.

Los parámetros indicadores de la evolución del tratamiento que se consideran son:

- Concentración de materia orgánica soluble, medida como carbono orgánico disuelto (COD) y demanda química de oxígeno (DQO).
- Color real, color aparente y turbidez.
- Rendimiento en base a la reducción de los parámetros físico-químicos seleccionados, denominado Y (Ecuación 4.1).
- Eficiencia de ozonización, definido como el por ciento de ozono introducido en el reactor que es consumido después de determinado tiempo de aplicación del tratamiento, se calcula según la Ecuación 6.40 (Beltrán et al., 1997). Teniendo en cuenta que en todos los ensayos realizados se determina que la parte del ozono introducido que queda como ozono residual en disolución en las muestras tratadas (O_3 residual disuelto) resulta ser menor que 0.1 mg/L, debido entre otros factores a la inestabilidad del ozono en disolución (Gracia et al., 2000), esta cantidad de ozono se desprecia en las determinaciones de ozono consumido en los tratamientos, el cual queda determinado por la diferencia entre el ozono introducido y el ozono no consumido.

$$Eficiencia (\%) = \left(\frac{O_{3consumido}}{O_{3introducido}} \right) \times 100 \quad [6.40]$$

- Concentración de peróxido de hidrógeno.
- pH.

6.3.6. Diseño de experimentos y análisis estadístico de resultados.

Con el objeto de estudiar la influencia de las diversas variables que participan en los tratamientos basados en ozono aplicados sobre muestras sintéticas de aguas residuales citrícolos se realiza un diseño de experimentos bajo el concepto de diseño factorial completo con la ayuda de la versión para Windows del programa estadístico Statgraphics plus® 5.1. El diseño seleccionado es un **diseño factorial multinivel** que consiste en 12 experimentos, ejecutado en un solo bloque y aleatorizado totalmente. Las conclusiones estadísticas se establecen con un nivel de confianza de 95% de probabilidad, que se corresponde con un valor de significación de 0.05. El factor respuesta seleccionado es el rendimiento en base a la reducción de la concentración de la materia orgánica presente en las muestras (Ecuación 4.1), medido como COD (Y_{COD}). El análisis se centra en el estudio de las variables pH, radiación UV y H_2O_2 , cuyos niveles se describen a continuación.

- pH: se realizan ensayos a tres valores de pH; pH ácido (1), pH natural de las muestras sintéticas (pH~4.0) y pH básico (2), pH 9.0 y 10.0. Estas condiciones iniciales de pH han sido empleadas en el tratamiento de vertidos de industrias del sector agroalimentario (Beltrán et al., 1997; Lucas et al., 2010).
- H_2O_2 : los tratamientos se realizan en presencia/ausencia de este oxidante. Los ensayos en presencia de H_2O_2 se realizan con una dosis de 1017 mg/L, para una relación molar $[\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}] = 0.75$ (Ormad, 1996).
- Radiación UV: los tratamientos se realizan en presencia/ausencia de radiación UV. Los ensayos en presencia de radiación UV se llevan a cabo con el equipo descrito en el apartado 6.3.4.

Teniendo en cuenta las consideraciones planteadas, en la Tabla 6.4 se muestran las variables y los niveles (alto y bajo) considerados en los tratamientos basado en el ozono.

Tabla 6.4. Variables y niveles estudiados en los tratamientos basados en ozono.

Variables	Nivel "ALTO"	Nivel "BAJO"
pH	10	Natural
H ₂ O ₂	presencia	ausencia
Radiación UV	presencia	ausencia

A partir de los resultados obtenidos para el factor respuesta considerado en el estudio, se realiza un análisis estadístico mediante un análisis ANOVA de una vía usando el "test Bonferroni" con el objetivo de determinar si existen o no diferencias significativas entre las diversas condiciones de estudio aplicada, basado en los P-valores obtenidos del procesamiento estadístico de los resultados (Lamotte, 1981).

6.3.7. Procedimiento general de trabajo.

Un volumen de la muestra a tratar de 1.5 L es vertido en el reactor de vidrio de 2 L de capacidad conectado al ozonizador y se introduce un agitador magnético con el objetivo de mantener la muestra agitada a 300 r.p.m, garantizando así condiciones de homogeneidad en el seno del reactor durante todo el ensayo. Antes de comenzar el tratamiento se toma una alícuota de la muestra objeto de estudio para la determinación de las condiciones iniciales y se modifica el pH, si es necesario según las condiciones de operación fijadas en el ensayo, con la adición de NaOH 1N hasta alcanzar el valor deseado. A continuación se conecta el reactor a los frascos lavadores que contiene 250 mL de disolución de KI 2% (p/v), se introducen las condiciones de operación en el ozonizador, se pone en funcionamiento el equipo y se da paso al O₃ generado manteniendo fija la presión parcial de ozono a la entrada del reactor en 0.82 kPa. El caudal de oxígeno utilizado es de 50 L/h, el cual genera una dosis de O₃ de 1159 mgO₃/h. Los ensayos se realizan a temperatura ambiente (~23 °C) y por triplicado.

El tiempo de tratamiento seleccionado para llevar a cabo los ensayos es de 150 min, ya que es utilizado por otros autores en el tratamiento de vertidos de industrias agroalimentarias (Lucas et al., 2010, Beltrán et al., 1997; Lafi et al., 2009). Por tanto, tras el tratamiento, el ozono introducido en el sistema asciende aproximadamente a 1915 mg/L.

En los tratamientos basados en ozono (O_3/H_2O_2 y $O_3/H_2O_2/UV$), las dosis de peróxido de hidrógeno utilizadas son:

- 1017 mg/L: dosis seleccionada como nivel alto en el DOE.
- 2000 mg/L: dosis seleccionada para estudiar el efecto del incremento de este agente en sistema peroxona, considerando una relación en peso $[DQO/H_2O]=3$ teniendo en cuenta la $DQO_{inicial}$ del vertido (Lucas et al., 2010).

En el sistema peroxona se estudia la influencia de la metodología seguida para la adición de la dosis de H_2O_2 mediante dos procedimientos: adición de la dosis total correspondiente al ensayo a realizar directamente en el medio de reacción en el instante previo al comienzo del tratamiento y/o mediante adición de la dosis de H_2O_2 de forma escalonada en el tiempo, hasta alcanzar la misma dosis de peróxido de hidrógeno final que en el primer caso. Además, se realizan una serie de ensayos en los que se mantiene el pH constante en torno al valor de pH neutro ($pH \sim 7$), mediante su control y ajuste con NaOH 1N tras cada toma de muestra, con el objetivo de analizar el efecto de la variación (disminución) del pH por la evolución de la degradación de la materia orgánica en los tratamientos.

En los ensayos asistidos con radiación UV, se emplean las condiciones de operación y equipo descrito en el apartado 6.2.5. La lámpara UV se acopla al reactor cilíndrico y se pone en funcionamiento una vez fijados los parámetros de operación establecidos correspondientes a cada ensayo. En estos procesos, la lámpara se mantiene en funcionamiento durante todo el tiempo de aplicación de los tratamientos.

Durante la realización de los experimentos, se toman muestras a diferentes intervalos de tiempo con el fin de evaluar la efectividad de los tratamientos sobre la degradación de la materia orgánica (medido como COD y DQO), así como para analizar la evolución de los demás parámetros indicadores de tratamiento: pH, color real, color aparente y turbidez. Tanto el ozono como el peróxido de hidrogeno residual en las muestras tratadas se neutralizan con hidrógeno sulfito de sodio en cada toma de muestra y al finalizar el tratamiento para evitar que estas dosis residuales sigan ejerciendo su efecto, así como eliminar posibles interferencia en la determinación de algunos parámetros físico-químicos como la DQO.

6.4. RESULTADOS E INTERPRETACIÓN.

6.4.1. Identificación de la influencia del pH, concentración de H₂O₂ y radiación UV en los procesos basados en el ozono.

La Tabla 6.5 refleja la matriz de diseño de experimentos obtenida mediante el programa informático Statgraphics plus® 5.1 que se utiliza en el estudio del tratamiento. Además en esta tabla también se incluyen los resultados del factor respuesta Y_{COD} , definido en el apartado 6.3.6 del presente capítulo, obtenido en cada ensayo.

Tabla 6.5. Matriz de diseño y resultados de los procesos basados en el ozono en muestras sintéticas de aguas residuales citrícolas.

Experimento	pH	Radiación UV	H ₂ O ₂	Y_{COD}
1	9.0	ausencia	presencia	2.3
2	10.0	ausencia	ausencia	2.9
3	Natural	ausencia	ausencia	0.8
4	9.0	ausencia	ausencia	2.7
5	Natural	presencia	presencia	3.0
6	9.0	presencia	presencia	4.8
7	Natural	ausencia	presencia	2.7
8	10.0	presencia	ausencia	9.2
9	Natural	presencia	ausencia	3.1
10	10.0	ausencia	presencia	3.6
11	9.0	presencia	ausencia	13.0
12	10.0	presencia	presencia	8.8

La Figura 6.7 muestra la representación gráfica de la influencia de cada una de las variables seleccionadas sobre el factor respuesta. Como se puede observar, las tres variables estudiadas ([pH], [Radiación UV] y [H₂O₂]) presentan un efecto positivo sobre el factor respuesta ya que la pendiente de las rectas que las describe es positiva. Aunque, se puede decir que la variable menos influyente es [H₂O₂] ya que presenta una menor pendiente.

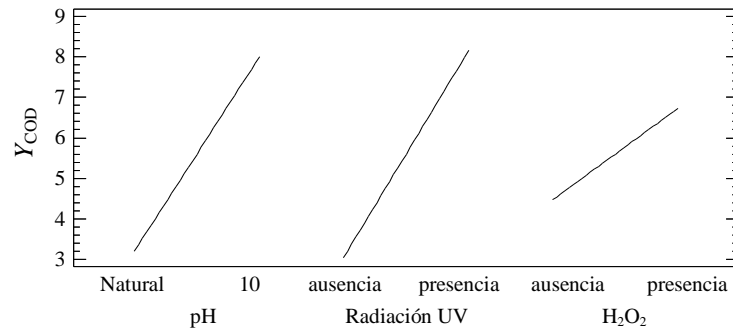


Figura 6.7. Influencia de las variables seleccionadas en los procesos basados en el ozono para el tratamiento de vertidos citrícolos.

Como se muestra en el diagrama de interacciones entre las variables sobre el factor respuesta (Figuras 6.8), existen interacciones que son influyentes en los sistemas ya que las líneas de tendencia que describen sus comportamientos tienden a cruzarse. Las interacciones que resultan significativas para las condiciones de trabajo seleccionadas son: [pH][Radiación UV] y [radiación UV] [H₂O₂]. Los resultados evidencian que un aumento en el pH del medio de reacción tiene un efecto positivo en el factor respuesta para las condiciones en presencia de radiación UV; mientras que, su incremento no ejerce prácticamente influencia en el factor respuesta para las condiciones en ausencia de radiación UV. Por otra parte, la presencia de radiación muestra un efecto positivo para ambas condiciones de ausencia/presencia de H₂O₂ en los procesos basados en el ozono.

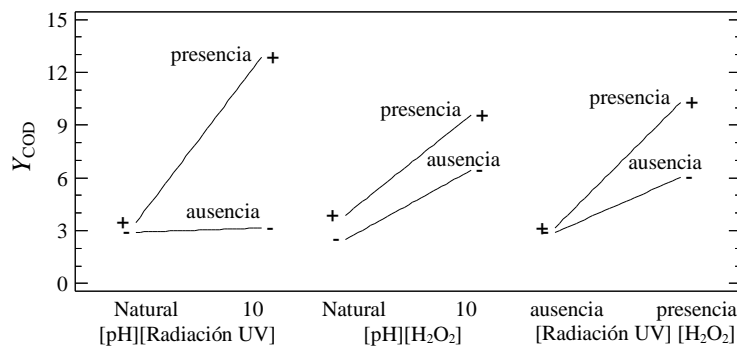


Figura 6.8. Representación gráfica de las interacciones entre variables en los procesos basados en el ozono para el tratamiento de vertidos citrícolos.

Finalmente, para conocer que variables e interacciones son significativas en el rendimiento de reducción de la materia orgánica, se representa en la Figura 6.9 el diagrama de Pareto. Este diagrama muestra que las variables e interacciones que

influyen en los procesos basados en ozono de una manera significativa son: [Radiación UV], [pH], [H₂O₂] y las interacciones [pH][UV] y [UV][H₂O₂].

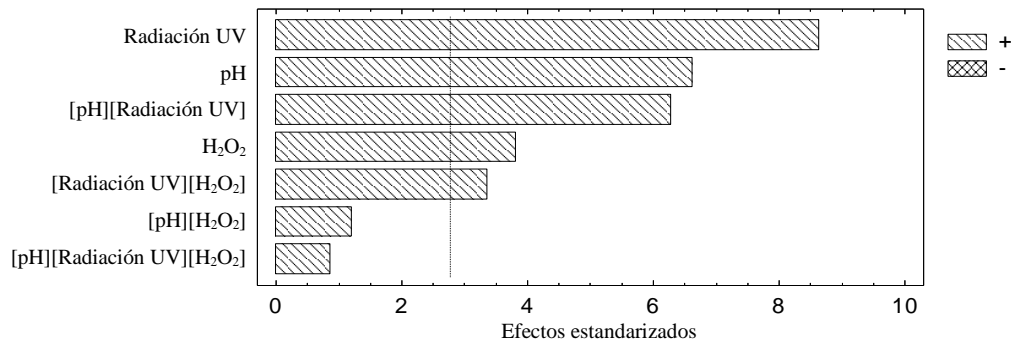


Figura 6.9. Diagrama de Pareto de los efectos estandarizados sobre el factor respuesta en los procesos basados en el ozono para el tratamiento de vertidos citrícolas.

6.4.2. Evolución de los parámetros de contaminación durante los procesos basados en el ozono.

6.4.2.1. Tratamiento de ozonización.

En la Tabla 6.6 se muestran los resultados obtenidos del análisis de los de los diversos parámetros físico-químicos de control en la muestras objeto de estudio tras 150 min de tratamiento de ozonización. Los valores corresponden con la media de las réplicas realizadas para cada experimento.

Tabla 6.6. Resultado de los parámetros de control en el tratamiento de ozonización sobre vertidos citrícolas.

Parámetros	pH inicial		
	4	9	10
Y _{DQO} (%)	2.5	2.7	3.0
Y _{COD} (%)	1.0	2.7	2.9
Y _{color aparente} (%)	75.9	90.2	93.3
Y _{color real} (%)	100	100	100
Y _{turbidez} (%)	71.5	73.0	73.9
pH final	3.0	6.2	6.4
O ₃ consumido (mg/L)	300	306	350
Eficiencia de ozonización ^a (%)	40.4	40.4	46.3

^a 60 min de reacción.

Según los resultados de los tratamientos de ozonización llevados a cabo a diferentes valores de pH (Tabla 6.6), la materia orgánica disuelta no es eliminada mediante estos tratamientos ya que se alcanza como máximo un 3% de reducción (%DQO y %COD). El desarrollo de la degradación de la materia orgánica presente en los vertidos citrícolas mediante los procesos de ozonización es complejo dado la diversidad de compuestos presentes, teniendo en cuenta que estos forman parte de la propia materia prima (frutos cítricos) los compuestos mayoritarios del agua residual objeto de estudio son azúcares reductores, pectinas solubles, sacarosa, vitaminas del complejo B y C, y ácidos orgánicos como el ácido glucónico, láctico, acético, cítrico y málico, entre otros. Varios de estos compuestos presentan una baja reactividad directa frente al ozono (Rice y Netzer, 1982; Benítez et al., 1994; Benítez et al., 1997), por lo que es de suponer que el régimen cinético basado en la reacción de reducción de la concentración de la materia orgánica sea lento.

De acuerdo con la literatura, durante el proceso de ozonización se generan compuestos orgánicos intermedios, como los ácidos carboxílicos (considerando la disminución del pH en el medio de reacción), que no pueden ser oxidados totalmente ya que no reaccionan fácilmente con el ozono (Hoigné and Bader, 1983). Estos compuestos intermedios se van acumulando con el transcurso de la reacción y contribuyen a la concentración de materia orgánica en la muestra final tratada (150 min). Ácidos, hidroxi-aldehídos, compuestos carbonilos y epóxidos son los más frecuentemente citados en la literatura como los productos de oxidación del β -caroteno (Benevides et al., 2011), uno de los principales compuestos presentes en los efluentes citrícolas.

Teniendo en cuenta la similitud de los resultados de eliminación de los parámetros de contaminación alcanzados para todo el rango de pH de operación en que se llevan a cabo los tratamientos de ozonización, se puede decir que no existe una influencia del pH en la eficiencia de estos procesos en el tratamiento de vertidos citrícolas. Además, en las condiciones de operación seleccionadas para llevar a cabo los ensayos, el ozono tanto por la acción directa como por el mecanismo radicalario no evidencia un potencial oxidante suficiente para el tratamiento de estos vertidos.

En las Figuras 6.10 y 6.11 se muestra la evolución del color (real y aparente) y la turbidez a lo largo del tratamiento de ozonización. Como se puede observar el color real

se elimina totalmente a los 60 min de tratamiento. De la misma manera, el color aparente se reduce a los 60 min de reacción, aunque en ninguno de los casos se logra la eliminación completa de este parámetro (Tabla 6.6).

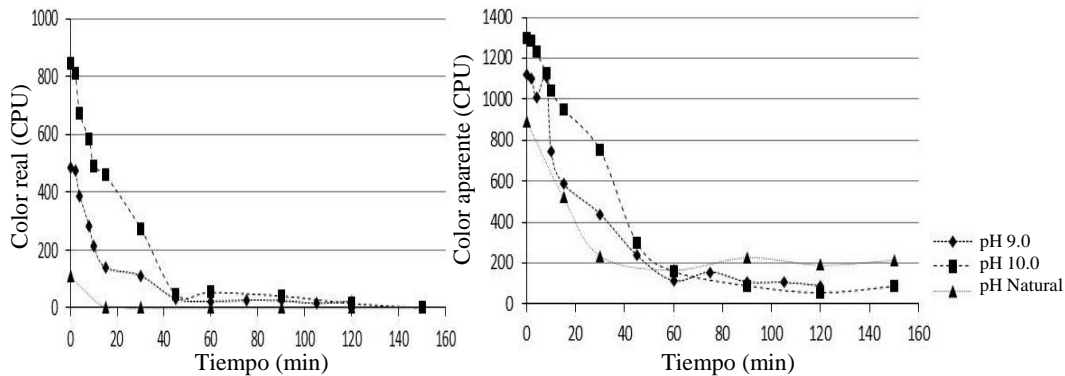


Figura 6.10. Evolución del color con la aplicación del tratamiento de ozonización.

La turbidez, que está muy ligada a la presencia de los compuestos de naturaleza orgánica que dan origen al color de las aguas residuales citrícolas, se reduce hasta valores en el intervalo de 32–40 NTU tras 150 min de aplicación de los diferentes tratamientos (Figura 6.11). En condiciones de pH natural de los vertidos (pH ácido) 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, que de conjunto a la ocurrencia de los procesos de neutralización de cargas de la materia orgánica coloidal, dado por el acondicionamiento del pH hasta las condiciones de operación establecidas para cada ensayo, favorece la degradación de los compuestos que aportan turbidez a los vertidos.

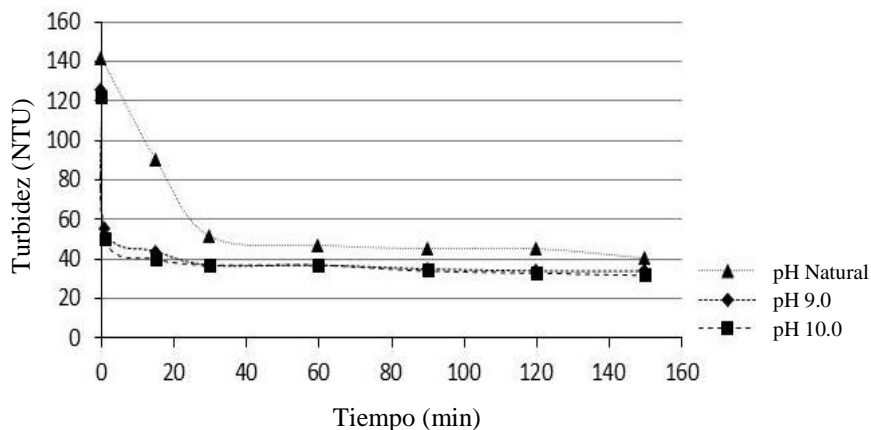


Figura 6.11. Evolución de la turbidez con la aplicación del tratamiento de ozonización.

La eficiencia de los tratamientos de ozonización, considerando que la mayor incidencia de los procesos ocurre en los primeros minutos de tratamiento, se determina para 60 min ya que tiempos de reacción superiores disminuye la eficiencia de utilización de ozono. Bajo estas circunstancias, los niveles medibles de ozono consumido pueden desarrollarse rápidamente debido a que algunos compuestos que aportan materia orgánica reaccionan rápidamente con el ozono. En este tiempo de reacción, según la Ecuación 6.34, el ozono consumido por las muestras puede llegar a alcanzar 350 mgO₃/L y la eficiencia de los tratamientos alcanza valores entorno al 40% y se eleva hasta un 46% cuando los tratamientos se llevan a cabo a pH 10. Estos valores de eficiencia indican que la mayor parte de la dosis de ozono introducida abandona el reactor sin ser consumido por las reacciones que tienen lugar. En la Tabla 6.6 se muestran los resultados de O₃consumido y eficiencia de ozonización determinados para este tiempo.

6.4.2.2. Tratamiento de peroxona.

La adición de peróxido de hidrógeno en el tratamiento de ozonización (proceso peroxona) no supone una mejora relevante del rendimiento de degradación de la materia orgánica presente en las muestras objeto de estudio tras 150 min de tratamiento. En la Tabla 6.7 se muestran los valores medios de los resultados obtenidos del análisis de los de los diversos parámetros físico-químicos de control correspondientes a los ensayos realizados.

En principio, tal y como se ha comentado en el apartado 6.2 del presente capítulo, en medio acuoso se puede incrementar la acción del ozono adicionando H₂O₂ al proceso, el cual se puede disociar en su base conjugada (HO₂⁻ (pKa = 11.6)), que es la responsable de acelerar la descomposición del ozono y activar el mecanismo indirecto de actuación del ozono, favoreciéndose la generación de ROS altamente reactivos, en mayor medida radicales hidroxilo (Rivera-Utrilla et al., 2006; Chen et al., 2008; Wu et al., 2008). Sin embargo, en el rango de pH de trabajo, la concentración de HO₂⁻ es despreciable y el H₂O₂ se encuentra en exceso pudiendo actuar como “scavenger” de las ROS generadas en la auto descomposición del O₃, disminuyendo así su producción total (Andreozzi et al., 1999; Sharita et al., 2007; Miguel, 2010).

Tabla 6.7. Resultado de los parámetros de control en el tratamiento de peroxona sobre vertidos citrícolas.

Parámetros	[H ₂ O ₂]					
	1017 mg/L			2000 mg/L	1017 mg/L (adición progresiva)	
	pH inicial			pH controlado	pH inicial	pH controlado
	4	9	10	pH~7	9	pH~7
Y _{DQO} (%)	3.5	2.0	4.0	7.3	6.9	13.9
Y _{COD} (%)	2.7	2.3	3.6	6.1	5.5	10.6
Y _{color aparente} (%)	54.9	98.5	97.6	97.0	94.0	80.7
Y _{color real} (%)	100	100	100	100	100	100
Y _{turbidez} (%)	68.9	98.9	94.4	76.4	92.2	78.9
pH final	3.4	4.9	5.3	7.8	4.7	7.6
O ₃ consumido (mg/L)	330.6	395.6	496.7	478.7	ND	ND
Eficiencia de ozonización ^a (%)	43.8	52.3	65.7	63.4	-	-

^a 60 min de reacción. ND: no determinado

En los tratamientos peroxona (H₂O₂ =1017 mg/L) a pH básico, la reducción del color aparente alcanza el 97% y 100% la reducción del color real y la turbidez muestra un reducción superior al 69% en todos los casos. Sin embargo, la degradación de la concentración de materia orgánica, medida como DQO y COD, no muestra resultados relevantes (Tabla 6.7). Lo que corrobora que los procesos de oxidación de la materia orgánica mediante el ozono y las ROS generada por estos sistemas solo producen una degradación parcial de los compuestos orgánicos presentes en estos vertidos. Un control del pH, manteniendo el pH en torno al neutro durante todo el tratamiento, influye positivamente en la reducción de los parámetros físico-químicos estudiados.

La Figura 6.12 muestra la evolución de la reducción del color (real y aparente) de las muestras sintéticas de aguas residuales citrícolas mediante el proceso peroxona. La reducción del color real en estos procesos se produce más rápidamente debido a la acción del H₂O₂ combinado con O₃, alcanzándose aproximadamente a los 30 min de reacción el 100% de eliminación, excepto para las condiciones iniciales de pH natural de las muestras sintéticas (pH~4.0), donde el tratamiento es más lento. Se observa un comportamiento similar en la reducción del color aparente, donde se mejoran los resultados con respecto a los obtenidos en el tratamiento de ozonización a pHs básico para igual tiempo de reacción. Al igual que ocurre en los tratamientos de ozonización, a

los 60 min se alcanza de manera general los valores máximos de reducción y a tiempos superiores a este no se obtienen variaciones relevantes en los resultados.

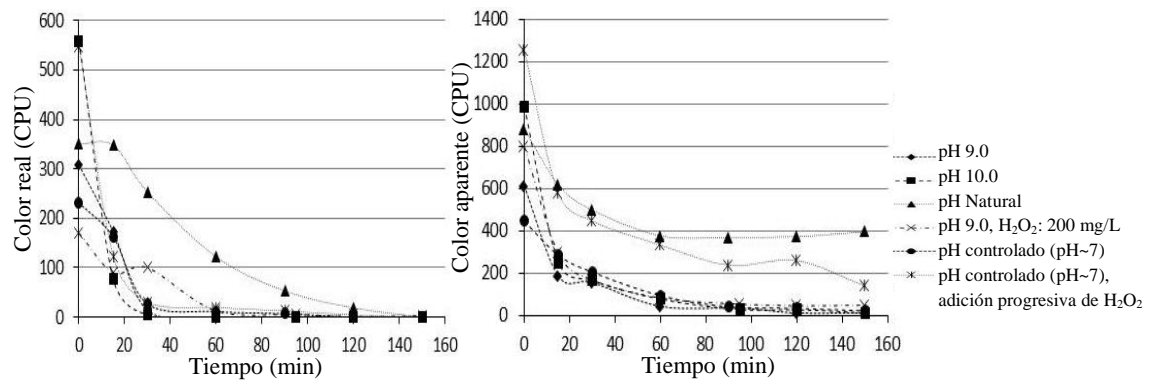


Figura 6.12. Evolución del color con la aplicación del tratamiento O_3/H_2O_2 .

La Figura 6.13 muestra los resultados derivados del análisis de la evolución de la turbidez en las muestras tras la aplicación del tratamiento peroxona. Se observa cómo es posible alcanzar una mayor reducción de la turbidez presente en las muestras objeto de estudio a partir de la combinación de ambos agentes oxidantes en los procesos, en comparación con la aplicación del ozono únicamente (procesos de ozonización). A los 60 min de reacción se logra alcanzar valores inferiores a 35 NTU de turbidez en las muestras tratadas, para todos los ensayos a pH básico. En los ensayos realizados al pH natural de las muestras sintéticas (pH~4.0), pese a obtenerse reducciones finales considerables (42.6 NTU) se requiere más tiempo de tratamiento para alcanzarlo.

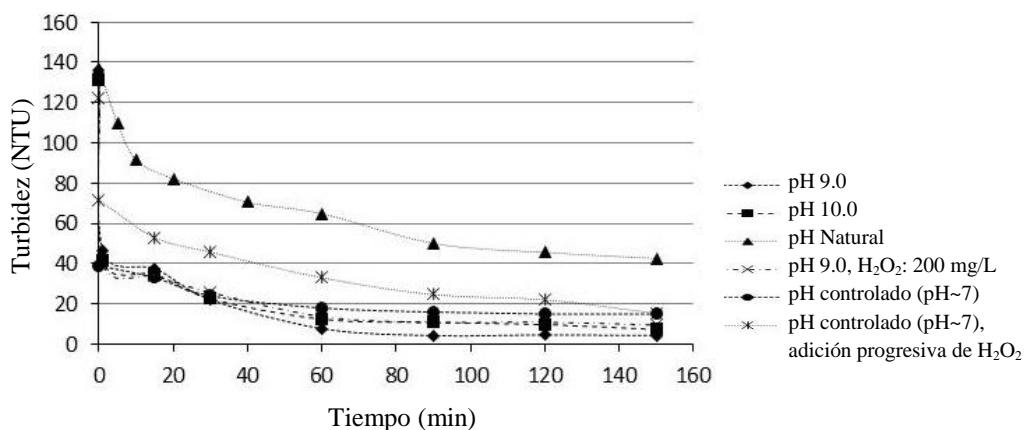


Figura 6.13. Evolución de la turbidez con la aplicación del tratamiento O_3/H_2O_2 .

Si se utiliza una mayor dosis de peróxido de hidrógeno en el sistema peroxona a pH 9 (2000 mg/L), se aumenta ligeramente los rendimientos de degradación de materia

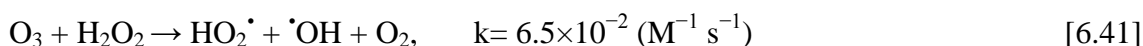
orgánica obtenidos para iguales condiciones de operación y una dosis de 1017 mg/L de H_2O_2 (Tabla 6.7). Sin embargo, no se mejoran los resultados alcanzados en los tratamientos llevados a cabo con una dosis de 1017 mg/L de H_2O_2 y control de pH (pH~7 durante todo el tratamiento); por lo que, mantener condiciones de pH básico durante los ensayos tiene una mayor significación en los tratamientos. El rendimiento del tratamiento peroxona depende en gran medida de la relación $[\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3]$, de hecho cuando la dosis de peróxido de hidrógeno se encuentra por encima de determinado valor “óptimo”, el H_2O_2 actúa como scavenger de radicales (Alnaizy y Akgerman, 2000; Lin et al., 2009; Miguel, 2010) y por tanto no mejora la eficiencia de los procesos. Algunos estudios (Miguel, 2010; Laos, 2012) sugieren que la relación en peso óptima es 0.5, que resulta muy similar a la utilizada en los tratamientos en los que se ha empleado una dosis de peróxido de hidrógeno de 1017 mg/L ($[\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3] = 0.53$ (w/w)).

Los ensayos realizados con una adición escalonada de peróxido de hidrógeno resultan más eficaces que una única adición al inicio de la reacción. Mediante esta metodología de dosificación de H_2O_2 , el rendimiento de degradación de materia orgánica aumenta respecto a los obtenidos en iguales condiciones de operación (1017 mg/L de H_2O_2 y pH~7 durante todo el tratamiento) de 7.3% a 13.9% (medido como COD) y referido a la DQO de 6.1% a 10.6% (Tabla 6.7). Según Kosaka et al. (2001), en los POAs que implican el uso de H_2O_2 , una adición escalonada puede ser más eficaz que una única adición al inicio ya que contribuye a mantener una concentración de H_2O_2 elevada en el medio de reacción. Por otro lado, la composición del vertido va variando a lo largo del tratamiento, lo que puede modificar así la necesidad de peróxido de hidrógeno. El análisis de la concentración de peróxido de hidrógeno residual muestra que este reactivo se consume casi en su totalidad cuando los ensayos se llevan a cabo con una adición escalonada, lo que involucra un mayor aprovechamiento de dichas dosis (Tabla 6.8).

Tabla 6.8. Concentración de peróxido de hidrógeno residual

Tratamiento $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	
$\text{H}_2\text{O}_2 = 1017$ mg/L pH controlado (pH~7)	H_2O_2 residual (mg/L)
Adición escalonada de H_2O_2	25
Adición única e inicial de H_2O_2	500

Los niveles de ozono consumido, según la Ecuación 6.34, transcurridos 60 min de tratamiento (considerando que la mayor incidencia de los procesos ocurre en los primeros minutos de tratamiento) pueden llegar a alcanzar 497 mgO₃/L. En este tiempo de reacción, la eficiencia de ozonización muestra resultados que van desde 44% hasta 66% según aumenta pH inicial del medio de reacción (Tabla 6.7). La presencia de H₂O₂ en los procesos basados en el ozono eleva la eficiencia de ozonización, aunque esto no se deba solo probablemente a un mayor consumo ozono en la reacción de oxidación con la materia orgánica presente, sino más bien a la reacción de directa del ozono con el H₂O₂ y a un aumento de la velocidad de las reacciones que tienen lugar (Ecuaciones 6.6 y 6.41).



6.4.2.3. Tratamientos asistidos con radiación UV.

La incorporación de la radiación UV en los tratamientos de ozonización y peroxona (O₃/UV y O₃/H₂O₂/UV) mejora de manera general los parámetros de eficiencia de los procesos basados en el ozono en iguales condiciones iniciales de operación. En las Tabla 6.9 y 6.10 se muestran los valores medios de los resultados obtenidos del análisis de los de los diversos parámetros físico-químicos de control correspondientes a los ensayos realizados en ambos tratamientos.

Tabla 6.9. Resultado de los parámetros de control en el tratamiento O₃/UV sobre vertidos citrícolas.

Parámetros	pH inicial		
	4	9	10
Y _{DQO} (%)	1.6	7.0	9.5
Y _{COD} (%)	3.1	13.0	9.2
Y _{color aparente} (%)	86.4	97.4	98.9
Y _{color real} (%)	100	100	100
Y _{turbidez} (%)	78.7	93.5	97.1
pH final	2.9	5.3	5.3
O ₃ consumido (mg/L)	331	436	498
Eficiencia de ozonización ^a (%)	43.8	57.6	65.9

^a 60 min de reacción.

Tabla 6.10. Resultado de los parámetros de control en el tratamiento O₃/H₂O₂/UV sobre vertidos citrícolas.

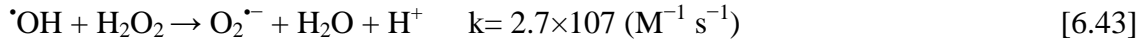
Parámetros	pH inicial			pH controlado
	4	9	10	pH~7
Y _{DQO} (%)	4.5	11.0	15.4	15.7
Y _{COD} (%)	3.0	4.8	8.8	10.9
Y _{color aparente} (%)	95.4	97.4	98.7	98.7
Y _{color real} (%)	100	100	100	100
Y _{turbidez} (%)	91.8	96.4	95.9	95.4
pH final	3.0	4.5	4.6	7.9
O ₃ consumido (mg/L)	336	436	531	517
Eficiencia de ozonización ^a (%)	44.4	57.6	70.2	68.4

^a 60 min de reacción

En estos tratamientos (O₃/UV y O₃/UV/H₂O₂), se alcanza una mayor eliminación de la concentración de materia orgánica bajo condiciones iniciales de pH básico (7–16 %DQO y 4–11 %COD) como resultado de una mayor reacción de las ROS ($\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ y $\text{O}_3^{\cdot-}$) con los compuestos orgánicos presentes en los vertidos (Tablas 6.9 y 6.10). Mediante el sistema O₃/UV/H₂O₂ se alcanza de manera general los mejores resultados de reducción de los parámetros físico-químicos estudiados; tal y como han mostrado otros autores (Agustina et al., 2005; Rosenfeldta et al., 2006; Miguel, 2010) la combinación de estos tres agentes oxidantes da lugar a rendimientos mayores que su aplicación aislada. En estos ensayos, mediante un control del pH en torno al neutro (pH~7) durante todo el tratamiento se contrarresta en gran medida la acción escavenger de los radicales generados por el peróxido que bajo a estas condiciones de operación tiene lugar, alcanzándose los mayores rendimientos de eliminación de materia orgánica de los procesos basados en el ozono estudiados.

La mayor producción de ROS en los procesos foto-asistidos se debe a que en presencia de radiación UV, la foto-descomposición del ozono conduce a la formación de peróxido de hidrógeno y radical hidroxilo (Ecuación 6.26) y la fotólisis del H₂O₂ produce dos radicales hidroxilo por cada molécula de peróxido de hidrógeno (Ecuación 6.42). A esto se adiciona, como ya ha sido mencionado anteriormente la producción de radicales hidroxilo, aunque a una menor velocidad (Ecuación 6.41), producto de la reacción del ozono con el H₂O₂, que en el sistema O₃/H₂O₂/UV es potencializado significativamente debido al H₂O₂ complementario agregado al sistema de reacción (Ecuación 6.43).

Acorde con esta mayor producción de $\cdot\text{OH}$, los tratamientos conducen a un mayor rendimiento de degradación de la materia orgánica.



La presencia de radiación UV en los procesos basados en el ozono acelera de manera general la velocidad de la reacción en el tratamiento de vertidos citrícolos. Producto de ello, se observa una rápida reducción del color real hasta valores cercanos al 100% en los primeros 15–20 min de tratamiento, lo que resulta más marcado para el sistema en que se combinan los tres agentes oxidantes (Figuras 6.14 y 6.15), en correspondencia con el intervalo en que se produce una disminución más marcada del pH del medio de reacción, hasta valores en torno al neutro (7.0–7.5).

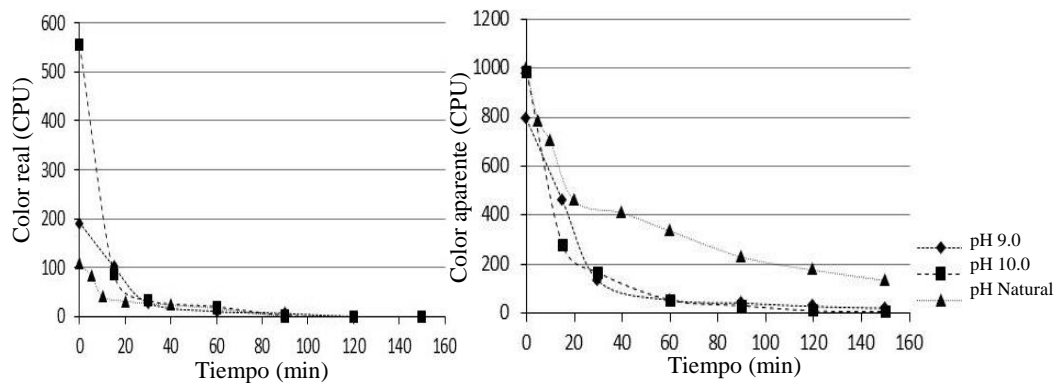


Figura 6.14. Evolución del color con la aplicación del tratamiento O_3/UV .

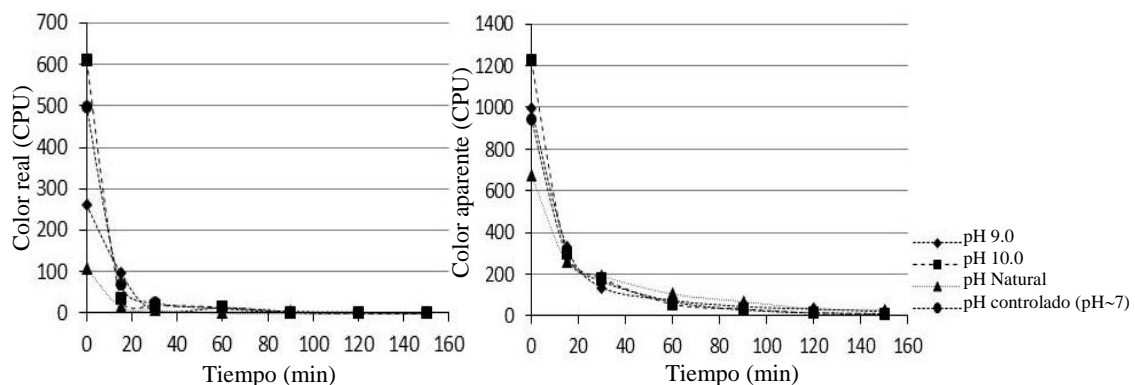


Figura 6.15. Evolución del color con la aplicación del tratamiento $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

Similar a los resultados obtenidos en los procesos basados en el ozono estudiados en los apartados anteriores (O_3 , O_3/OH^- y $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), el color aparente muestra una marcada

reducción al inicio de los tratamientos (60 min) (Figuras 6.14 y 6.15); siendo relevante los resultados obtenidos en el tratamiento $O_3/UV/H_2O_2$ a pH natural. En este intervalo de tiempo se supone la degradación rápida de compuestos fácilmente oxidables, principalmente los que aportan el color característico a estos vertidos. Posterior a este período de tiempo se tienen subproductos más difíciles de eliminar y la ocurrencia de reacciones secundarias.

En las Figuras 6.16 y 6.17 se muestra la evolución de la turbidez durante los tratamientos O_3/UV y $O_3/H_2O_2/UV$. Como se pueden observar, se determinan reducciones superiores al 90% (valores inferiores a 20 NTU) tras 60 min de tratamiento, excepto para los tratamientos O_3/UV a pH natural de las muestras (pH~4). La interacción entre los tres agentes oxidantes en condiciones de pH ácido hace que la degradación final de la turbidez sea mayor en los procesos $O_3/H_2O_2/UV$ a estas condiciones de operación.

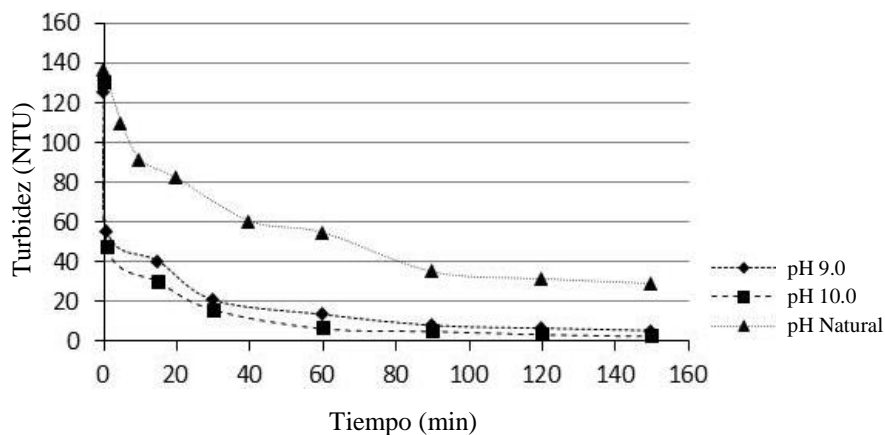


Figura 6.16. Evolución de la turbidez con la aplicación del tratamiento O_3/UV .

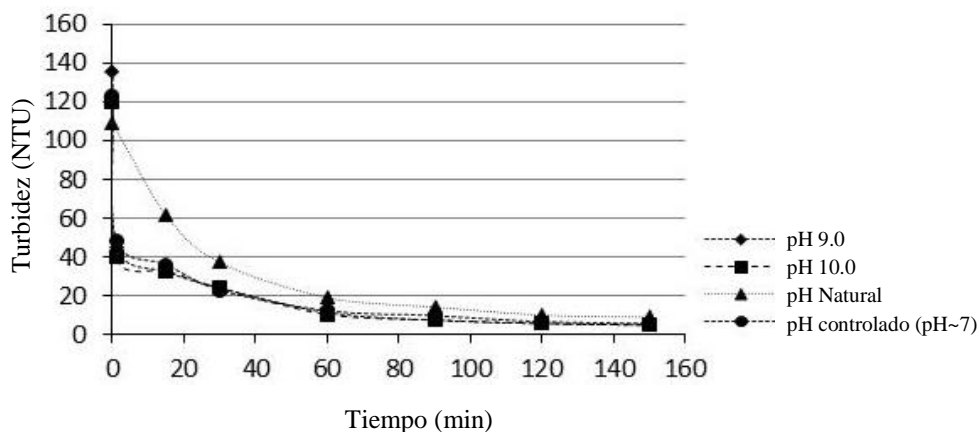


Figura 6.17. Evolución de la turbidez con la aplicación del tratamiento $O_3/H_2O_2/UV$.

En el proceso $O_3/H_2O_2/UV$ se observa un mayor consumo de ozono (Tabla 6.10), lo que sugiere una mayor eficiencia de utilización del ozono introducido al sistema. La eficiencia de ozonización después de 60 min de reacción (considerando que la mayor incidencia de los procesos ocurre en los primeros minutos de tratamiento) aumenta con el pH inicial en que se llevan a cabo ambos tratamientos foto-asistidos, desde 44% (pH ácido, pH natural de las muestras) hasta 57–70% (pH básico, ensayos realizados a pH > 7). A pH natural no se determinan diferencias relevantes en el consumo de ozono entre los diferentes procesos basados en el ozono estudiados, mientras que a pH 9–10 se determina una diferencia del 10–20% de estos procesos respecto a los tratamientos de ozonización y entre un 25–30% respecto a los tratamientos peroxona.

6.4.3. Generalidades del tratamiento de vertidos citrícolas mediante procesos basados en el ozono.

De manera general, mediante los procesos basados en el ozono estudiados (O_3 , O_3/OH^- , O_3/UV , O_3/H_2O_2 y $O_3/H_2O_2/UV$) se determina una reducción muy importante del color y la turbidez presente en las muestras sintéticas de aguas residuales citrícolas. Sin embargo, esto no sucede así con la reducción de la concentración de materia orgánica (medida como DQO y COD) donde se alcanza como máximo un rendimiento de eliminación de estos parámetros del 16% y 11% respectivamente, de lo cual se deduce que no se ha conseguido llegar a mineralizar la mayor parte de la materia orgánica presente y sugiere que lo que ocurre en estos procesos es tan solo la degradación de las cadenas de carbono y que se han eliminado ciertos dobles enlaces. Precisamente la materia orgánica que ha podido ser degradada parcialmente es la que confiere el color y turbidez a la muestras objeto de estudio, por lo que se ha observado en la evolución de la reducción de estos parámetros.

El color presente en estos efluentes 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 pigmentos naturales entre los que se encuentran compuestos carotinoides que proporcionan el color típicamente naranja del zumo y de la piel de esta fruta (apartado 2.4.2.2). Diversos estudios, atribuyen a estos compuestos propiedades antioxidantes, atrapadores de radicales y bloqueantes del oxígeno atómico (Abdel-Aal y Akhtar, 2006; Qian et al., 2012).

La estructura química básica de los carotenoides consiste en tetraterpenoides conectados por unidades opuestas en el centro de la molécula con una cadena polimérica que va de 3 a 15 dobles enlaces conjugados (Melendez-Martinez et al., 2007). Todos estos dobles enlaces presentes en la cadena molecular de los carotenos son sitios potenciales para reaccionar con el ozono, generando producto de la oxidación una gran variedad de compuestos orgánicos de bajo peso molecular, que son más difíciles de oxidar. Además, atendiendo a su habilidad para atrapar radicales libres, estos pigmentos son las primeras sustancias a oxidarse, lo que propicia una rápida reducción del color presente en las muestra (Jesus et al., 2011). Si el objetivo del tratamiento de los vertidos citrícolas fuera la eliminación del color, los procesos basados en el ozono son una técnica adecuada.

A pH 10 se alcanzan de manera general los mejores resultados de reducción de los parámetros indicadores de la evolución de los procesos, lo que es debido a que la descomposición del ozono en ROS es mayor a pH básico (Hoigné y Bader, 1976), por lo que la degradación de los compuestos presentes en estos vertidos es más reactiva ante las ROS que ante el ozono molecular. Además, en los procesos combinados con peróxido de hidrógeno y radiación UV, se aumenta la producción de radicales $\cdot\text{OH}$ generados a partir de la base conjugada del H_2O_2 , favorecida su formación a estas condiciones (Saritha et al., 2007).

El sistema $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, empleando una concentración de 1017.2 mg/L de H_2O_2 y un control del pH durante todo el tratamiento por encima de 7 resulta ser la alternativa más efectiva, ya que se alcanzan los mayores rendimientos de degradación de materia orgánica, 15.7% y 10.9% medidos como DQO y COD respectivamente. Además, estos tratamientos muestran resultados relevantes en la eliminación del color y la turbidez para todas las condiciones iniciales.

Teniendo en cuenta que el principal objetivo del tratamiento de los vertidos citrícolas es la disminución de la concentración de materia orgánica hasta un nivel en el cual los vertidos parcialmente degradados puedan ser tratados mediante el tratamiento biológico descrito en el capítulo 4 de la presente memoria de tesis, ninguno de los procesos basados en el ozono estudiados en las condiciones de operación propuesta partiendo de este criterio resulta ser una etapa de proceso adecuada desde el punto de vista técnico. La aplicación de estos tratamientos solo se justifican si los objetivos que se persiguen

tienen el propósito de eliminar sustancias tóxicas que se puedan encontrar en pequeñas concentraciones y hacer más biodegradables, mediante su oxidación parcial, los compuestos refractarios a tratamientos biológicos posteriores.

Capítulo 7.

**Depuración de vertidos citrícolas mediante
tratamientos combinados**

CAPÍTULO 7. DEPURACIÓN DE VERTIDOS CITRÍCOLAS MEDIANTE TRATAMIENTOS COMBINADOS.

7.1. INTRODUCCIÓN.

Los diferentes procesos físicos, químicos y biológicos desarrollados para el tratamiento de aguas residuales poseen distintas limitaciones inherentes en su aplicabilidad, efectividad y coste, por lo que a menudo, la alternativa más viable es una combinación de estos procesos. En este contexto, la utilización de tratamientos combinados compuestos por procesos de oxidación avanzada y tratamientos convencionales presentan ciertas mejoras respecto a los sistemas de tratamiento tradicionales, ya que permite obtener mayor eficacia en los sistemas de depuración, a la vez que hace que sean sistemas de tratamientos más competitivos en términos económicos y por tanto aplicables a escala industrial. Las combinaciones posibles que se pueden dar en este sentido, se resumen en tres categorías: procesos de oxidación avanzada con un proceso físico-químico convencional, con un tratamiento biológico o con otro procesos de oxidación avanzada (Gogate y Pandit, 2004).

Respecto al tratamiento combinado con un tratamiento físico-químico, los principales procesos que se han integrado con POAs como opción para la depuración de aguas residuales industriales son: coagulación-floculación, adsorción en carbón activo, filtración y separación por membranas (Hai et al., 2007), siendo el más utilizado la coagulación-floculación. La eficacia de las operaciones posteriores de tratamiento dependen del éxito de estos procesos en la etapa anterior o posterior al tratamiento de oxidación química (Aguilar et al., 2002).

Según investigaciones realizadas sobre efluentes de alpechín tratados mediante sistemas combinados compuestos por una primera etapa de craqueo ácido y coagulación, seguido de tratamientos mediante procesos basados en el ozono, peróxido de hidrógeno y radiación UV es posible obtener buenos resultados de mineralización (entre el 97% y 99% de reducción de la DQO inicial) de estos vertidos (Kestioglu et al., 2005). Otras opciones de tratamiento investigadas para este tipo de efluentes es la aplicación de un sistema combinado mediante coagulación (cal, coagulantes orgánicos, etc.) y

tratamientos de ozonización (Bettazzi et al., 2007) o fotocátalisis (Rizzo et al., 2008), entre otros. Otras investigaciones muestran la integración de varios procesos mediante una combinación cíclica de dos o más etapas (Hsu et al., 1998).

Investigaciones relacionadas con el uso de sistemas compuestos por oxidación mediante reactivo Fenton y procesos físico-químicos, objeto de esta investigación, son llevadas a cabo por Ginos et al. (2006) sobre efluentes procedentes de una planta de extracción de aceite de oliva en Grecia (DQO inicial de 29300 mgO₂/L). Con esta combinación se disminuye la DQO y la concentración de fenoles totales y sólidos en suspensión en un 61%, 84% y 98%, respectivamente. Por su parte, Gomec et al. (2007) trató efluentes procedentes de una planta de procesamiento de aceite de oliva en Turquía, mediante la aplicación de distintos métodos físico-químicos como pretratamiento y estudiaron la mejora en la reducción de la DQO al incluir una etapa de oxidación Fenton de las aguas pretratadas. Rizzo et al. (2008) en el tratamiento de este tipo de efluente mediante coagulación y un proceso Fenton o foto-Fenton alcanza una eliminación del 85% y el 95% de la DQO, respectivamente. Beltrán-Heredia et al. (2005) propone la combinación de un proceso Fenton seguido por una etapa de coagulación-floculación para el tratamiento de vertidos vinícolas con una DQO_{inicial} de 16225 mgO₂/L y obtiene reducciones de materia orgánica mediada como DQO del 84%.

En los últimos años, se ha descrito además como una opción efectiva y económica para el tratamiento de aguas residuales provenientes de diversas industrias, la combinación entre diversos POAs y procesos biológicos, siendo la opción más investigada el uso de un POA como pretratamiento, con el objetivo reducir el contenido en materia orgánica o para transformar los compuestos orgánicos persistentes en intermedios más biodegradables para que puedan ser mineralizados mediante un tratamiento biológico convencional, con un coste considerablemente menor (Mantzavinos et al., 1999; Pulgarin et al., 1999; Parra et al., 2000; Sarria et al., 2003; Mantzavinos y Psillakis, 2004; Khare et al., 2007). Siendo posible incluir en el proceso combinado un tratamiento físico-químico que permita un mejor funcionamiento del sistema (Ahn et al., 1999) e incluso la posibilidad de obtener un efluente con calidad para reutilizar en la propia industria (Lin y Chen, 1997; Marcucci et al., 2002; Bes-Pia et al., 2003).

Entre los POAs, los procesos Fenton y pseudo-Fenton se ha descrito como uno de los más adecuados en investigaciones relacionadas con el uso de sistemas acoplados de oxidación avanzada y biológico para la descontaminación de aguas residuales (Oller et al., 2011). En el tratamiento de efluentes del sector de la industria alimentaria, además de producir un grado de mineralización significativo, dan lugar a un aumento de la biodegradabilidad, pudiendo emplearse como paso previo a un reactor biológico convencional (Beltrán-Heredia et al., 2001; Bressan et al., 2004). Estudios previos llevados a cabo por el grupo de investigación de “Calidad y Tratamiento de Aguas” de la Universidad de Zaragoza muestran que la aplicación de procesos combinado foto-Fenton/tratamiento biológico de lodos activos es apropiado para la depuración de vertidos de la industria vinícola (Mosteo, 2006; Mosteo et al., 2007, 2008).

El sistema combinado Fenton con un tratamiento biológico llevado a cabo en un reactor discontinuo secuencial (SBR), objeto de esta investigación, ha sido utilizado con éxito en los últimos años para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con diversos compuestos refractarios y recalcitrantes (García-Montano et al., 2006; Christensen et al., 2009; Guo et al., 2010; Elmolla et al., 2011; Blanco et al., 2012). Algunas investigaciones, han utilizado este tipo de sistemas para el tratamiento de efluentes agroindustriales (Wu et al., 2013). Sin embargo, hasta la fecha no se han encontrado investigaciones sobre el tratamiento de efluentes citrícolas con este sistema de depuración.

En este capítulo se muestran los resultados relativos al tratamiento de vertidos citrícolas mediante sistemas compuestos por procesos convencionales, específicamente coagulación-floculación y tratamiento biológico de lodos activos en un SBR, y pseudo-Fenton en fase homogénea asistido por radiación UV-vis artificial. Como resultado final, se realiza una propuesta de depuración teniendo en cuenta la normativa vigente en Cuba. Las líneas de tratamiento seleccionadas son:

- Coagulación-Floculación-Decantación/Pseudo-Fenton (CFD/PF).
- Pseudo-Fenton/Coagulación-Floculación-Decantación (PF/CFD).
- Pseudo-Fenton/Coagulación-Floculación-Decantación/Tratamiento Biológico (PF/CFD/SBR).

7.2. Estrategia general para el desarrollo de sistemas combinado de tratamiento.

Como se ha indicado en el apartado anterior, el acoplamiento de un proceso de oxidación avanzada y un tratamiento convencional, como puede ser la coagulación-floculación y/o tratamiento biológico, es una alternativa viable para el tratamiento de vertidos con altas concentraciones de materia orgánica. Siendo necesario, antes de proponer el sistema de tratamiento combinado, conocer el comportamiento y la eficiencia de los procesos involucrados en el tratamiento del vertido objeto de estudio.

En el capítulo 4 de la presente memoria se muestra como los tratamientos físico-químicos de coagulación-floculación-decantación mejoran muchas de las características de los vertidos citrícolas, fundamentalmente, el color, la turbidez y los SST. Mientras que el tratamiento biológico propuesto en simple etapa (SBR) es capaz de tratar de manera efectiva vertidos citrícolas sintéticos con valores de concentración inicial de materia orgánica de hasta de 2150 mgO₂/L (medida como DQO), valores que se pudieran considerar bajos para este tipo de efluentes. Sin embargo, se demuestra que este tratamiento no depura de manera satisfactoria este tipo de vertidos cuando presentan alta concentración de materia orgánica inicial (6000–10000 mgO₂/L), valores habituales de los efluentes de las industrias de procesamiento de cítricos. De la misma manera, en el capítulo 5 se muestran los resultados relativos a la aplicación de procesos pseudo-Fenton y se presenta la posibilidad de utilizar el proceso pseudo-Fenton homogéneo asistido con radiación UV-vis, como etapa previa a un tratamiento biológico aerobio, ya que produce la degradación parcial de la materia orgánica presente en los vertidos necesaria para que el tratamiento biológico funcione correctamente.

El uso de un proceso de coagulación-floculación tanto antes o después de un proceso Fenton no está influido por este último, más allá de alguna variación en parámetros como el pH que se pueden modificar y acondicionar según las condiciones de operación a establecer en el proceso y la presencia del ión metálico en la mezcla de reacción, que en este caso en ambos sentidos de aplicación es particularmente deseable. La utilización de Fe³⁺ como catalizador en forma de cloruro férrico en el proceso pseudo-Fenton en una primera etapa de oxidación permite aprovechar las propiedades de este reactivo

como coagulante, ya que forma un coagulo muy pesado y con una elevada velocidad de sedimentación (Grueso, 2009). Este coagulante puede trabajar en un intervalo de pH amplio durante la etapa de CFD.

Por otra parte, la aplicación de un proceso de coagulación-floculación en todos los casos supone una mejora en la calidad del vertido, sin producir un cambio, adición o modificación en efluente a tratar en la etapa posterior. La aplicación de un tratamiento pseudo-Fenton sobre muestras tratadas previamente mediante un proceso de coagulación-floculación-decantación persigue obtener reducciones importantes de sólidos en suspensión mediante la formación de agregados de partículas capaces de sedimentar y materia orgánica (principalmente suspendida) en los vertidos, con el objetivo de disminuir el consumo de reactivos y el coste de operación de la etapa posterior de oxidación, a la vez que se contribuye a incrementar la eficiencia del tratamiento (Hodaifa et al., 2012). Una fracción importante de los sólidos presentes en las aguas residuales citrícolas que no sedimentan son coloides, estabilizados por cargas de igual signo sobre su superficie que hacen que se repelan las partículas vecinas, los cuales pueden afectar en gran medida la eficacia de la aplicación de un proceso pseudo-Fenton en el tratamiento de estos efluentes.

En los sistemas compuestos por el proceso pseudo-Fenton y el tratamiento biológico es importante que el oxidante químico y el cultivo biológico no se mezclen, por lo que, si es posible el oxidante debe ser eliminado completamente en un pretratamiento (Gogate y Pandit, 2004). Altas concentraciones de peróxido de hidrógeno residual en los efluentes pretratados pueden resultar tóxicos y producir una inhibición del cultivo microbiológico (Oller et al., 2011). Concentraciones relativamente bajas de H_2O_2 residual (menores de 10.0 mg/L) no suponen un problema serio para los microorganismos. Por contrapartida, el hierro residual del proceso fotocatalítico en concentraciones entre 20–50 mg/L puede ser beneficioso para los tratamientos biológicos aerobios al tener un efecto inhibitor sobre formas de organismos filamentosos (Ronzano y Dapena, 2005).

En la experimentación desarrollada en esta investigación a escala de laboratorio para sistemas combinados (pseudo-Fenton/biológico), el H_2O_2 residual se elimina con la

adición de pequeñas cantidades de sulfito sódico (Adams et al., 1994). Sin embargo, desde el punto de vista de aplicación industrial lo más conveniente es adaptar la dosis de oxidante a la estrictamente necesaria para conseguir el tratamiento deseado sin necesidad de eliminación posterior. En este sentido, la estrategia seguida en este trabajo está enfocada a alcanzar la reducción o degradación parcial de materia orgánica presente en el vertido con la aplicación del proceso pseudo-Fenton hasta un valor deseado, con un consumo total de oxidante en el medio de reacción.

Tal y como se indica en los capítulos anteriores, los vertidos citrícolas presentar un carácter ácido, condiciones favorables para la aplicación de un proceso Fenton. Como consecuencia de la degradación parcial de la materia orgánica, durante el tratamiento de los vertidos citrícolas mediante el proceso pseudo-Fenton, el pH del medio tiende a disminuir considerablemente (apartado 5.4.2.2) llegando a alcanzar valores en torno a pH 2. Por lo tanto, para el acoplamiento de este proceso de oxidación con tratamientos biológicos es necesario ajustar el pH previamente a este, hasta valores próximos a pH 7.0 (Oller et al., 2007).

El tiempo de reacción y el nivel de degradación de la materia orgánica a alcanzar en la etapa correspondiente a el proceso pseudo-Fenton determina en gran medida el coste del proceso cuando se pretende acoplar posteriormente con una oxidación biológica, si se tienen en consideración aspectos como: empleo de luz como fuente de generación de radiación UV a partir de lámparas de luz UV, las lámparas de Hg policromáticas o las bombillas negras o fluorescentes, consumo de reactivos (catalizadores/oxidantes), dosificación continua peróxido, entre otros. Hay casos en los que la oxidación química previa tiene un efecto insignificante o incluso perjudicial en las propiedades del efluente original, a pesar de ser conceptualmente ventajoso, no llegando alcanzar resultados relevantes de reducción del contenido de materia orgánica presente en los vertidos y generar intermedios que aún pueden ser estructuralmente similares a los compuestos originales y resultar tóxicos o no biodegradables. Por otra parte, una oxidación previa excesiva daría lugar a la generación de un efluente con escaso valor metabólico para los microorganismos, con la consiguiente pérdida de eficiencia en el sistema (Scott y Ollis, 1995). Teniendo en cuenta la facilidad de escisión del enlace C-C mediante oxidación química y biológica, existe un punto de inflexión en el cual el tratamiento biológico es

más eficiente en términos de oxidación que el tratamiento químico, Figura 7.1 (Mantzavinos y Psillakis, 2004).

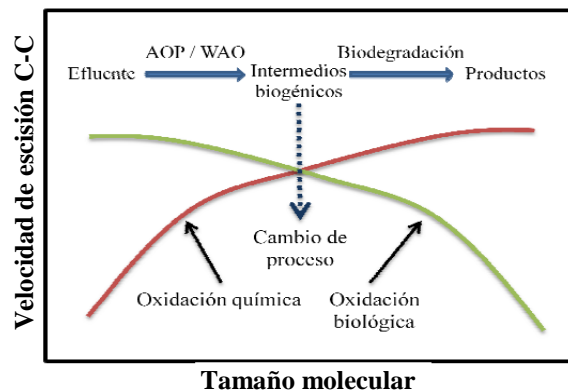


Figura 7.1. Concepto de integración de POAs y sistemas biológicos.

Además, la oxidación química orientada a la completa mineralización puede llevar consigo un coste extremadamente alto (Esplugas y Ollis, 1997), ya que los intermedios cada vez más oxidados tienden a ser más refractarios al tratamiento, por lo que consumen más energía (radiación, ozono, etc.) o reactivos y aumentan el tiempo de reacción (Muñoz et al. 2005). En este sentido, en este trabajo de investigación para elevar la efectividad del acoplamiento de un proceso pseudo-Fenton con un tratamiento biológico se realiza una oxidación parcial de la materia orgánica, hasta un nivel suficiente (valores en torno a 60% de rendimiento de degradación de materia orgánica, medidos como COD) para que el vertido citrícola tratado pueda ser depurado de manera satisfactoria mediante un tratamiento biológico posterior.

Un aspecto interesante asociado a los tratamientos biológicos es si los microorganismos deben aclimatarse o no al efluente a tratar para maximizar la eficiencia de degradación. Varios estudios demuestran que la adaptación de los cultivos al efluente original hace que la biodegradación sea más efectiva (Zhuang et al., 2005; Wang et al., 2007). Sin embargo, Rivas et al. (2001) determinaron que la biodegradación del efluente de alpechín pretratado mediante oxidación húmeda con biomasa adaptada a los intermedios de oxidación, era más rápida que con biomasa adaptada al efluente original. Dada la gran variabilidad en los procedimientos a seguir, en esta investigación se opta por aclimatar el cultivo al efluente pretratado.

7.3. MUESTRAS OBJETO DE ESTUDIO.

Para la experimentación desarrollada en el presente capítulo se utilizan muestras sintéticas de aguas residuales citrícolas (Tabla 4.1), cuya metodología de preparación se describe en el capítulo 4, apartado 4.2. Para la realización de los ensayos a diferentes condiciones iniciales de concentración de materia orgánica se realizan diluciones a partir de esta muestra sintética inicial. De manera tal que, las muestras empleadas en los ensayos son:

- Ensayos de coagulación-floculación-decantación/pseudo-Fenton (CFD/PF): se emplean muestras sintéticas de aguas residuales citrícolas que presentan una concentración inicial de materia orgánica de 6000 y 10000 mgO₂/L (medida como DQO).
- Ensayos pseudo-Fenton/coagulación-floculación-decantación (PF/CFD): se emplean muestras sintéticas de aguas residuales citrícolas con una concentración inicial de materia orgánica de 10000 mgO₂/L (medida como DQO).
- Ensayo pseudo-Fenton/coagulación-floculación-decantación/tratamiento biológico (PF/CFD/SBR): se emplean muestras sintéticas de aguas residuales citrícolas con una concentración inicial de materia orgánica de 10000 mgO₂/L (medida como DQO).

7.4. MÉTODOS DE ANÁLISIS DE PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS.

La metodología normalizada utilizada en el análisis de los parámetros físico-químicos considerados en el estudio, así como la instrumentación relacionada, el rango de medida y el error asociado se muestran en las Tablas 4.2 y 5.1. En el Anexo III de la presente memoria se describe cada uno de los métodos analíticos utilizados.

7.5. MATERIALES Y REACTIVOS.

- Hidróxido de calcio: reactivo sólido calidad para análisis, de Panreac[®].
- Hidróxido de sodio: reactivo sólido calidad para análisis, de Panreac[®].

- Cloruro de férrico: disolución al 40% (p/v) de Cinca, S.L., utilizado como coagulante (Tabla 4.3).
- Polímeros orgánicos (aniónico fuerte y catiónico): floculantes sólidos de Condorchem[®] (Tabla 4.4).
- Peróxido de hidrógeno: disolución H₂O₂ 30% (v/v) calidad para análisis, de Panreac[®].
- Disolución de cloruro de hierro III (7000 mgFe³⁺/L): a partir de FeCl₃·6H₂O, reactivo sólido, de Probus[®].
- Hidrógeno sulfito de sodio: disolución NaHSO₃ 40%, purísimo, de Scharlau[®].
- Tiras Merckoquant[®] PeroxidTest (O₂²⁻), rango de concentración: 0–25 mgH₂O₂/L, 0–100 mgH₂O₂/L y 100–1000 mgH₂O₂/L.
- Agua destilada: conductividad < 0.2 µS/cm.
- Recipiente de borosilicato de 100 ml con tape.
- Unidad de filtración con receptor de 250 mL, NALGENE[®].
- Filtros Milipore 0.45µm.
- Sistema “jar-test” y de decantación descritos en el apartado 4.5.1 del capítulo 4 (Figura 4.2).
- Planta piloto de SBR descrita en el apartado 4.6.1 del capítulo 4 (Figura 4.20).
- Nutrientes: aporte de nitrógeno (urea, reactivo sólido calidad para análisis, de Panreac[®]) y fósforo (hidrógeno fosfato de potasio, reactivo sólido calidad para análisis, de Panreac[®]).

7.6. PARÁMETROS INDICADORES DE LA EVOLUCIÓN DEL TRATAMIENTO.

Los parámetros seleccionados como indicadores de la evolución de los tratamientos se corresponden con los seleccionados en el estudio de los tratamientos individuales (apartados 4.5.2, 4.6.2 y 5.3.5), de manera tal que los parámetros considerados son:

- Concentración de materia orgánica soluble medida como carbono orgánico disuelto (COD) y demanda química de oxígeno (DQO).
- Parámetros físico-químicos como el pH, conductividad, temperatura, color real, color aparente, turbidez, acidez volátil, sólidos suspendidos totales (SST),

solidos suspendidos volátiles (SSV), oxígeno disuelto, nitrógeno amoniacal y fósforo total.

- Rendimiento en base a la reducción de los parámetros físico-químicos seleccionados en cada etapa (materia orgánica, color, turbidez, etc.), denominado Y (Ecuación 4.1).
- Concentración de hierro disuelto.
- Concentración de peróxido de hidrógeno disuelto.
- Características de decantación de los lodos del proceso de CFD y los lodos biológicos mediante la determinación del volumen de lodo (V30), el índice volumétrico de lodos (SVI) y la razón de sedimentabilidad (Rs).
- Observación de la la flora microbiológica activa en el SBR mediante microscopía óptica.

7.7. SISTEMA COMPUESTO POR COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN-DECANTACIÓN Y TRATAMIENTO PSEUDO-FENTON (CFD/PF).

7.7.1. Procedimiento general de trabajo.

La descripción general del procedimiento experimental de los procesos que forman parte del tratamiento combinado en el que se utiliza un proceso de coagulación-floculación-decantación (CFD) previo a la aplicación de un tratamiento pseudo-Fenton asistido con radiación UV-vis artificial (PF) se corresponden con las descritos en los apartados 4.5.4 (coagulación-floculación-decantación) y 5.3.7 (pseudo-Fenton). En la Tabla 7.1 se muestra los aspectos más específicos de los procedimientos y condiciones de operación de los procesos que se llevan a cabo para el tratamiento de muestras sintéticas de aguas residuales citrícolas.

Tabla 7.1. Condiciones de operación en el tratamiento combinado CFD/PF.

CFD/PF			
Muestras	Muestras sintéticas de aguas residuales citrícolas	6000–10000 mgO ₂ /L	Apartado 7.3
Coagulación-floculación-decantación			
pH	-	Óptimo por zonas	Apartado 4.5.5.1
coagulante	FeCl ₃ 30%, CINCA S.L	Óptimo por zonas	Apartado 4.5.5.1
Floculante	Polímeros orgánicos (aniónico fuerte (PA) y catiónico (PC)), Condorchem [®]	PA: 30–40 mg/L PC: 5–20 mg/L	Apartado 4.5.4
Tiempo de reacción	Coagulación 5 min Floculación 15 min Decantación 60 min	-	Apartado 4.5.4
Agitación	Coagulación 200 r.p.m. Floculación 40 r.p.m.	-	Apartado 4.5.4
Temperatura	~23 °C	-	Apartado 4.5.4
Pseudo-Fenton			
Radiación solar artificial	ATLAS SUNTEST CPS+	500 W/m ²	Apartado 5.3.4
Reactores	Borosilicato	-	Apartado 5.3.3
Catalizador (Fe ³⁺)	FeCl ₃ ·6H ₂ O, Probus [®]	510 mg/L	Apartado 5.4.2.2
H ₂ O ₂	30% (v/v), Carlo Erba [®]	75% del valor estequiométrico ([H ₂ O ₂ /DQO] = 1.594)	Apartado 5.4.2.2
Agitación	45 r.p.m.	-	Apartado 5.3.7
Tiempo de reacción	30 min	-	Apartado 5.4.1.5
Temperatura	< 35 °C	-	Apartado 5.3.7

Cuando se realiza como primera etapa del sistema combinado la CFD (Tabla 7.1), se emplea como coagulante la dosis óptima de FeCl₃ correspondiente a cada zona de optimización determinada en el capítulo 4 para llevar a cabo el tratamiento de los vertidos citrícolas mediante este tipo de proceso (Tabla 4.7) y los dos floculantes propuestos. Una vez finalizado el proceso de CFD y tras retirar los fangos generados, se realiza el tratamiento pseudo-Fenton asistido con radiación UV-vis artificial en cámara solar marca ATLAS SUNTEST CPS+, provista de una lámpara de Xenon (Figura 5.3). La concentración de hierro presente en el tratamiento PF proviene del hierro disuelto del agua tratada sometida a CFD más una corrección mediante adición de una disolución de cloruro de hierro (III) hasta alcanzar la dosis óptima de Fe³⁺ requerida (510 mg/L).

Las dosis de peróxido de hidrógeno utilizadas son 9562 y 15940 mg/L, correspondientes al 75% del valor estequiométrico de peróxido de hidrógeno respecto a la concentración de materia orgánica inicial presente en las muestras (medida como DQO), considerada en esta investigación como óptima para el proceso pseudo-Fenton. Los tratamientos PF se realizan al pH de las muestras una vez finalizado el pretratamiento (Tablas 4.14–4.17), durante un tiempo de 30 min.

7.7.2. Resultados e interpretación.

En las Tablas 7.2–7.5, se muestran los resultados de todos los parámetros físico-químicos analizados en el efluente clarificado al finalizar los tratamientos combinados CFD/PF, en función de la concentración de materia orgánica inicial y las condiciones de operación consideradas. Los resultados parciales de la etapa de coagulación-floculación-decantación en el tratamiento de muestras sintéticas de vertidos citrícolas con $DQO_{inicial}$ de 6000 y 10000 mgO_2/L se muestran en las Tablas 4.14–4.17 del capítulo 4 de la presente memoria de tesis.

Tabla 7.2. Resultados del tratamiento combinado CFD/PF ($DQO_{inicial} = 6000 mgO_2/L$), zona 1 de optimización del proceso de CFD.

Condiciones experimentales				
Coagulación-floculación	Dosis de $FeCl_3 = 700 mg/L$			
	pH = 5.2			
Floculante (tipo, dosis en mg/L)	PC, 5	PC, 20	PA, 30	PA, 40
Pseudo-Fenton	$Fe^{3+} = 510 mg/L$			
	$H_2O_2 = 75\%$ estequiométrico			
pH	5.6	5.4	5.1	5.3
Análisis del agua clarificada				
DQO (mg/L)	1242	2397	2595	1674
COD (mg/L)	503	985	1189	1106
pH	1.9	2.1	2.0	1.9
Conductividad (mS/cm 20 °C)	5.4	7.0	5.8	8.6
Turbidez (NTU)	10.6	20.0	17.5	35.7
SST (mg/L)	19.0	36.5	30.0	59.5
Fe_T (mg/L)	15.3	21.7	18.5	23.0
H_2O_2 (mg/L)	0	< 25	< 25	< 25

Tabla 7.3. Resultados del tratamiento combinado CFD/PF ($DQO_{\text{inicial}} = 6000 \text{ mgO}_2/\text{L}$), zona 2 de optimización del proceso de CFD.

Condiciones experimentales				
Coagulación-floculación	Dosis de $\text{FeCl}_3 = 700 \text{ mg/L}$			
	pH = 8.0			
Floculante (tipo, dosis en mg/L)	PC, 5	PC, 20	PA, 30	PA, 40
Pseudo-Fenton	$\text{Fe}^{3+} = 510 \text{ mg/L}$			
	$\text{H}_2\text{O}_2 = 75\%$ estequiométrico			
pH	7.5	7.5	7.4	7.2
Análisis del agua clarificada				
DQO (mg/L)	1624	2001	2119	2072
COD (mg/L)	532	994	1207	1158
pH	2.0	2.1	2.0	2.1
Conductividad (mS/cm 20 °C)	5.4	6.9	5.9	6.5
Turbidez (NTU)	7.2	17.5	18.9	18.3
SST (mg/L)	10.0	32.0	34.5	32.0
Fe_T (mg/L)	23.7	20.1	20.3	19.5
H_2O_2 (mg/L)	< 300	< 300	< 300	< 300

Tabla 7.4. Resultados del tratamiento combinado CFD/PF ($DQO_{\text{inicial}} = 10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$), zona 1 de optimización del proceso CFD.

Condiciones experimentales				
Coagulación-floculación	Dosis de $\text{FeCl}_3 = 608 \text{ mg/L}$			
	pH = 4.0			
Floculante (tipo, dosis en mg/L)	PC, 5	PC, 20	PA, 30	PA, 40
Pseudo-Fenton	$\text{Fe}^{3+} = 510 \text{ mg/L}$			
	$\text{H}_2\text{O}_2 = 75\%$ estequiométrico			
pH	5.1	4.4	4.3	4.3
Análisis del agua clarificada				
DQO (mg/L)	1816	2651	1763	2713
COD (mg/L)	783	1489	1404	1645
pH	1.8	1.8	1.9	1.5
Conductividad (mS/cm 20 °C)	7.1	8.9	10.9	16.7
Turbidez (NTU)	3.5	16.5	10.3	17.9
SST (mg/L)	10.0	32.0	22.0	37.0
Fe_T (mg/L)	23.2	21.3	18.6	20.2
H_2O_2 (mg/L)	< 25	< 25	< 25	< 25

Tabla 7.5. Resultados del tratamiento combinado CFD/PF ($DQO_{\text{inicial}} = 10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$), zona 2 de optimización del proceso de CFD.

Condiciones experimentales				
Coagulación-floculación	Dosis de $\text{FeCl}_3 = 582 \text{ mg/L}$			
	pH = 8.0			
Floculante (tipo, dosis en mg/L)	PC, 5	PC, 20	PA, 30	PA, 40
Pseudo-Fenton	$\text{Fe}^{3+} = 510 \text{ mg/L}$			
	$\text{H}_2\text{O}_2 = 75\%$ estequiométrico			
pH	7.7	7.5	7.4	7.6
Análisis del agua clarificada				
DQO (mg/L)	1733	3553	2016	3747
COD (mg/L)	858	2044	1654	2239
pH	1.8	1.7	1.8	1.6
Conductividad (mS/cm 20 °C)	7.0	8.9	10.5	11.9
Turbidez (NTU)	2.3	4.2	6.2	12.1
SST (mg/L)	8.0	4.0	16.0	26.0
Fe_T (mg/L)	22.9	20.5	23.3	21.1
H_2O_2 (mg/L)	< 500	< 500	< 500	< 500

El uso de sistemas de tratamiento combinado CFD/PF, de manera general permite obtener un efluente clarificado con mejores características físico-químicas, en cuanto a concentración de materia orgánica, SST y turbidez, respecto a la aplicación única del proceso fotocatalítico (Tablas 5.21–5.22). Teniendo en cuenta además que previamente al tratamiento pseudo-Fenton se realiza una filtración rápida de las muestras sintéticas objeto de estudio. En las Figuras 7.2 y 7.3 se muestra la reducción de la concentración de materia orgánica (medida como DQO y COD) en cada una de las etapas incluidas en el sistema combinado para los tratamientos sobre muestras sintéticas de aguas residuales cítricas con $DQO_{\text{inicial}} = 6000\text{--}10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$, respectivamente.

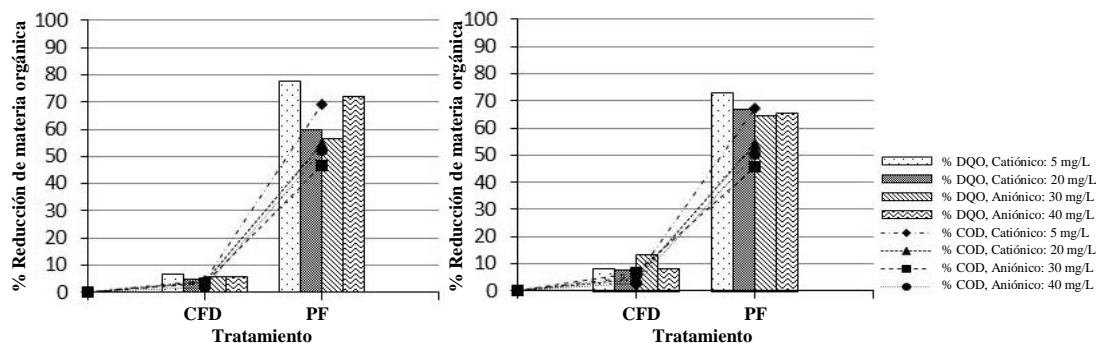


Figura 7.2. Reducción de la materia orgánica en el sistema combinado CFD/PF ($DQO_{\text{inicial}} = 6000 \text{ mgO}_2/\text{L}$). (A) Zona 1 de optimización; (B) Zona 2 de optimización.

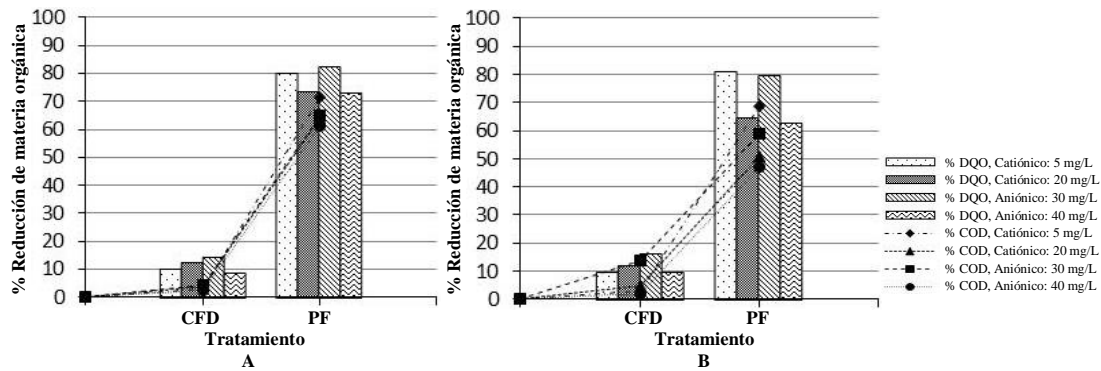


Figura 7.3. Reducción de la materia orgánica en el sistema combinado CFD/PF ($DQO_{inicial} = 10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$). (A) Zona 1 de optimización; (B) Zona 2 de optimización.

Tal y como se puede observar, los sistemas combinados CFD/PF en el que el proceso de CFD se lleva a cabo en la zona uno de optimización (pH ácido) y una dosis de floculantes de 5 mg/L de PC y 40 mg/L de PA producen una mayor reducción del contenido de materia orgánica soluble presente en las muestras sintéticas con $DQO_{inicial}$ de 6000 mgO₂/L (Figura 7.2), 78% y 72% de DQO respectivamente. El comportamiento de los sistemas combinados teniendo en cuenta el desarrollo de la etapa de CFD y los floculantes utilizados en la zonas dos de optimización, la cual se corresponde con la zona óptima de máximo global del coagulante empleado en el proceso de CFD (Tabla 4.7), resulta muy semejante; sobresaliendo levemente los resultados alcanzados con una dosis de floculantes PC de 5 mg/L (73% DQO).

En el tratamiento de muestras con $DQO_{inicial}$ de 10000 mgO₂/L (Figura 7.3), el comportamiento de los sistemas combinados teniendo en cuenta el desarrollo de la etapa de CFD y los floculantes utilizados, en ambas zonas de optimización resultan similares, con una tendencia a alcanzar los mejores resultados en la zona uno de optimización (73–82% DQO) la cual se corresponde con la zona óptima de máximo global del coagulante empleado en el procesos de CFD (Tabla 4.7).

Los resultados reflejados en las Tablas 7.2–7.5 muestran de manera general, que para el pretratamiento de los efluentes citrícolas mediante CFD son más adecuados los floculantes de tipo catiónico (alta densidad de carga), puesto que presentan una mejor interacción con los contaminantes que poseen carga negativa, resultados similares se

han obtenido en el pretratamiento de un efluente oleico (Hodaifa et al., 2012). Un incremento de la dosis de ambos floculantes no supone de manera general una mejora en los rendimientos de eliminación de la materia orgánica de los tratamientos combinados.

El análisis de la concentración de peróxido de hidrógeno residual en el efluente final, en los tratamientos combinados cuya etapa de CFD se desarrolla en la zona dos de optimización (correspondiente con un valor de pH básico) muestra valores en un intervalo de 200–500 mg/L. En estas condiciones de operación se observa un desarrollo lento del proceso teniendo en cuenta el consumo de oxidante en la reacción. Lo cual está dado en un principio a la baja solubilidad de las sales de hierro en el medio de reacción y a la transformación de las especies de hierro hidratadas hasta especies férricas coloidales que actúa limitando la reacción Fenton, sobre todo en los primeros instantes del tratamiento. Estas especies férricas insolubles descomponen catalíticamente el peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno, sin producir radicales hidroxilo. Siendo las ROS menos reactivas, favorecidas por las condiciones de pH, las principales responsables de la degradación.

Por otra parte, en los tratamientos combinados cuya etapa de CFD se desarrolla en la zona uno de optimización (pH ácido) se muestra un consumo de oxidante más rápido, llegando a determinarse valores de concentración de H_2O_2 residual inferiores a 25 mg/L en el efluente final. Lo que no se traduce, necesariamente en valores más elevados de eficiencia de eliminación de materia orgánica (Figuras 7.2 y 7.3), dado que se produce un mayor consumo de los radicales producidos por otras reacciones improductivas, de ahí que se consuma prácticamente todo el peróxido de hidrógeno y sin embargo no se alcancen grandes diferencias entre los rendimientos obtenidos para ambas condiciones de operación.

La concentración de Fe disuelto al finalizar el procesos combinado (< 5.0% del hierro total inicial), resulta muy inferior a la obtenida en la aplicación aislada del proceso pseudo-Fenton, para iguales condiciones iniciales. Esta reducción tan marcada puede ser debida a que la composición físico-química de las muestras pretratadas favorece la

formación de complejos estables o pares de iones asociados entre los ligando orgánicos formados en la etapa de oxidación y los iones férricos en condiciones de pH ácido.

El análisis de los SST y la turbidez muestran resultados notables de reducción de ambos parámetros, alcanzándose los mejores resultados en las muestras pretratadas mediante los procesos de CFD en los que se utiliza floculante catiónico (5 mg/L). De manera general, se determinan mejores resultados de reducción de estos parámetros en las muestras que han sido pretratadas en la zona dos de optimización del proceso físico-químico. En la cual, dada a las condiciones de operación, se produce una sinergia entre los procesos de arrastre y/o sedimentación y oxidación química que posibilita una mayor eliminación de la materia suspendida. Al finalizar los tratamientos se determinan en el efluente valores de pH en torno a 2.0, independientemente de las condiciones iniciales.

En vista de los resultados obtenidos, la aplicación de un sistema compuesto por un proceso de coagulación-floculación-decantación y un tratamiento pseudo-Fenton puede ser una alternativa para la depuración de los vertidos citrícolas ($DQO_{\text{inicial}} = 6000\text{--}10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$). La aplicación del proceso de CFD como pretratamiento, en ambas zonas de estudio, hace posible un mejor acondicionamiento de los efluentes para el posterior tratamiento de oxidación. Sin embargo, el efluente clarificado del sistema combinado CFD/PF no cumple con los límites establecidos para su vertido a las aguas terrestres y/o al alcantarillado según lo dispuesto en la normativa vigente en Cuba (NC 27: 1999) en materia de vertido de aguas residuales (Tabla 2.3).

7.8. SISTEMA COMPUESTO POR PROCESO PSEUDO-FENTON Y COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN-DECANTACIÓN (PF/CFD).

7.8.1. Procedimiento general de trabajo.

La descripción general del procedimiento experimental de los procesos que forman parte del tratamiento combinado en el que se utiliza un proceso de coagulación-floculación-decantación (CFD) posterior a la aplicación de un tratamiento pseudo-Fenton asistido con radiación UV-vis artificial (PF) se corresponden con las descritos en

los apartados 5.3.7 (pseudo-Fenton) y 4.5.4 (coagulación-floculación-decantación). En la Tabla 7.6 se muestra los aspectos más específicos de los procedimientos y condiciones de operación de los procesos que se llevan a cabo para el tratamiento de muestras sintéticas de aguas residuales citrícolas ($DQO_{\text{inicial}} = 10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$).

Tabla 7.6. Condiciones de operación en el tratamiento combinado PF/CFD.

PF/CFD			
Muestras	Muestras sintéticas de aguas residuales citrícolas	10000 mgO ₂ /L	Apartado 7.3
Pseudo-Fenton			
Radiación solar artificial	ATLAS SUNTEST CPS+	500 W/m ²	Apartado 5.3.4
Reactores	Borosilicato	-	Apartado 5.3.3
Catalizador (Fe ³⁺)	FeCl ₃ ·6H ₂ O, Probus®	510 mg/L	Apartado 5.4.2.2
H ₂ O ₂	30% (v/v), Carlo Erba®	75% del valor estequiométrico ([H ₂ O ₂ /DQO] = 1.594)	Apartado 5.4.2.2
pH	-	Natural (~4.0)	Apartado 5.4.1.5
Agitación	45 r.p.m.	-	Apartado 5.3.7
Tiempo de reacción	30 min	-	Apartado 5.4.1.5
Temperatura	< 35 °C	-	Apartado 5.3.7
Coagulación-floculación-decantación			
pH	-	8–12	-
coagulante	Fe total en disolución residual del procesos PF	~325 mg/L	Apartado 5.4.2.5
Floculante	Polímeros orgánico aniónico fuerte (PA), Condorchem®	15–30 mg/L	-
Tiempo de reacción	Coagulación 5 min Floculación 15 min Decantación 60 min	-	Apartado 4.5.4
Agitación	Coagulación 200 r.p.m. Floculación 40 r.p.m.	-	Apartado 4.5.4
Temperatura	~23 °C	-	Apartado 4.5.4

Cuando la primera etapa del sistema combinado es el procesos pseudo-Fenton (Tabla 7.2), el tratamiento se lleva a cabo en cámara solar marca ATLAS SUNTEST CPS+, provista de una lámpara de Xenon (Figura 5.3). Los tratamientos se realizan a pH natural de las muestras sintéticas (pH~4.0) durante un tiempo de 30 min; la dosis de

hierro (Fe_3^+) utilizada es de 510 mg/L (adicionada totalmente al inicio del tratamiento) y se emplea una dosis de H_2O_2 de 15949 mg/L, correspondientes al 75% del valor estequiométrico de peróxido de hidrógeno con respecto a la concentración de materia orgánica (medida como DQO), consideradas como óptima en esta investigación para el tratamiento de vertidos citrícolas mediante pseudo-Fenton. El tratamiento continúa con el proceso CFD, que se lleva a cabo con la concentración de las sales férricas en disolución y/o precipitadas en las muestras pretratadas. Según los resultados mostrados en el capítulo 5, en las muestras pretratadas por PF se determina una concentración media de 325 mg/L de Fe_{total} en disolución (Tabla 5.22). El proceso de CFD se realiza en el intervalo de pH 8–12 teniendo en cuenta la estabilidad química de los hidroxicomplejos ferroxilados formados, con ajuste del parámetro empleando una solución de hidróxido de calcio (25% (p/v)), hidróxido de sodio (1N) y/o la combinación de ambos reactivos. En este intervalo de pH predomina la coagulación por efecto de desestabilización por adsorción y a través de puentes (iones negativos) (Marín, 1989). Como floculante se emplea el floculante aniónico en una concentración de 15–30 mg/L (comprendidas en el intervalo de dosis más efectiva según datos del suministrador), teniendo en cuenta que su uso es una buena alternativa según los resultados mostrados en el capítulo 4 de la presente memoria de tesis. Además, los polímeros aniónicos son más efectivos, por lo general, en el intervalo de pH de estudio.

Es importante señalar que, en base a los resultados mostrados en el capítulo 5 el pH del efluente pretratado por pseudo-Fenton puede disminuir hasta alcanzar valores cercanos a 2.0. Por esta razón se emplea un agente neutralizante (NaOH 1N y/o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 25% (p/v)), actuando además como coadyuvante de la coagulación. De este modo las partículas coloidales y complejos férricos presentes en el efluente pretratado precipitan como hidróxido de hierro formando flóculos pesados capaces de sedimentar.

7.8.2. Resultados e interpretación.

En la Tabla 7.7 se muestran los resultados de todos los parámetros físico-químicos analizados, tanto al el efluente clarificado como a los fangos resultantes de los tratamientos combinados PF/CFD llevados a cabo, en función de la concentración de materia orgánica inicial y las condiciones de operación consideradas. Los resultados

parciales correspondientes al proceso pseudo-Fenton se muestran en la Tablas 5.22 del capítulo 5 de la presente memoria de tesis.

Entre los resultados, no se incluyen los experimentos en los cuales se emplea solamente la solución de NaOH 1N como agente neutralizante en todo el intervalo de pH, debido a que a las condiciones de operación estudiadas no se produce la formación de flóculos y por tanto no se determina la formación de lodos; de lo que se deduce que no resulta viable su uso. En estos ensayos no se produce la eliminación de color, turbidez y no se alcanza una eliminación de la concentración de la materia orgánica más allá de la obtenida en la etapa del tratamiento pseudo-Fenton de manera individual.

Tabla 7.7. Resultados del tratamiento combinado PF/CFD ($DQO_{\text{inicial}} = 10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$).

Condiciones experimentales					
Pseudo-Fenton	$Fe^{3+} = 510 \text{ mg/L}$				
	$H_2O_2 = 75\%$ estequiométrico				
	pH = pH natural de las muestras sintéticas (pH~4.0)				
Coagulación-floculación	$FeCl_3 = 325 \text{ mg/L}$ (como Fe_{total} en disolución)				
	Floculante = aniónico				
	pH: 8.0 ^(1,4)	pH: 11.0 ^(1,4)	pH: 12.0 ^(1,4)	pH: 12.0 ^(2,3)	pH: 12.0 ^(1,3)
Análisis del agua clarificada					
DQO (mg/L)	1930	1840	1634	1586	1734
COT (mg/L)	1478	1291	998	1036	1133
pH	12.0	12.1	12.1	12.1	12.1
Conductividad (mS/cm 20 °C)	11.2	8.0	8.2	8.0	8.1
Color real (CPU)	622.0	622.0	236.0	201.4	223.0
Turbidez (NTU)	89.6	37.6	17.6	13.4	43.2
SST (mg/L)	58.1	40.1	36.0	35.0	81.0
Fe_T (mg/L)	0.98	0.75	0.68	0.4	0.4
Sedimentabilidad de fangos					
V30 (mL/L)	80.0	45.0	43.0	23.0	60.0
Rs	0.85	0.98	0.98	0.96	0.97
SVI (mL/g)	1290.3	725.8	693.5	371.0	794.7

(1) Ajuste de pH con $Ca(OH)_2$ (25% (p/v)) hasta pH 12.0.

(2) Ajuste de pH con NaOH (1N) hasta pH: 6.0–7.0 y se completa el ajuste hasta pH 12.0 con $Ca(OH)_2$ (25% (p/v)).

(3) Dosis de floculante: 15 mg/L.

(4) Dosis de floculante: 30 mg/L.

Las muestras parcialmente degradadas mediante tratamiento pseudo-Fenton resultan más apropiadas para los sistemas de tratamiento convencionales de coagulación-floculación-decantación debido a que el incremento de la fuerza iónica del medio facilita la coagulación. Por otro lado, la oxidación parcial de los compuestos orgánicos da lugar a compuestos polares, los cuales son más susceptibles a ser adsorbidos en los flóculos.

Tal y como se muestra en la Figura 7.4, hay cierta tendencia a obtener mejores resultados de reducción de la concentración de materia orgánica soluble con el aumento del pH en que se desarrolla la etapa de CFD (intervalo de pH 8.0–12.0), determinándose valores máximos de reducción de 78% de COD y 86% de DQO a pH 12.0, utilizando agente neutralizante $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y floculante aniónico a una concentración de 30.0 mg/L. De lo que se deduce, que el pH interviene de manera decisiva en los equilibrios de hidrólisis del proceso de CFD originados por la presencia del catión metálico en las muestras pretratadas. Además, a estas condiciones de operación se determina la menor concentración de SST (36.0 mg/L) y turbidez (17.6 NTU) en el efluente clarificado (Tabla 7.7). Resulta relevante destacar que con el aumento del pH hasta valores en torno a 12 se logra alcanzar una mayor desestabilización de las cargas de la partículas coloidales formadas entre el catión metálico y los compuestos orgánicos intermedios de la oxidación, los cuales son muy complejos, estables y aportaban al efluente clarificado un elevado color y turbidez. La concentración de Fe total disuelto al finalizar los tratamientos alcanza valores inferiores a 1.0 mg/L para todas las condiciones estudiadas, mostrando una eliminación mayor con el aumento del pH.

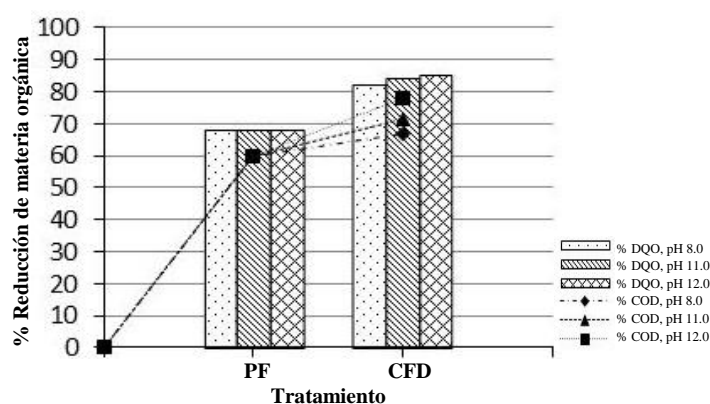


Figura 7.4. Influencia del pH sobre la reducción de la materia orgánica en el tratamiento combinado PF/CFD (pH: 8.0, 11.0 y 12.0).

Los parámetros de sedimentabilidad de los fangos, tal como se muestra en la Tabla 7.7, varían con el pH en que se desarrolla la etapa de CFD del sistema combinado. De manera general, estos parámetros muestran valores superiores a los obtenidos en el apartado 4.5.5.3 del capítulo 4 referidos al tratamiento convencional de CFD en simple etapa sobre vertidos citrícolas, lo que se debe en un principio a un cambio en la estructura de los flóculos formados. El acondicionamiento del pH con Ca(OH)_2 y su empleo como reactivo coadyuvante de la coagulación posibilita la formación de flocos algodonosos que engloban las partículas coloidales producto de la degradación parcial de la materia orgánica en la etapa de oxidación. Al ser necesaria una dosis alta de este reactivo, dado el amplio rango de ajuste de pH, se produce la formación de un gran volumen de lodos que resultan desfavorables para los proceso de sedimentación. Estos parámetros muestran un mismo comportamiento al depender entre sí.

Un aumento de la dosis de floculante (floculante aniónico) mejora la concentración de de los SST y la turbidez presentes en el fluente clarificado del sistema combinado, tal y como se muestra en los ensayos realizados con ambas dosis de floculantes (15 y 30 mg/L), en condiciones de pH 12 y acondicionado con solución de Ca(OH)_2 (Tabla 7.7); alcanzando un rendimiento de reducción global de estos parámetros del 83% y 86%, respectivamente. El aumento de la dosis de PA en la etapa de CFD no supone una gran variación en el rendimiento de reducción de la concentración de materia orgánica, siendo los resultados muy similares. Además, una mayor dosis de floculante aniónico mejora el proceso de sedimentación, obteniéndose sedimentos más compactos. Sin embargo, este aumento de la dosis de PA en 50% (30 mg/L) consigue reducir solamente en un 28% el volumen de los sedimentos, por lo que no resulta relevante el aumento de la capacidad para aglomerar los flóculos formados y favorecer una buena sedimentación.

Teniendo en cuenta estos inconvenientes, se decidió estudiar el comportamiento del tratamiento combinado, empleando en la etapa de coagulación-floculación-decantación floculante aniónico (15 mg/L) y llevando a cabo el acondicionamiento del pH en dos etapas, en un primer momento se acondiciona hasta pH 7.0 con solución de NaOH 1N y posteriormente se completa el acondicionamiento hasta pH 12.0 con solución de Ca(OH)_2 (25% (p/v)) (Tabla 7.7).

Si se comparan los resultados obtenidos en el tratamiento combinado propuesto utilizando los dos procedimientos para el acondicionamiento del pH en la etapa de CFD (acondicionamiento del pH con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en todo el intervalo o acondicionamiento en dos etapas con NaOH 1N y $\text{Ca}(\text{OH})_2$) se observa como el uso de una dosis adecuada $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como coadyuvante de la floculación provoca la formación de flóculos más estables y un agrupamiento mucho más efectivo, que mejora las características del efluentes clarificado. Lo que resulta más apreciable en la reducción de los SST y la turbidez, que alcanzan valores máximos de rendimiento global del sistema combinado de 84 y 90%, respectivamente. El color real en el efluente clarificado del proceso que combina ambos agentes acondicionantes de pH se reduce hasta 201.4 CPU, valores mínimos comparados con el resto de los procesos combinados PF/CFD estudiados (Tabla 7.7). Además, los resultados de los parámetros de sedimentabilidad de los fangos resultan relevantes ya que se produce una disminución en el volumen de lodos producidos al favorecerse la compactación de los flóculos y el SVI alcanza una disminución superior al 50%, que representan los valores mínimos determinados en el tratamiento combinado propuesto y se aproximan más a los obtenidos en el tratamiento de CFD en simple etapa.

En vista de los resultados obtenidos, la secuencia de procesos en el sistema combinado PF/CFD permite alcanzar de forma general resultados superiores de reducción de los parámetros físico-químicos analizados en comparación con los determinados en los procesos individuales y en los sistemas combinados CFD/PF en el tratamiento de vertidos citrícolos con $\text{DQO}_{\text{inicial}} = 10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$, siendo necesario para ello en la etapa de coagulación-floculación-decantación condiciones de pH cercanas a 12.0 (acondicionado en dos etapas con el empleo de NaOH 1N y $\text{Ca}(\text{OH})_2$) y una dosis de 15 mg/L de floculante aniónico, que resulta suficiente para aglomerar y favorecer la sedimentación de los flóculos formados. Sin embargo, el efluente clarificado del sistema combinado PF/CFD no cumple con los límites establecidos para su vertido a las aguas terrestres y al alcantarillado según lo dispuesto en la normativa vigente en Cuba en materia de vertido de aguas residuales (NC 27: 1999).

7.9. SISTEMA COMPUESTO POR PROCESO PSEUDO-FENTON/ COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN-DECANTACIÓN/TRATAMIENTO BIOLÓGICO DE LODOS ACTIVOS (PF/CFD/SBR).

7.9.1. Procedimiento general de trabajo.

La descripción general del procedimiento experimental de los procesos que forman parte del tratamiento combinado en el que se utiliza un proceso pseudo-Fenton asistido con radiación UV-vis artificial (PF) seguido de un proceso de coagulación-floculación-decantación (CFD) y finalmente un tratamiento biológico de lodos activos llevado a cabo en un reactor secuencial discontinuo (SBR) se corresponde con las descritos en los apartados 5.3.7 (pseudo-Fenton), 4.5.4 (coagulación-floculación-decantación) y 4.6.3 (tratamiento biológico). En la Tabla 7.8 se muestra los aspectos más específicos de los procedimientos y condiciones de operación de los procesos que se llevan a cabo para el tratamiento de muestras sintéticas de aguas residuales citrícolas ($DQO_{\text{inicial}} = 10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$).

En la primera etapa del sistema combinado se realiza el tratamiento pseudo-Fenton asistido con radiación UV-vis artificial en cámara solar marca ATLAS SUNTEST CPS+ (Figura 5.3) de las muestras sintéticas de aguas residuales citrícolas con una concentración inicial de 10000 mg/L (medidos como DQO), cuyo procedimiento experimental se describe en el apartado 5.3.7 de la presente memoria. Las condiciones de operación seleccionadas son las consideradas como óptimas en esta investigación para el proceso PF (concentración de catalizador (Fe^{3+}) de 510 mg/L y una dosis de peróxido de hidrógeno de 15940 mg/L correspondientes al 75% del valor estequiométrico de peróxido de hidrógeno con respecto a la concentración de materia orgánica inicial presente en la muestra (medida como DQO)). La muestras degradadas parcialmente se tratan mediante el proceso de CFD tal y como se describe en el apartado 4.5.4, llevado a cabo con la concentración de las sales férricas en disolución y/o precipitadas en las muestra, a pH 12 empleando como agentes neutralizantes una solución de NaOH 1N (hasta pH 7) y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 25% (p/v) (completando el acondicionamiento hasta pH 12) y una dosis de floculante aniónico de 15 mg/L. Una vez finalizado el proceso de CFD y tras retirar los fangos generados en el proceso

después de 30 min de decantación, las muestras pretratadas se tratan mediante el tratamiento biológico de lodos activos en un reactor biológico discontinuo secuencial (SBR), cuya descripción de la instalación experimental se muestra en el apartado 4.6.1.

Tabla 7.8. Condiciones de operación en el tratamiento combinado PF/CFD/SBR.

PF/CFD/SBR			
Muestras	Muestras sintéticas de aguas residuales citrícolas	10000 mgO ₂ /L	Apartado 7.3
Pseudo-Fenton			
Radiación solar artificial	ATLAS SUNTEST CPS+	500 W/m ²	Apartado 5.3.4
Reactores	Borosilicato	-	Apartado 5.3.3
Catalizador (Fe ³⁺)	FeCl ₃ ·6H ₂ O, Probus [®]	510 mg/L	Apartado 5.4.2.2
H ₂ O ₂	30% (v/v), Carlo Erba [®]	75% del valor estequiométrico ([H ₂ O ₂ /DQO] = 1.594)	Apartado 5.4.2.2
pH	-	Natural (~4.0)	Apartado 5.4.1.5
Agitación	45 r.p.m.	-	Apartado 5.3.7
Tiempo de reacción	30 min	-	Apartado 5.4.1.5
Temperatura	< 35 °C	-	Apartado 5.3.7
Coagulación-floculación-decantación			
pH	-	12	Apartado 7.8.2
coagulante	Fe total en disolución residual del procesos PF	~325 mg/L	Apartado 5.5
Floculante	Polímero orgánico aniónico fuerte (PA), Condorchem [®]	15 mg/L	Apartado 7.8.2
Tiempo de reacción	Coagulación 5 min Floculación 15 min Decantación 60 min	-	Apartado 4.5.4
Agitación	Coagulación 200 r.p.m. Floculación 40 r.p.m.	-	Apartado 4.5.4
Temperatura	~23 °C	-	Apartado 4.5.4
Tratamiento biológico			
O ₂ disuelto	>2 mg/L	-	Apartado 4.6.3
pH	6.5–7.5	-	Apartado 4.6.3
t _{RC}	20 d	-	Apartado 4.6.3
MLVSS	3.0–4.0 gSSV/L	-	Apartado 4.6.3

El tratamiento biológico de los efluentes pretratados se lleva a cabo durante tres ciclos de operación una vez alcanzados valores estables de conversión de materia orgánica en el efluente. La evolución temporal de la DQO, COD, concentración de ácidos orgánicos y formas nitrogenadas y fosforadas inorgánicas se realiza a lo largo del tercer ciclo de funcionamiento del SBR.

7.9.2. Resultados e interpretación.

7.9.2.1. Puesta en marcha y adaptación de los microorganismos.

Previamente al llenado del reactor biológico con cargas completas de las muestras a tratar, es necesario aclimatar la fauna microbiana al nuevo efluente que va a recibir, por ello se recomienda adaptar la biomasa a las muestras parcialmente degradadas. La metodología de puesta en marcha y adaptación de los microorganismos se expone en el apartado 4.6.3 del capítulo 4 de la presente memoria, empleando en este caso para la aclimatación de los microorganismos una dilución de las muestras sintéticas de aguas residuales cítricas parcialmente degradadas que presenta una concentración de materia orgánica de 1000–1500 mgO₂/L (medidos como DQO). El período de adaptación tiene una duración tres semanas aproximadamente.

En esta etapa, en muy pocos ciclos de funcionamiento del SBR se observa una buena adaptación y evolución de los microorganismos al efluente pretratado, lo que denota una facilidad de la flora microbiana a asimilar los intermedios de oxidación. En un período de tres semanas de adaptación del sistema a al nuevo vertido, el análisis de los parámetros físico-químicos en el efluente del tratamiento biológico muestran resultados aceptables y estables de concentración de la materia orgánica (DQO < 100 mgO₂/L). El análisis microscópico muestra que la fauna microbiana está compuesta principalmente por protozoos y bacterias, microorganismos adecuados para un buen funcionamiento del reactor biológico. Lo que permite considerar que transcurrido este período, el sistema se ha estabilizado y se ha alcanzado el estado estacionario.

7.9.2.2. Tratamiento de vertidos citrícolas parcialmente degradados mediante proceso pseudo-Fenton.

La Tabla 7.9 muestra los valores medios de concentración de materia orgánica (medidos como DQO y COD) de la muestra pretratada que pasa a la etapa de tratamiento biológico y la carga másica que recibe el reactor biológico en cada ciclo de funcionamiento. Como se puede apreciar, el efluente resultante del pretratamiento presenta una concentración de materia orgánica que puede ser asimilable por el tratamiento biológico propuesto, según los resultados obtenidos en el apartado 4.6.4 de la presente memoria. Resulta importante destacar que durante la etapa de coagulación-floculación-decantación la fracción de materia orgánica suspendida y coloidal es prácticamente eliminada y que la materia orgánica presente en el efluente se encuentra fundamentalmente en forma de DQO soluble fácilmente biodegradable, como consecuencia del análisis de concentración de ácidos volátiles (medidos como ácido acético). La carga másica suministrada al reactor se sitúa dentro del margen considerado como adecuado para una planta de fangos activos con un comportamiento de mezcla completa (Ramalho, 1996; Metcalf y Eddy, 2002).

Tabla 7.9. Parámetros físico-químicos del efluente del proceso PF/CFD y carga másica alimentada al reactor biológico.

Parámetros	Efluente PF/CFD
DQO (mg/L)	1586
COD (mg/L)	1036
Cm (kgDQO/ kgSSV d)	0.28
Acidez volátiles (g/L)	2.37

Tal y como se muestra en la Figura 7.5, para un tiempo de retención hidráulico (TRH) de 1.59 d se alcanza un rendimiento elevado de degradación de materia orgánica, con resultados en torno al 93% durante la etapa de tratamiento biológico. El rendimiento medio final de eliminación de la materia orgánica presente en los vertidos sintéticos mediante el sistema combinado PF/CFD/SBR alcanza el 96% (medido como DQO), siendo posible determinar en el efluente tratado una concentración media de materia orgánica de 120 mgO₂/L ó 72 mgC/L expresados como DQO y COD, respectivamente. Otras investigaciones realizadas en el tratamiento de vertidos de la industria

agroalimentaria, como el alpechín (Beltrán-Heredia et al., 2001), apuntan a porcentajes algo más bajos de mineralización (70% eliminación de DQO) en la combinación de Fenton con un proceso biológico aerobio.

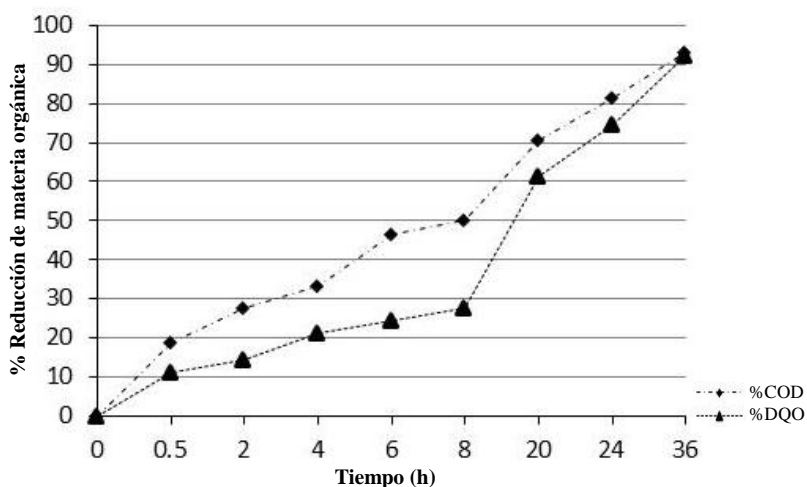


Figura 7.5. Evolución temporal del rendimiento de eliminación de materia orgánica durante el tercer ciclo de operación del SBR.

La concentración de nutrientes requeridos en el tratamiento biológico, a partir del análisis de la concentración de nitrógeno amoniacal (medido como amoniaco y/o amonio) se encuentra disponible en el medio de reacción durante todo el tratamiento y muestran un consumo de manera marcada en la primera media hora de tratamiento (75% de la concentración de $N-NH_3$), comportamiento similar al presentado por los efluentes sin tratamiento previo. Por su parte, el fósforo en forma inorgánica soluble (medido como fósforo total, PO_4^{3-} y/o P_2O_5), muestra un incremento en la primera media hora, lo que puede ser debido a una acumulación en los fangos en la fase última del ciclo anterior. Además, las condiciones anaerobias en el reactor durante la primera fase del tratamiento SBR (llenado), así como con la alta disponibilidad de compuestos orgánicos de bajo peso molecular presentes en el efluente, liberados durante el pretratamiento mediante el proceso pseudo-Fenton, facilitan las condiciones para que los microorganismos acumuladores de fósforo almacenen los ácidos grasos volátiles de cadena corta en forma de poli- β -hidroxibutirato o polihidroxivalerato. La energía necesaria para esta síntesis, la proporcionan los polifosfatos acumulados, que liberan fosfatos al líquido de mezcla durante su descomposición. Esto hace que, en los primeros instantes de la fase aerobia durante la etapa de reacción, la concentración de fosfatos en el reactor aumente (Sedlak, 1991). Durante el transcurso de la etapa de reacción las

células consumen los polifosfatos disponibles en el líquido de mezcla, los cuales son eliminados mediante la purga de fangos del reactor. El efluente clarificado muestra valores de amonio inferiores 3.4 mg/L y de 2 mg/L de fósforo total, valores muy por debajo de los límites que establece la normativa vigente en Cuba para el vertido de aguas residuales a aguas terrestres y al alcantarillado (NC 27: 1999).

Durante la primera media hora del tratamiento biológico se observa una disminución significativa de la concentración de ácidos volátiles (24%), medidos como ácido acético (Figura 7.6), coincidiendo con una disminución significativa de la DQO y COD (Figura 7.5) y un consumo relevante de nutrientes. La presencia de una fracción importante de compuestos fácilmente biodegradables en el efluente, en forma de ácidos orgánicos de bajo peso molecular, acelera la eficiencia del metabolismo aerobio de la biomasa. Esta actividad metabólica se hace moderada según transcurre el tratamiento. Determinándose en el efluente, a las 36 h de reacción, una concentración de 370 mg/L, lo que denota la presencia de una fracción de compuestos orgánicos volátiles complejos de degradar. Para una total eliminación de estos compuestos se requiere tiempos de retención más elevados, eliminándose completamente prácticamente tras 72 h de tratamiento.

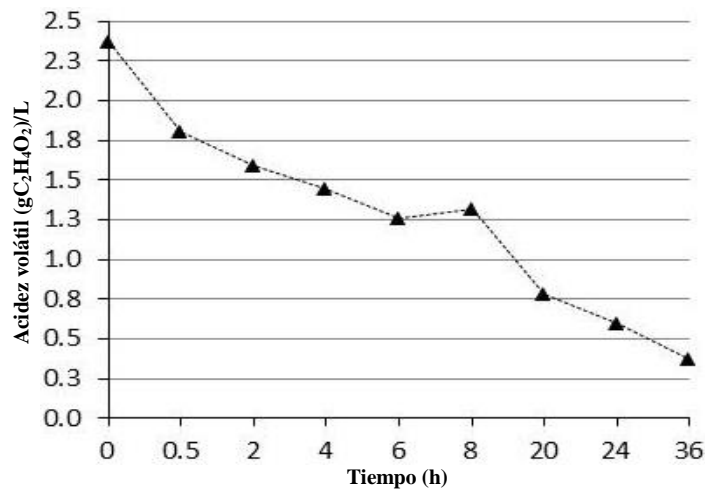


Figura 7.6. Evolución temporal de la concentración de la acidez volátil durante el tercer ciclo de operación del SBR.

De manera general se puede decir que los parámetros de sedimentabilidad de los lodos mejoran en estas condiciones de operación respecto al tratamiento SBR en simple etapa. La cantidad de fango que se produce en exceso es baja y las características de estos,

reflejadas mediante el parámetro índice volumétrico de lodos es adecuada, ya que se obtiene un valor medio del 115 mL/g. En las pruebas de sedimentabilidad de los fangos, el volumen de estos (V30) disminuye hasta alcanzar los 310 mL/L y la razón de sedimentabilidad (Rs) se incrementa hasta 1.3, lo que denota una buena capacidad de sedimentación.

La observación directa de los fangos al microscopio muestra una matriz caracterizada por la presencia de flóculos de tamaño medio bien definidos, hecho que explica las buenas condiciones de floculación y decantabilidad que presentan los fangos. Se detecta un aumento de la diversidad de microorganismos presentes en el fango activo, formado por grandes colonias de *Epystilise*, importantes poblaciones de *Aspidiscas*, *Euplotes*, *Litonotus* y algunos zooflagelados. Las bacterias filamentosas se retrajeron en los flóculos, observándose menos puentes interfloculares, sin llegar a desarrollar los episodios de *bulking* o formación de espumas observados en el tratamiento de muestras sintéticas de aguas residuales citrícolas que simulan vertidos con alta carga orgánica ($DQO_{\text{inicial}} = 6000\text{--}10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$) mostrados en el capítulo 4 de la presente memoria.

De acuerdo con la normativa vigente en Cuba en materia de vertido de aguas residuales industriales (NC 27: 1999), el efluente a la salida del sistema combinado PF/CFD/SBR puede ser vertido a las aguas terrestres y/o al alcantarillado atendiendo a los rendimientos y concentración media de eliminación de materia orgánica alcanzada. Otros parámetros de control en el efluente como los sólidos suspendidos, turbidez, color, conductividad y pH muestran también valores adecuados para su vertido.

7.10. PROPUESTA FINAL DE DEPURACIÓN.

Dada la variabilidad en las características de los vertidos citrícolas en cuanto a volumen y composición, donde los meses más intensos de carga contaminante se corresponden con la campaña de recogida y procesamiento de fruta fresca (aproximadamente 6 meses), se hace necesario acoplar el sistema de tratamiento a las necesidades reales de depuración requeridas en cada etapa de ciclo productivo en la industria. Existe un período del año (final de campaña, reprocesamiento y formulación de productos), en el que los vertidos presentan una concentración de materia orgánica aceptable para un funcionamiento adecuado de los sistemas biológicos aerobios, por lo que no es necesario un cambio en el proceso de depuración utilizado habitualmente en estas industrias. Durante este período, el tratamiento biológico e incluso el proceso pseudo-Fenton como tratamiento individual, según los resultados obtenidos en esta investigación, serían suficientes para tratar los vertidos citrícolas y cumplir con los límites de vertido. Siendo la alternativa de tratamiento biológico la más aconsejable dado los costes involucrados en el proceso.

Como consecuencia de los resultados obtenidos en esta experimentación, un sistema compuesto por un tratamiento pseudo-Fenton asistido con radiación UV-vis en fase homogénea acoplado a un tratamiento biológico basado en lodos activos en un reactor discontinuo secuencial (SBR) puede ser una alternativa real para el tratamiento de las aguas residuales procedentes del procesamiento de los cítricos durante el período que así lo requiera (alta carga orgánica). Siendo necesario previamente a su implementación realizar un estudio económico.

A continuación se detalla cada una de las etapas que componen el proceso de depuración propuesto:

- El primer paso en el tratamiento resulta común para cualquier alternativa de depuración a seguir con los vertidos citrícolas. Este consiste en un desbaste de sólidos gruesos mediante cribas o rejillas de barras, siendo posible la eliminación de la fracción de sólidos de menor tamaño según la tecnología instalada.

- Posteriormente se procede a la homogenización del caudal y de las cargas orgánicas en un tanque de homogenización.
- Una vez acondicionado el vertido se realiza el tratamiento pseudo-Fenton en fase homogénea donde se lleva a cabo la degradación parcial de la materia orgánica. Para lo cual es necesario la instalación de un depósito de almacenamiento con sistema de agitación y dosificador de disoluciones de reactivos necesarios para llevar a cabo el tratamiento (FeCl_3 y H_2O_2). El sistema de reacción tiene que ubicarse de tal manera que reciba la radiación solar natural, ya que esta sería la alternativa de fuente de radiación a proponer. Durante el proceso se lleva a cabo un control de la concentración de peróxido de hidrógeno en disolución y se procura que al finalizar el tiempo de tratamiento se haya producido un consumo total de este reactivo.
- El efluente pretratado pasa a una etapa de coagulación-floculación-decantación compuesto por un primer tanque provisto de agitación en el cual se realiza un ajuste de pH hasta condiciones óptimas de operación y se adiciona un polielectrolito para favorecer la floculación de las partículas, dando lugar a flóculos de tamaño suficiente para ser separado por una etapa posterior de sedimentación.
- Después se propone utilizar un tanque de mezcla, donde se realiza el acondicionamiento del efluente clarificado para su posterior tratamiento mediante lodos activos, ajuste de pH y adición de nutrientes.
- Como etapa final del proceso de depuración se encuentra el tratamiento biológico basado en lodos activos en el que se produce la degradación total de la materia orgánica presente en el efluente citrícola previamente tratado mediante proceso pseudo-Fenton.

Capítulo 8.

Valoración económica

CAPÍTULO 8. VALORACIÓN ECONÓMICA.

8.1. Introducción.

La inversión en nuevas tecnologías de tratamiento de aguas residuales en el sector industrial debe abordarse fundamentalmente a través de un cambio tecnológico que permita la adopción de procesos de depuración eficientes desde un punto de vista técnico, económico y sostenible ambientalmente. En concreto, en este trabajo de investigación se han propuesto tratamientos de oxidación avanzada para reducir la contaminación de los efluentes de las industrias procesadoras de cítricos, tanto como tratamiento único como combinado con procesos convencionales de depuración. Estando sujeto la mejor alternativa tratamiento de depuración, teniendo en cuenta la evaluación de la efectividad de su aplicación, a un estudio de viabilidad económica, como uno de los aspectos más importantes en la elección de la técnica más adecuada. Para ello, se deben considerar las condiciones óptimas de operación de los procesos por su relación directa con los costes (Litter, 2005).

Los POAs presentan el inconveniente de su elevado coste frente a tratamientos biológicos, ya utilizados habitualmente en la depuración de aguas residuales de la industria agroalimentaria. El coste económico asociado a los POAs hace que entre las alternativas para su aplicación se encuentre su uso como etapa previa a una oxidación biológica (Ried et al., 2006; Vilhunen y Sillanpa, 2010; Oller et al., 2011). De manera que en la primera etapa se degradan parcialmente las altas cargas orgánicas presentes en los vertidos a la vez que elimina la contaminación debida a compuestos más resistentes o no biodegradables y tóxicos, y en el tratamiento biológico, funcionando correctamente con cargas más asimilables, se degrada la materia orgánica fácilmente biodegradable.

En numerosas experiencias se ha aplicado con éxito el proceso Fenton asistido con radiación UV-vis solar para el tratamiento de aguas de distintas características (Maldonado et al., 2007; Zapata et al., 2009; Farias et al., 2010), resultando además de ser una de las tecnologías más eficientes uno de los proceso más factibles económicamente para su implementación (Blanco et al., 2009; Malato et al., 2009; Ahmed et al., 2011). La posibilidad de utilizar luz solar como fuente de radiación en los

procesos pseudo-Fenton hace que estos procesos sean no solo especialmente atractivos desde el punto de vista económico sino también ambiental (Muños et al., 2008).

Según los resultados obtenidos en esta investigación, el tratamiento de aguas residuales citrícolas mediante procesos pseudo-Fenton, aplicados en condiciones óptimas de operación, ha mostrado resultados relevantes de reducción de la concentración de materia orgánica presente en efluentes con elevada carga orgánica, tanto como para garantizar un funcionamiento adecuado de un tratamiento biológico posterior. Consecuentemente, los procesos pseudo-Fenton han sido propuestos para integrar el sistema de tratamiento de depuración de estos efluentes. No obstante, su implantación solo será posible si a la viabilidad técnica se le une la económica.

En este capítulo se muestra un estudio preliminar de los costes totales asociados a cada una de las etapas del sistema de tratamiento seleccionado para la depuración de los vertidos citrícolas, compuesto por un proceso pseudo-Fenton asistido con radiación solar natural, un proceso de coagulación-floculación-decantación y un tratamiento biológico de lodos activos en un reactor biológico discontinuo (SBR) con el objetivo de determinar con carácter orientativo su viabilidad económica.

8.2. Aspectos generales para el desarrollo del estudio de costes.

A la hora de establecer la viabilidad económica de un proyecto es preciso conocer con detalle los elementos que conforman los distintos costes. Estos elementos se integran en dos grupos esenciales, que determinan de una parte el **Capital Total Invertido o Costes Totales de Inversión** y el **Capital Trabajo** necesario o **Coste de Producción** (mantenimiento y conservación) (Del Villar, 2010). A gran escala, los costes en el tratamiento de aguas residuales dependen fuertemente de la naturaleza y la concentración inicial de los contaminantes presentes, del caudal y de la configuración del sistema de tratamiento (Saritha et al., 2007).

La valoración económica preliminar de la alternativa de tratamiento para vertidos citrícolas que se propone en este trabajo de investigación, se realiza sobre la base de los costes de instalación y equipamiento y los costes de operación característicos de cada etapa que integra el sistema de depuración. Teniendo en cuenta, que en este trabajo se

está planteando una modificación del sistema implantado habitualmente en la industria a partir de la introducción de otros procesos que se acoplaran al ya existente durante un determinado período. La valoración económica se realiza mediante análisis incremental de forma directa, es decir, no se consideran los aspectos relacionados con la tecnología o equipamiento que por defecto se suponen instalados en los sistemas de tratamiento de estas industrias.

8.2.1. Costes Totales de Inversión (CTI).

Los costes totales de inversión se dividen en **Costes Directos de inversión (CD)** y **Costes Indirectos de Inversión (CI)**. Los costes directos de inversión contemplan el coste del equipamiento tecnológico, la instalación, las obras civiles, las interconexiones hidráulicas, las obras de urbanización, instalaciones eléctricas, facilidades de servicios auxiliares, terrenos, la instrumentación y el control. Mientras que los costes indirectos de inversión contemplan gastos generales de construcción y la ingeniería y supervisión técnica de obras (Peters y Timmerhaus, 1991).

La determinación de los costes de inversión se lleva a cabo habitualmente mediante herramientas de estimación de costes basados en índices o factores de ponderación cuando se realizan estimaciones sobre tratamientos experimentales. En este estudio, para el cálculo de los costes directos de inversión mediante este método se realiza una estimación del coste de construcciones de las obras civiles y de los equipos necesarios (considerando el coste de adquisición más la instalación y prueba del equipo) para la inclusión de cada una de las etapas o modificaciones de la planta de tratamiento ya existente. Además, se asume una estimación de los otros elementos de costes que conforman los CD como un porcentaje de estos últimos (Qasim, 1998). Para determinar los costes indirectos de inversión representados por los gastos generales y los costes de ingeniería y supervisión, debido a que estos son muy difíciles de cuantificar y dependen de muchas variables, se considera que representan aproximadamente un 30% adicional a los costes directos de inversión (Peters y Timmerhaus, 1991; Qasim, 1998). En la Tabla 8.1 se muestra un resumen del porcentaje estimado que representan los distintos ítems o elementos de costes con relación a los costes directos considerados en el estudio.

Tabla 8.1. Porcentaje de cada uno de los ítems considerados en los costes directos.

Ítem		Porcentaje de los CD (%)
CD	Equipos y obras civiles	72
	Conexiones hidráulicas	10
	Obras de urbanización	5
	Instalaciones eléctricas	8
	Instrumentación	5
CD	Gastos generales	17
	Ingeniería y supervisión	13

En el cálculo del coste de adquisición del equipamiento tecnológico hay que prestar atención a algunos aspectos relacionados con la etapa de foto-oxidación, dado que este proceso resulta a menudo costoso en término de inversión inicial. En los últimos años se han estado desarrollando diversos diseños de reactores para procesos fotocatalíticos de tratamiento de aguas. Este desarrollo puede considerarse particularmente notable en el caso de dispositivos para usar la luz solar, mientras que los diseños basados en lámparas no han cambiado mucho desde los primeros conceptos (básicamente reactores cilíndricos con la fuente de luz en un cilindro interior o en un reactor secundario).

Entre los sistemas que suponen una de las mejores opciones para las aplicaciones fotocatalíticas utilizando la luz solar se encuentran los colectores solares cilíndricos parabólicos compuestos (CPC), los cuales resultan una mezcla entre los reactores cilindro parabólicos (PTCs) y los sistemas sin concentración, constituidos por una superficie reflexiva diseñada de tal manera que es capaz de dirigir la radiación solar incidente sobre el tubo fotorreactor, dentro de un amplio rango de incidencia, permaneciendo estáticos. Estos sistemas son una tecnología de elevada relación eficiencia-coste, siendo una de las más representativas para el escalado a planta industrial de los procesos pseudo-Fenton asistidos con radiación solar (Malato et al., 2007; Oller et al, 2007; Zapata et al., 2008). Sin embargo, para el tratamiento de los efluentes generados en el procesamiento industrial de los cítricos, dado su gran volumen y alta carga de contaminantes presente en estos vertidos, estos sistemas presentan muchas limitaciones desde el punto de vista técnico-económico. Resultando ser la superficie total de colectores requerida muy elevada, con su correspondiente alto coste asociado, tanto de inversión como de operación (Román et al., 2013).

Los reactores solares sin concentración, son en un principio los más baratos, por lo que resulta a priori la opción más adecuada desde el punto de vista económico. Estos sistemas no tienen partes móviles o mecanismos de seguimiento solar, los costes de construcción e instalación son bajos al ser sus componentes más simples, lo que también se puede traducir en un mantenimiento más sencillo y reducido. Existe una amplia variedad de este tipo de reactores solares para aplicaciones fotocatalíticas que pueden ser clasificados como: fotoreactores de placa plana o cascada, placa plana hueca, tubulares y de balsa superficial. En esta investigación se selecciona un fotoreactor solar sin concentración de tipo *Balsa Superficial* para la estimación de los costes de inversión relativos al proceso pseudo-Fenton.

Para la determinación de los costes de inversión del fotoreactor propuesto se tienen en cuenta los costes de construcción del reactor “in situ” y del sistema de agitación mediante el suministro de aire a presión como opción para garantizar un flujo de mezcla perfecta en el reactor, mantener el catalizador en suspensión y condiciones de oxigenación en el medio de reacción (Giménez et al., 1999). Para la construcción de la obra civil del reactor se estima el área superficial como el área superior expuesta a la radiación directa del sol, necesaria para satisfacer los requerimientos de energía acumulada asociada al rendimiento de reducción de materia orgánica prevista en el tratamiento. La Ecuación 8.1, describe como estimar la superficie necesaria (Sánchez et al., 2013).

$$A = \frac{Q_{UV} \cdot V_t}{UV \cdot t_w} \quad [8.1]$$

Siendo A la superficie estimada en m^2 , Q_{UV} la cantidad necesaria de energía acumulada en kJ/L , V_t la capacidad de la planta en m^3/d , UV la intensidad media anual de la radiación en el lugar de emplazamiento de la planta en W/m^2 y t_w el número de horas de trabajo al día.

Para la etapa de coagulación-floculación-decantación, necesaria para la eliminación del hierro disuelto y/o precipitado en la etapa de foto-oxidación, los costes de inversión están compuestos por el coste de adquisición del tanque agitado de preparación de floculante, el de construcción de la cámara del proceso de coagulación-floculación y el

coste del agitador-floculador, previa verificación del cumplimiento de los parámetros de diseño (potencia requerida, área del impulsor, altura máxima del agitador, etc.). Se diseña un sistema en continuo y se selecciona como criterio de diseño el tiempo de retención hidráulico y un 20% sobre el volumen efectivo. El coste de estos equipos ha sido consultado en catálogos de proveedores verificados.

Con respecto a la etapa de separación de sólidos se ha supuesto el aprovechamiento de los equipos instalados en las plantas de tratamiento de estas industrias (decantador secundario), en el caso más favorable. Por lo cual no conlleva una inversión a considerar. Se ha tenido en cuenta las condiciones de operación de la etapa de coagulación-floculación-decantación que garantizan buenas características de sedimentación de los flóculos producidos, favoreciendo la separación y el volumen de lodos generados.

Aunque en la mayoría de las industrias cítricas existe al menos un sistema de tratamiento biológico de lagunaje, para este estudio se decide incluir la etapa de tratamiento biológico de lodos activos en un reactor discontinuo secuencial para proponer un ciclo cerrado de depuración a aquellas industrias que así lo requieran. Para estimar el coste de inversión del sistema biológico SBR, en primer lugar se calcula el volumen del reactor, V_R (m^3), mediante la Ecuación 8.2. Siendo Q el flujo de agua residual en m^3/d y TRH el tiempo de retención hidráulico. Según las dimensiones y el flujo a tratar se determina una estimación de costes a partir de proyectos similares muy específicos, de empresas como *Aqua-Aerobic Systems, Inc.* Teniendo en cuenta valores ilustrativos para varias instalaciones (EPA, 1999) se propone un sistema SBR compuesto por dos reactores y tres sopladores con una potencia aproximada de 0.746 kW. Todos los costes son actualizados al valor de septiembre 2013 usando un índice de coste de 577.4 del CEPCI (*Chemical Engineering Plant Cost Index*) (www.che.com) (Ecuación 8.3). Los costes a nivel de presupuesto incluyen los sopladores, los difusores, las electroválvulas, los mezcladores, las bombas de lodo, los decantadores y los paneles de control.

$$V_R = 1.3 * Q * TRH \quad [8.2]$$

$$Coste_{actual} = Coste_{referencia} \left(\frac{\text{Índice}_{actual}}{\text{Índice}_{referencia}} \right) \quad [8.3]$$

Los costes directos de inversión relacionados con la construcción de obras civiles contemplan el movimiento de tierras que incluye tanto la excavación como el material de relleno necesario. Las obras de hormigón incluyen el hormigón utilizado en la construcción de las unidades, la enfierradura y los moldajes utilizados en la obra. Se prevé el uso de hormigón H-25 con un espesor de 30 cm tanto en la base como en los muros y un enplantillado con hormigón H-5 en la base de las estructuras con un espesor de 10 cm. En cuanto a la cantidad de acero utilizado para la enfierradura del hormigón armado en las obras se considera una cuantía de acero de 90 kg/m³ de hormigón. El precio de estos materiales de construcción varían mucho de un país a otro e incluso dentro de una misma zona fluctúan, estando condicionados sobre todo por la oferta y la demanda, por ello en este estudio se consideran valores medios del Banco Estructurado de Datos de Elementos Constructivos (BEDEC) del Instituto de Tecnología de la Construcción de Cataluña: 125 €/m³ para hormigón H-25, 90 €/m³ para el hormigón H-5 y 1.29 €/kg de acero.

8.2.2. Costes de Producción Totales (CPT).

Se entiende por Coste de Producción Total el conjunto de gastos económicos que se producen en una planta o proceso industrial durante un período de tiempo dado, como consecuencia de la utilización de recursos materiales y humanos, que tienen lugar durante un proceso determinado (Horngren, 1988). Generalmente, el CPT se divide en dos partes fundamentales que son los **Costes de Operación (CO)** y los **Gastos Generales**, incluyéndose además los **Costes de Amortización** como un elemento más dentro del coste de producción total.

Los costes de operación se dividen a su vez en dos categorías principales que son los **Costes Directos** y **Costes Indirectos**. Por las características del estudio que se pretende realizar, se estiman únicamente los gastos que inciden de forma directa en los procesos, como son el coste de consumo de electricidad, suministros de operación (reactivos químicos), personal y mantenimiento.

El coste de operación para el proceso pseudo-Fenton se centra en el coste de los reactivos empleados en la etapa de reacción (oxidante y catalizador) y el de la energía consumida en la preparación de la disolución de este último. En el caso del peróxido de

hidrógeno no se ha considerado costes energéticos derivados de la preparación de la disolución, ya que el reactivo viene preparado para su dosificación directa. Los precios de los reactivos se muestran en la Tabla 8.2. Adicionalmente, se considera el coste de la energía eléctrica consumida por los sopladores del sistema de aireación-agitación propuesto.

Tabla 8.2 Coste unitario de reactivos y servicios.

Elementos de costes	Precio	Fuente/Empresa
Reactivos		
H ₂ O ₂ (30%)	0.21€/kg	FCM Foret, Zaragoza
FeCl ₃ ·6H ₂ O	0.38 €/kg	Pliego, 2012
Ca(OH) ₂	0.15 €/kg	FCM Foret, Zaragoza
NaOH	1.25 €/kg	Aguirre, 2010
Polielectrolito	1.62 €/kg	Wuxi Fengmin Environmental Technology Development Co., Ltd.
Servicios		
Energía eléctrica	0.1429 €/kwh	Tarifa Industrial (UNESA, 2012)
Gestión de lodos	0.12 €/kg	Aguamarket

Para la determinación del coste de electricidad necesaria para el mezclado y agitación en el fotorreactor solar, se considera el consumo de energía de sopladores (teniendo en cuenta la ficha técnica del dispositivo seleccionado en los catálogos de proveedores verificados), con un tiempo de funcionamiento de 12 h al día (Ecuación 8.4). Donde P_w es la potencia (kW), V es el volumen de agua tratada (L), t es el tiempo (min) y EE/O viene expresado en kWh/L.

$$\frac{EE}{O} = \frac{P_w \cdot t}{60 \cdot V} \quad [8.4]$$

La potencia necesaria en Kw (Ecuación 8.5), se determina en el diseño de las unidades, siendo w la masa de aire en kg/s, R la constante universal de los gases en kJ/kmol K, T la temperatura a la entrada del aire en °K, φ la eficiencia de los compresores, P1 y P2 la presión en la entrada y en la salida del aire en mca.

$$P_w = \left(\frac{w \cdot R \cdot T}{8.41 \phi} \right) \left(\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{0.283} - 1 \right) \quad [8.5]$$

Para la estimación de los costes de operación del proceso de coagulación-floculación-decantación se tiene en cuenta el precio de los reactivos involucrados: floculante y acondicionantes de pH (indicados por empresas suministradoras) y la gestión de los lodos producidos (Tabla 8.2). En el cálculo energético del proceso se considera el coste de la energía consumida en la mezcla o preparación de la disolución de floculante y en la agitación en las etapas de coagulación-floculación. No se considera el coste de las operaciones de bombeo y trasiego de fluidos por resultar poco significativos.

Para el cálculo de la potencia de agitación necesaria en los procesos de preparación de las disoluciones de catalizador (FeCl_3) y del floculante (aniónico, 2 g/L) así como en el procesos de coagulación-floculación química, se emplea el parámetro gradiente de velocidad G (s^{-1}) (Ecuación 8.6).

$$G = \sqrt{\frac{P}{\mu \cdot V}} \quad [8.6]$$

Donde:

P : potencia de agitación (W).

μ : viscosidad de la mezcla líquida (Kg/m s).

V : el volumen del tanque (m^3).

El gradiente de velocidad es función de la velocidad de agitación, del tipo de agitador empleado y de la relación entre las dimensiones del tanque y del agitador. Para la etapa de preparación de la disolución de cloruro férrico ($7000 \text{ mgFe}^{3+}/\text{L}$) se fija un valor medio de gradiente de velocidad de 700 s^{-1} durante 1 h y el valor de viscosidad se aproximado al del agua. Mientras que, para la preparación del floculante se fija un valor medio de 40 s^{-1} durante 90 min de agitación lenta y un valor de viscosidad de 7 g/cm , según datos indicados por el suministrador. Para calcular la potencia de agitación necesaria en las etapas del procesos de coagulación-floculación se utilizan un valor de G de 900 s^{-1} durante 30 s de agitación para la etapa de coagulación (Mhaisalkar et al., 1991) y de 25 s^{-1} durante 15 min para la etapa de floculación (Rossini et al., 1999).

Para el tratamiento biológico, el coste unitario se estima en 0.36 €/m^3 a partir de los estudios presentados por Román et al (2011) en una industria de procesamiento y

formulación de zumos de fruta, sopas y gazpachos, cuyo sistema de depuración de vertidos consiste básicamente en un tratamiento biológico mediante un biorreactor secuencial (SBR) con fangos activados.

Los costes directos de operación relacionados con el mantenimiento de los nuevos elementos que determinan el flujo de efectivo son estimados como un 2% de los costes de amortización (Sánchez et al., 2013). Respecto al coste de personal asociado al funcionamiento de estas instalaciones, que por las dimensiones y operaciones que lo conforman puede resultar como un promedio del coste de personal requerido para una planta de tratamiento de aguas con y sin eliminación de nutrientes, se selecciona como valor de referencia 0.0712 €/m³ (Molinos-Senante et al., 2010).

Los gastos generales, que incluyen los gastos administrativos, los gastos por distribución y mercadeo, investigación y desarrollo, financieros y gastos adicionales, no se tienen en cuenta en el estudio dado la dimensión del proyecto.

El coste de amortización de la inversión ($Coste_A$) en euros anuales (Ecuación 8.7), está condicionado por el factor de recuperación de capital (FRC) con serie de pagos iguales a lo largo de la vida útil del bien o elementos objetos de la inversión (Ecuación 8.8) (EEA, 1999). Este factor se utiliza para calcular los pagos iguales requeridos para amortizar un monto presente de un préstamo, donde el interés se calcula sobre saldos. Este tipo de arreglo financiero es la base de la mayoría de los préstamos y constituye la forma más común de amortización de una deuda.

$$Coste_A = CTI * FRC \quad [8.7]$$

$$FRC = \frac{r*(1+r)^n}{((1+r)^n-1)} \quad [8.8]$$

Donde:

CTI : coste total de inversión (€).

FRC : factor de recuperación de la inversión (año⁻¹)

r : es la tasa de interés.

n : tiempo de vida útil (año)

Finalmente, el coste unitario total de producción (CTP) en €/m³ se calcula según la Ecuación 8.9, determinado por el coste de amortización de la inversión y el coste de operación total anual (CO) en €/m³ (Peters y Timmerhaus, 1991; Muñoz et al., 2006), donde V_{Total} es el volumen total tratado por año.

$$CTP = \left(\frac{Coste_A}{V_{Total}} \right) + CO \quad [8.9]$$

8.3. Resultados del análisis de costes.

Para la realización del estudio económico del sistema de depuración propuesto para el tratamiento de vertidos citrícolas se selecciona como referencia la industria de procesamiento de cítricos objeto de estudio del capítulo 3 de la presente memoria (Empresa Industrial de Cítricos “Héroes de Girón” del municipio Jagüey Grande Provincia Matanzas (Cuba)), al disponer de suficiente información suministrada por el departamento de economía de la empresa. Además se consideran las siguientes bases técnicas:

- Período de operación de la instalación: 24 h durante 240 d/año.
- Volumen de aguas residuales: 3685 m³/d.
- Carga máxima: 36850 kg DQO/d.
- Concentración de materia orgánica promedio: 6–10 kg DQO/m³.
- Producción de lodo (tratamiento biológico): 0.1 kg/kgDQO eliminado (contemplados en los costes unitarios estimados para el tratamiento).

La estimación preliminar de los costes totales de operación se realiza para las condiciones de operación seleccionadas como óptimas en las etapas del sistema de tratamiento propuesto. Es decir, el proceso fotocatalítico se lleva a cabo con un 75% de la dosis de H₂O₂ estequiométrica con respecto a la DQO de partida y 510 mg/L de Fe³⁺, lo que permite alcanzar una reducción de materia orgánica de 50–60% (medido como COD). En la etapa de coagulación-floculación-decantación se emplean 15 mg/L de floculante aniónico y pH 12.0 empleando como agente acondicionante la combinación

NaOH 1N/Ca(OH)₂ 25% (p/v). En el sistema SBR se supone un tiempo de retención hidráulico de 1.6 día. Todos los tratamientos se realizan a temperatura ambiente.

Otras consideraciones:

- Eficiencia global esperada: ~94% de eliminación de materia orgánica (valores finales de COD en torno a 70 mgC/L o 120 mgO₂/L medidos como DQO).
- Se considera una intensidad de radiación promedio anual de 20.8 W/m² como la intensidad media de radiación (UV-vis), asumiendo un 5% de la radiación global, típica para la región geográfica del Caribe según datos del Atlas de Radiación Solar de la República de Cuba (Álvarez-Guerra et al., 1995) y una media anual de 12 h/día de sol, considerada como horas de funcionamiento del proceso pseudo-Fenton.
- Tiempo de vida útil (n): 20 años (equipos y obras civiles).
- Debido a que, los costes de inversión difieren mucho para cada financista en dependencia de la tasa de interés, en el presente estudio se selecciona como base de cálculo una tasa real de interés de 6%, la cual se encuentra entre los valores típicos para la industria del tratamiento de aguas residuales (Hirvonen et al., 1998; Sattler et al., 2004).
- El presente estudio económico se ha realizado utilizando los resultados de los ensayos experimentales obtenidos en un reactor discontinuo y a escala de laboratorio.

8.3.1. Determinación de costes totales de producción.

La Tabla 8.3 muestra una primera estimación de los costes de inversión necesarios para realizar la depuración de los vertidos citrícolas mediante la secuencia de tratamientos considerada en este estudio, teniendo en cuenta los elementos de los costes directos e indirectos definidos en la Tabla 8.1.

Tabla 8.3 Costes de inversión totales de la alternativa propuesta.

Elementos de costes	PF radiación solar natural/CFD/SBR
Costes Directos (€)	
Equipos y Obras civiles	399903.4
Interconexiones hidráulicas	55542.1
Obras de urbanización	27771.1
Instalaciones eléctricas	44433.7
Instrumentación	27771.1
Subtotal de costes	555421.4
Costes Indirectos (€)	
Ingeniería y supervisión	72204.8
Gastos generales	94421.6
Subtotal de costes	166626.4
Costes de Inversión total (€)	722047.9

Para resarcirse de la pérdida de valor de gran parte del activo fijo, como es la instalación, se determina la amortización de la inversión. En el caso de esta instalación, se realiza durante 20 años, en el cual el coste de amortización por ejercicio es el mismo en cada uno de ellos, e igual a 62818 €, ya que se considera que su valor residual es mínimo.

Las Tabla 8.4 muestra el desglosé de la estimación de los costes unitarios totales de producción (€/m³). Como se puede observar, el peso más importante corresponde con el consumo de reactivos, de los cuales el coste más elevado está relacionado con el uso de peróxido de hidrógeno que supone aproximadamente el 87% del coste total de reactivos, por lo que se puede decir que el coste total de producción no está influenciado de manera relevante de la economía de escala. El elevado coste de reactivos del procesos pseudo-Fenton encarece significativamente el tratamiento previo en comparación con el sistema biológico. Sin embargo, la reducción de la toxicidad y la importante eliminación de materia orgánica lograda en el proceso pseudo-Fenton son claves para conseguir el correcto funcionamiento tratamiento biológico y la eficacia global del sistema combinado.

Tabla 8.4. Costes de producción totales.

Categorías	PF radiación solar natural/CFD/SBR	
	Consumo (kg/m ³)	Coste unitario (€/m ³)
Costes de operación		
Reactivos		
FeCl ₃ ·6H ₂ O	2.5	0.94
H ₂ O ₂ 30%	53.1	11.2
Ca(OH) ₂	1.5	0.22
NaOH	0.4	0.5
Polielectrolito	0.015	0.024
Subtotal		12.83
Servicios		
Energía eléctrica (Kwh/m ³)	0.0589	0.0084
Energía eléctrica (Kwh/m ³) Soplador	0.3547	0.0479
Gestión de lodos (kg/m ³)	10.3	1.23
Subtotal		1.29
Tratamiento biológico	-	0.36
Mantenimiento	-	0.0005
Personal	-	0.0712
Total costes de operación		14.6
Amortización	-	0.071
Costes totales de producción	-	14.7

Otro coste importante que se presenta en la Tabla 8.4, está relacionado con la gestión de los lodos generados. Para el sistema de tratamiento propuesto se recogen aproximadamente 10.3 kg/m³ de agua residual tratada, determinados experimentalmente en los ensayos de sedimentabilidad de los fangos. La producción de lodos está relacionada fundamentalmente con la alta concentración de materia orgánica en suspensión presente en los efluentes de partida, a lo que se adicionan los fangos formados como consecuencia del empleo de catalizador y agentes neutralizantes. El hierro que se utiliza como catalizador en el proceso de pseudo-Fenton y posteriormente pasa a la etapa de CFD no se reutiliza; por lo tanto, 510 g de Fe (III) se producen por m³ de agua a tratar. Sin embargo, este hierro se añade como FeCl₃, mientras que en el proceso de neutralización se precipita principalmente como hidróxido; si se asume como forma química final el Fe(OH)₃, se producen estequiométricamente 974 g de Fe (OH)₃ por m³ de aguas residual tratada. Por lo tanto, para la dosis de catalizador empleada se estima una producción de 6.5 kg/m³ de lodos asociados a la precipitación del hierro en forma de Fe(OH)₃, con una consistencia del 15% (Georgaki et al., 2004), lo que representa aproximadamente un 63% de los lodos producidos.

La utilización de la luz solar como fuente de radiación UV en el proceso pseudo-Fenton, así como el enfoque de utilizar el proceso de oxidación como etapa de pretratamiento supone una alternativa tanto económica como ambientalmente favorable para el tratamiento de los vertidos citrícolas. El coste total de producción (14.7 €/m³) obtenido de la estimación de costes del sistema propuesto muestra resultados que pueden ser comparables con otras tecnologías y/o sistemas de tratamientos de diferentes efluentes industriales que incluyen en su configuración un POAs. Llegando a ser en algunos casos muy inferiores, como se muestra respecto al tratamiento de vertidos de alpechín con una DQO inicial de 5100 mg/L mediante fotocatalisis (TiO₂/UV) (Chatzisyneon et al., 2010), donde se ha determinado un coste total de 273 €/m³ de los cuales un 94% corresponden a consumo energético, logrando alcanzar una conversión de DQO del 18%, 63% de fenoles totales y 66% de decoloración. Esplugas et al. (2002) en el estudio de la degradación de fenol mediante diferentes procesos de oxidación avanzada determinaron un coste total de operación relativo al proceso pseudo-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV) en un reactor discontinuo de 25.3 €/m³.

Resultados similares al coste estimado en el presente trabajo para el tratamiento de los vertidos citrícolas fueron obtenidos por Muñoz et al. (2008) en el tratamiento mediante foto-Fenton solar de aguas residuales industriales contaminadas con compuestos químicos no biodegradables en una planta de colectores solares cilíndrico-parabólicos compuestos (CPC), donde determinaron un coste total teórico de 14.1 €/m³. Machado et al. (2004) en el tratamiento de efluentes procedentes de la fabricación de tableros de madera, con una DQO inicial de 3 g/L mediante foto-Fenton solar alcanzaron una eliminación del 90% de DQO a un coste de 9 €/m³, mientras que Mert et al. (2010) con un coste de 4,3 €/m³ lograron una conversión de DQO del 93% en el tratamiento combinado de alpechín (DQO_{inicial} = 34 g/L) mediante coagulación y oxidación Fenton.

Si se considera el coste total del sistema de tratamiento en términos de €/kg DQO eliminada se observa que es relativamente bajo (1.48 €/kg DQO), teniendo en cuenta la elevada concentración inicial de materia orgánica de las aguas tratadas y la importante conversión de DQO obtenida finalmente. Por lo que, en base a los resultados obtenidos el sistema de tratamiento propuesto para la depuración de los vertidos citrícolas, en el que una de las etapas que lo integra es un proceso pseudo-Fenton en fase homogénea

asistido con radiación solar natural es una alternativa viable económicamente para su introducción en el sector citrícola cubano.

8.3.2. Estudio comparativo de costes.

Las aguas residuales citrícolas objeto de estudio de esta investigación, son tratadas actualmente en la planta de depuradora ubicada en la industria. Esta depuradora está constituida básicamente por un sistema que contempla un pretratamiento de los vertidos mediante un cribado para eliminar sólidos, una etapa de neutralización para el acondicionamiento del pH, adición de nutrientes y un tratamiento biológico aerobio de lodos activos (Figura 3.6). El tratamiento biológico consta de una batería de 4 aireadores que garantizan una aireación forzada y está diseñado para trabajar con una carga contaminante máxima (DQO) de 3766 mgO₂/L. Por diseño, la eficiencia de eliminación de materia orgánica de la planta de tratamiento es del 98%.

La Tabla 8.5 muestra los costes de operación relativos a la etapa de tratamiento biológico de la planta de depuración de aguas residuales en funcionamiento actualmente en la industria (en la cual se concentran los mayores costes del sistema); si bien estos resultan muy inferior al del sistema propuesto, en términos técnicos dista mucho de alcanzar los niveles de depuración requeridos para obtener un efluente con características físico-químicas adecuadas que permitan su vertido según la normativa vigente. En este sentido, se ha suscitado esta investigación; así como, en aras de aumentar los volúmenes de efluente válidos para su reutilización y/o vertido, disminuir la sensibilidad a las fluctuaciones de las características de los efluentes y con ello reducir al mínimo las necesidades de mantenimiento de los sistemas de tratamiento, entre otros.

Tabla 8.5 Costes de operación de la planta de depuración ubicada en la Empresa Industrial de Cítricos “Héroes de Girón”.

Partida	Coste unitario (€/m³)
Energía eléctrica (Kwh/m ³)	0.42
Gestión de lodos (kg/m ³)	0.15
Costes de operación	0.57

A nivel de costes, los parámetros de operación del tratamiento biológico en funcionamiento en la planta depuradora de la industria, implica un mayor coste de operación que el estimado para el sistema biológico contemplado en el tratamiento combinado propuesto (SBR), debido principalmente a la necesidad de un mayor tiempo de reacción y de aireación. Precisamente, en estos dispositivos se concentran los mayores costes de operación, en torno a un 74%. Actualmente, los aireadores instalados (potencia nominal de 26 kW) alcanzan un consumo energético de 0.42 €/m³ (Tabla 8.5). Otros costes, como por ejemplo, los requerimientos de mantenimiento, los asociados al consumo de reactivos químicos necesarios para compensar los requerimientos de nutrientes, etc. pueden resultar muy superiores.

La producción de lodos, relacionados principalmente durante la etapa de tratamiento de fangos activos, durante una campaña de producción asciende a 180 t de lodos deshidratados, según los datos suministrados por el departamento de estadística de la empresa, lo que representa aproximadamente una generación de lodos húmedos entre 1.3–3.5 kg/m³ de agua residual tratada. Por sus buenas características y composición (Tabla 8.6), estos lodos son utilizados como abono orgánico en las áreas verdes y en el organopónico de la empresa, comercializados a un coste de 14.5 €/t o gestionado como residuo para su disposición en relleno sanitario como la opción más desfavorable, que incurre en un coste económico de 0.15 €/m³. Siendo el coste de la gestión de los lodos muy inferior en comparación con lo previsto en el sistema combinado propuestos debido fundamentalmente al volumen generado y la composición de los mismos.

Tabla 8.6. Caracterización de los lodos biológicos.

pH	H%	C.E	%SST	Cl⁻ (g/kg)	Na⁺ (g/kg)	M.O%	N%	P%	K%	Na%
8.45	16.8	0.94	0.3	51.9	2.2	80.5	4.96	1.19	0.5	0.67

Fuente: Análisis del Dpto de Biología, Instituto de Suelos, MINAG.

Otras tecnologías de tratamiento de aguas residuales han sido evaluadas técnica y económicamente para su aplicación en la industria en cuestión. Prevez (2010) propuso el empleo de un reactor anaerobio UASB para la biodegradación de estas aguas residuales, alcanzando una conversión final de DQO de 77% en el reactor UASB con un coste de operación de 0.27 €/m³. Sin embargo, se demostró una tendencia a disminuir la eficiencia del proceso a medida que aumenta la carga orgánica volumétrica aplicada, en

el rango de 4 a 6 kgDQO/m³d, y una mayor susceptibilidad a la inhibición de la actividad metanogénica, acidificación del reactor y deterioro de los gránulos por la presencia de altas concentraciones de sólidos no biodegradables u orgánicos con alta tasa de hidrólisis y d-terpeno de los aceites esenciales. Por ello, aunque el empleo del sistema propuesto implica un mayor coste, hasta el momento ha resultado ser la opción más conveniente a aplicar.

De tal manera que, el empleo de los procesos considerados en esta investigación, así como otras variantes de mejoras de la secuencia de tratamiento establecidas en estas industrias, requieren para un buen funcionamiento la inclusión de etapas previas de pretratamiento que permitan un adecuado acondicionamiento de los vertidos. Su aplicación final dependerá de su influencia en los costes totales, así como de otros condicionantes intrínsecos a la propia empresa: ubicación geográfica y climatología, disponibilidad de espacios, mantenimiento y limpieza, etc.

Capítulo 9.

Conclusiones

CAPÍTULO 9. CONCLUSIONES.

En este capítulo se presentan las conclusiones más relevantes alcanzadas en cada uno de los capítulos que conforman la presente memoria de esta Tesis Doctoral como consecuencia de los resultados obtenidos durante la realización de la investigación.

1. En cuanto a la Producción Más Limpia como herramienta de sostenibilidad para las industrias procesadoras de cítricos en Cuba.

- La estrategia de Producción Más Limpia, a partir del desarrollo de una metodología aplicable y generalizable para su implementación en las industrias procesadoras de cítricos en Cuba, constituye una herramienta eficaz para elevar la eficiencia, reducir costes y minimizar el impacto ambiental de los procesos de producción.
- El diagnóstico inicial realizado en la industria objeto de estudio evidencia que la línea de obtención de Aceite Exprimido en Frío (AEF) muestra un alto potencial económico y ambiental para aplicar las herramientas de PML, ya que presenta elevados problemas productivos y genera la mayor carga contaminante de los vertidos, produciendo grandes pérdidas de producto (AEF de toronja = 0.025 t/t de fruta y AEF de naranja = 0.112 t/t de fruta).
- El mayor consumo de agua en el proceso de producción se presenta en el área de extracción, llegando a alcanzar 13.5 m³/h. Resultan relevantes los consumos de agua por las operaciones de acondicionamiento de la fruta y de limpieza tecnológica, alcanzando 65.5 y 49.8 m³/día en 8 horas de trabajo, respectivamente. El consumo de agua por campaña en la industria supera el 1.2 m³/t de fruta procesada.
- El volumen de agua residual por campaña en la industria es superior a 1.0 m³/t de fruta procesada y entre sus características físico-químicas destaca la presencia de concentraciones medias de materia orgánica a la salida de la industria, medida como DQO, en torno a 10000 mgO₂/L, materia en suspensión de 777 mg/L, un marcado carácter ácido con valores de pH~4.0 y bajos valores de concentración de nutrientes (nitrógeno total = 6.5 mg/L y fósforo total = 3.4 mg/L).

- A partir de la evaluación de PML se determinan un total de 106 opciones de mejora en las diferentes etapas del proceso productivo, de las cuales 25 opciones son asociadas a cierre de ciclo de flujos biodegradables, 32 a cierre de ciclo de flujos no biodegradables y 49 a mejorar la eficiencia energética en los procesos industriales.
- El 57.1% de las opciones identificadas son de buenas prácticas de producción, de cambios tecnológicos el 21.4% y de recirculación y reuso de las corrientes el 21.4%. El 84.9% constituyen prioridad para la empresa por su impacto económico, el 72.6% por su impacto ambiental y el 31% por su impacto social.
- La implementación de la estrategia de PML permitió :
 - Elevar la producción de aceite esencial en un 83.7%.
 - Reducir el consumo de agua en 72072 m³.
 - Reducir el consumo de energía eléctrica en 3.98 MW/año.
 - Reducir el consumo de portadores energéticos en 220004 L de fuel oil.
 - Disminuir el volumen de aguas residuales en 134680 m³/año y reducir la concentración de materia orgánica en los vertidos aproximadamente en un 50% desde el comienzo de la evaluación de PML. Pese a esto, la planta de depuración de aguas residuales receptora de estos efluentes no es capaz de asimilar la carga que le llega, como consecuencia de su variabilidad tanto en volumen como en composición, generando importantes problemas operacionales en el sistema de tratamiento. Esta situación hace que los efluentes de la planta de depuración no cumplan los límites de vertidos marcados por la normativa vigente (NC 27: 1999).

2. En relación al tratamiento de los vertidos citrícolas mediante procesos convencionales.

A partir de los resultados obtenidos del estudio de aplicación del proceso de coagulación-floculación-decantación (CFD) para el tratamiento de muestras sintéticas de aguas residuales citrícolas con $DQO_{inicial}$ de 6000 y 10000 mgO₂/L, pueden señalarse las siguientes conclusiones:

- El estudio de influencia de ciertas variables en el proceso de coagulación-floculación-decantación muestra que el rendimiento de reducción de materia orgánica depende principalmente del pH, siendo más influyente la dosis de coagulante con el aumento de la concentración de materia orgánica presente en los vertidos.
- El tratamiento de coagulación-floculación-decantación con cloruro férrico se puede llevar a cabo en dos zonas o regiones optimizadas con respecto al pH de operación. Los siguientes mecanismos de coagulación pueden explicar estas observaciones experimentales: a pH bajos, cercanos al punto isoeléctrico, el mecanismo de carga adsorción-neutralización tiene una importancia considerable (primer máximo), mientras que a valores altos de pH predomina el mecanismo de coagulación por barrido o “sweep-floc”, de manera general la influencia de este parámetro en la reducción de la concentración de materia orgánica presente en estos vertidos se puede tratar como una combinación de ambos mecanismos de coagulación-floculación en el rango de pH más amplio estudiado.
- A pHs en el intervalo 6–8 se observa una tendencia a alcanzar los mejores resultados de reducción de la concentración de materia orgánica en los tratamientos de CFD. A pH 8 se alcanzan los valores de reducción más elevados de DQO en vertidos citrícolas con $DQO_{inicial} = 10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$, mientras que para el tratamiento de vertidos con $DQO_{inicial} = 6000 \text{ mgO}_2/\text{L}$ se obtiene una zona de máximo cercana a pH 6 para dosis de coagulante 300–500 mgFeCl_3/L .
- Un aumento del pH de reacción y de la dosis de coagulante conlleva de manera general un aumento de la eficiencia del proceso de coagulación-floculación-decantación (81% de eliminación de SST y 90.1% de turbidez para vertidos con $DQO_{inicial} = 6000 \text{ mgO}_2/\text{L}$, a pH 6 y 500 mgFeCl_3/L , y 89% de eliminación de SST y 93% de turbidez para vertidos con $DQO_{inicial} = 10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$, a pH 8 y 700 mgFeCl_3/L); a la vez que estas condiciones muestran una ligera tendencia a generar un menor volumen por los lodos formados y originar un mayor volumen de líquido claro en la etapa de decantación.
- Cuando en el proceso de CFD se emplean polímeros orgánicos como coadyuvantes de la floculación se alcanzan rendimientos máximos de reducción

de materia orgánica del 13–16%, se recomienda utilizar una dosis de 5 mg/L del floculante catiónico teniendo en cuenta los buenos resultados de eliminación de SST, turbidez y las características de sedimentabilidad de los lodos obtenidos.

En cuanto al tratamiento de los vertidos citrícolas mediante un proceso biológico basado en lodos activos en un reactor biológico discontinuo secuencial (SBR) pueden señalarse las siguientes conclusiones:

- El SBR en etapa simple resulta eficiente para el tratamiento de vertidos con valores máximos de concentración inicial de materia orgánica en la alimentación de 2150 mgO₂/L (medida como DQO), valores que se consideran bajos para este tipo de efluentes. Sin embargo, cuando el SBR se alimenta con concentraciones de materia orgánica en el intervalo de 6000–10000 mgO₂/L, valores típicos en los efluentes de las industrias citrícolas, se producen numerosas anomalías en el sistema, tales como el fenómeno de “bulking” y formación de espumas.
- Se concluye que el sistema de depuración basado en procesos de lodos activos en un SBR en las condiciones de operación propuestas y en etapa única no es viable técnicamente y necesita de ciertas mejoras para que el vertido se depure adecuadamente.
- Teniendo en cuenta que en la mayoría de las industrias citrícolas actualmente utilizan los sistemas de lodos activos en sus instalaciones de depuración de aguas residuales, una posible alternativa es la incorporación de una etapa previa al tratamiento biológico que reduzca la concentración de materia orgánica hasta un valor que resulte asimilable por el sistema para que funcione correctamente.

3. En relación a la aplicación de procesos pseudo-Fenton al tratamiento de vertidos citrícolas.

La aplicación de los procesos pseudo-Fenton en fase homogénea asistidos con radiación UV-vis (artificial y solar natural) para la depuración de los vertidos citrícolas, es una alternativa prometedora en base a los rendimientos de reducción de materia orgánica obtenidos en el tratamiento de muestras sintéticas. De manera más detallada se puede decir que:

- A partir del estudio de degradación del cloroformo mediante proceso pseudo-Fenton se determinó que en este POA coexisten tanto especies reactivas del oxígeno oxidantes (OH^{\bullet}) como reductoras ($\text{O}_2^{\bullet-}$), siendo las variables que influyen significativamente en la generación de ROS: la fuente de radiación y su interacción con la concentración de hierro.
- El máximo rendimiento de degradación de cloroformo y por tanto de mayor generación de ROS en las condiciones de operación estudiadas se produce a los 30 min de tratamiento, una concentración de catalizador Fe^{3+} de 5 mg/L y 25 mg/L de H_2O_2 , en presencia de radiación UV-vis. Según estas dosis de reactivo Fenton, una relación expresado en peso $[\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2] = 1/5$ alcanza las condiciones óptimas en la mezcla de agentes oxidantes y reductores en el medio de reacción.
- Los vertidos sintéticos citrícolas con una concentración inicial de materia orgánica de 1000 mgO_2/L (medido como DQO) se depuran de manera satisfactoria mediante procesos pseudo-Fenton asistidos con radiación artificial utilizando como fuente de radiación una lámpara de Xenon que simula la luz solar, alcanzando rendimientos de degradación de materia orgánica máximos del 94% (medido como COD). Mientras que, en el tratamiento de muestras sintéticas con alta concentración inicial de materia orgánica ($\text{DQO}_{\text{inicial}} = 6000\text{--}10000 \text{ mgO}_2/\text{L}$) se determinan rendimientos máximos del 18–34% (medido como COD). El estudio de influencia de variables muestra que el rendimiento de eliminación de la materia orgánica depende significativamente de la $\text{DQO}_{\text{inicial}}$ presente en los vertidos, la concentración de H_2O_2 y las interacciones de segundo orden $[\text{Fe}^{3+}][\text{DQO}]$ y $[\text{H}_2\text{O}_2][\text{DQO}]$.
- Las condiciones de operación seleccionadas para vertidos citrícolas que presentan una concentración inicial de materia orgánica de 1000 mgO_2/L son: relación en peso inicial $[\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}] = 2.55$ (120% del valor estequiométrico) y $[\text{Fe}^{3+}/\text{DQO}] = 0.085$; mientras que para el pretratamiento de vertidos citrícolas con alta concentración inicial de materia orgánica son: 75% del valor estequiométrico de peróxido de hidrógeno con respecto a la concentración de materia orgánica, lo que se corresponde con una relación en peso $[\text{H}_2\text{O}_2/\text{DQO}] = 1.594$ y una concentración inicial de catalizador de 510 mg/L de Fe^{3+} , el empleo de dosis mayores de oxidante (hasta un 125% del valor estequiométrico) no

logra incrementos relevantes por encima del 61% de reducción de la materia orgánica.

- La luz solar natural puede ser utilizada como fuente de radiación en los procesos pseudo-Fenton ya que en iguales condiciones de operación que los tratamientos asistidos con radiación UV-vis artificial se alcanzan rendimientos de degradación de materia orgánica máximos del 89% (medido como COD) para vertidos sintéticos citrícolas con una concentración inicial de materia orgánica de 1000 mgO₂/L (medido como DQO) y del 53% (medido como COD) para vertidos con alta concentración inicial de materia orgánica (6000–10000 mgO₂/L), lo que constituye un potencial desde el punto de vista económico y abre la posibilidad de la utilización de estos procesos a escala real. El análisis estadístico comparativo de los resultados obtenidos bajo ambas condiciones muestra que no existen diferencias estadísticamente significativas para los diferentes estadígrafos analizados con un nivel de confianza del 95%.

4. En relación a la aplicación procesos basados en el ozono al tratamiento de vertidos citrícolas.

La aplicación de los procesos basados en el ozono (O₃, O₃/OH⁻, O₃/UV, O₃/H₂O₂ y O₃/H₂O₂/UV) a la depuración de los vertidos citrícolas en las condiciones de operación seleccionadas, resulta ser una opción no muy factible técnicamente en base a los rendimientos de reducción de materia orgánica obtenidos en el estudio. De manera más detallada se puede decir que:

- Las variables e interacciones más influyentes y significativas en el rendimiento de reducción de la concentración de materia orgánica, mediada como COD, presente en los vertidos citrícolas son: la presencia de radiación UV, el pH del medio de reacción y la presencia de H₂O₂, así como las interacciones [pH][RadiaciónUV] y [UV][H₂O₂].
- Los procesos basados en ozono consiguen reducir de manera efectiva el color real, color aparente y la turbidez, no así la concentración de materia orgánica presente en las muestras sintéticas de vertidos citrícolas.

- De manera general a pH natural de las muestras sintéticas de los vertidos citrícolas (pH ácido) se determina los valores más bajos de reducción de los parámetros físico-químicos analizados.
- La adición escalonada de peróxido de hidrógeno durante el proceso peroxona mejora la eficiencia del tratamiento a partir de una mayor disponibilidad y aprovechamiento de la dosis H_2O_2 utilizada, el H_2O_2 puede actuar como scavenger de radicales si se aumenta esta dosis por encima de una relación $[H_2O_2/O_3] = 0.53$ (w/w).
- El mayor rendimiento de reducción de la concentración de materia orgánica se determina en el proceso de $O_3/H_2O_2/UV$ tras 150 min de tratamiento, una dosis de ozono de 1.2 g O_3/h , una dosis de H_2O_2 de 1017 mg/L, presencia de radiación UV a 254 nm y control de pH en torno al valor de pH neutro (pH~7) durante todo el tiempo de reacción, lo que permite alcanzar un 15.7% y 10.9% de reducción, medido como COD y DQO, respectivamente.

5. En relación a la aplicación tratamientos combinados compuesto por procesos convencionales y pseudo-Fenton al tratamiento de vertidos citrícolas.

- Una etapa de coagulación-floculación-decantación previa a un proceso pseudo-Fenton asistido con radiación UV-vis artificial en el tratamiento de vertidos sintéticos citrícolas con alta concentración inicial de materia orgánica (6000–10000 mgO_2/L), mejora las características físico-químicas de los efluentes pretratados, elevando así a eficiencia del proceso de oxidación y las características del efluente final clarificado. Mediante los sistemas combinados CFD/PF se alcanzan rendimientos máximos de degradación de la materia orgánica del 69–72%, medido como COD y de DQO del 78–83%.
- El tratamiento de vertidos citrícolas ($DQO_{inicial} = 10000$ mgO_2/L) mediante sistema combinado compuesto por un proceso pseudo-Fenton homogéneo asistido con radiación solar artificial seguido por una etapa de coagulación-floculación-decantación produce rendimientos de eliminación de materia orgánica máximos del 78 y 86%, medido como COD y DQO, respectivamente. El estudio de las diferentes condiciones de operación de la etapa de CFD

muestran que para un mejor desarrollo del tratamiento propuesto es necesario condiciones de pH cercanas a 12.0, llevar a cabo el acondicionamiento del pH en dos etapas (hasta pH 7.0 con solución de NaOH 1N y posteriormente completar el acondicionamiento hasta pH 12.0 con solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (25% (p/v)) y utilizar un floculante aniónico en una dosis de 15 mg/L.

- El tratamiento de lodos activos (SBR) en simple etapa funciona correctamente cuando se tratan muestras sintéticas de vertidos citrícolas parcialmente degradados mediante un tratamiento pseudo-Fenton homogéneo asistido con radiación UV-vis artificial y acondicionados posteriormente por una etapa de coagulación-floculación-decantación. La fauna microbiana detectada en el reactor biológico es adecuada para llevar a cabo la degradación de la materia orgánica presente en el vertido y las características de sedimentabilidad de los fangos son buenas ya que se obtiene un valor medio de V30 de 310 mL/L, 115 mL/g de SVI y una R_s de 1.3.
- El rendimiento medio de degradación de materia orgánica durante la etapa de tratamiento biológico es del 93%, presentando el efluente una concentración media de materia orgánica de 120 mgO₂/L ó 72 mgC/L expresados como DQO y COD, respectivamente. Según la NC 27: 1999, normativa vigente en Cuba en materia de vertido de aguas residuales, el vertido citrícola tratado mediante el sistema combinado PF/CFD/SBR puede verterse a las aguas terrestres y/o al alcantarillado.

6. En base a los resultados obtenidos se propone como alternativa de depuración para los vertidos citrícolas un proceso que se ajuste y acople a los sistemas de tratamiento atendiendo a las necesidades reales requeridas en cada etapa de ciclo productivo en la industria, de manera tal que:

- Para el período del año correspondiente con la etapa de final de campaña, reprocesamiento y formulación de productos, donde los vertidos presentan una concentración de materia orgánica baja, tanto el tratamiento biológico como el proceso pseudo-Fenton en etapa simple son suficientes para cumplir con los límites de vertido. Siendo la alternativa de tratamiento biológico la más aconsejable dado los costes involucrados en el proceso.

- Para los meses más intensos de la campaña citrícola, donde los vertidos que se generan presentan altas concentraciones de materia orgánica, se propone el proceso de depuración que consta de las siguientes etapas principales:
 - Tratamiento primario en el que se eliminan los sólidos gruesos que se arrastran durante las operaciones de limpieza mediante cribas o rejas de barras, siendo posible la eliminación de la fracción de sólidos de menor tamaño según la tecnología instalada.
 - Homogenización del caudal y de la composición de los vertidos en un tanque de compensación.
 - Tratamiento pseudo-Fenton homogéneo en el que se utiliza como fuente de radiación la luz solar natural para producir la degradación parcial de la concentración de materia orgánica presente en el vertido citrícola.
 - Tratamiento físico-químico mediante coagulación-floculación-decantación para acondicionar los efluentes, en esta etapa se elimina principalmente el hierro disuelto y una fracción importante de materia orgánica coloidal y suspendida en forma de lodos.
 - Balsa de almacenamiento y acondicionamiento del efluente clarificado, ajuste de pH y adición de nutrientes para su depuración mediante el tratamiento de lodos activos en etapa simple.
 - Tratamiento biológico aerobio basado en lodos activos en etapa simple para la degradación total de la materia orgánica y disposición de los efluentes, ya sea directa o indirectamente hacia alcantarillado u otro cuerpo receptor como pueden ser ríos, lagunas, embalses y otros depósitos de aguas superficiales, así como las aguas subterráneas según lo estipulado en la NC 27: 1999.

7. En relación a la valoración económica del sistema de tratamiento propuesto en esta investigación.

- La estimación de costes del sistema de tratamiento propuesto para la depuración de los vertidos citrícolas teniendo como bases los resultados alcanzados en la

investigación a escala de laboratorio asciende hasta un coste total de producción de 14.7 €/m^3 , costes razonables teniendo en cuenta las características de estos efluentes y los procesos implicados, fundamentalmente la etapa de oxidación mediante el proceso pseudo-Fenton. En este último, pese a que el consumo de reactivo relativo al peróxido de hidrógeno da lugar a un elevado coste de operación, el uso de la fuente de radiación solar natural hace que estos procesos sean una alternativa económica y ambientalmente factible.

- La introducción de las etapas de pretratamiento en el sistema de depuración de aguas residuales existente en la industria eleva los costes globales de operación; sin embargo, los costes relativos a la etapa de tratamiento biológico pueden disminuir de manera considerable debido a un mejor funcionamiento, a un menor consumo energético, a menos requerimientos de nutrientes, mantenimiento, entre otros.
- La alternativa de depuración propuesta en este trabajo de investigación presenta unos costes de inversión, producción y amortización que pueden ser comparables con otros sistemas y/o procesos para la depuración de los vertidos citrícolas, siendo viable su introducción en el mercado a partir de una valoración técnico-económica.

Capítulo 10.

Referencias bibliográficas

CAPÍTULO 10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- Abdel-Aal E.S.M., Akhtar M.H. 2006. Recent advances in the analyses of carotenoids and their role in human health. *Current Pharmaceutical Analysis*, 2 (2), 195-204.
- Abreu S., Fernández C.M., Moya R., Guzmán J., Bango G., Bello M. 2009 ¿Cerrar ciclos en la industria cubana? *Boletín NOTICITRIFRUT*, Vol. VI (2), 8-10. ISSN: 1993-9329.
- Abreu S., Fernández C.M., Moya R., Guzmán J., Bango G., Bello M. 2008. La PML como estrategia de sostenibilidad para la industria frutícola cubana. *Revista CITRIFRUT*, 25(2), 3-6. ISSN: 1607-5072.
- Adams C.D., Scanlon P.A., Secrist N.D. 1994. Oxidation and biodegradability enhancement of 1,4-Dioxane using hydrogen peroxide and ozone. *Environmental Science and Technology*, 28 (11), 1812-1818.
- Agócs A. 2007. Comparative study on the carotenoid composition of the peel and the pulp of different citrus species. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 8 (3), 390-394.
- Agridiotis V., Forster C.F. y Cartiell-Marquet C. 2007. Addition of Al and Fe salts during treatment of paper mill effluents to improve activated sludge settlements characteristics. *Bioresource Technology*, 98 (15), 2926-2934.
- Aguiar P., Escobar M.J., Pássaro C.P. 2012. Cítricos: cultivo, poscosecha e industrialización. Serie Lasallista Investigación y Ciencia. ISBN: 978-958-8406-17-6.
- Aguilar M.I., Sáez J., Lloréns M., Soler A., Ortuño J.F. 2002. Tratamiento físico-químico de aguas residuales: coagulación/floculación. Universidad de Murcia, Servicio de publicaciones, Murcia.
- Aguirre M. 2010. Degradación catalítica de contaminantes orgánicos mediante procesos foto-Fenton UV-A/Solar asistidos con ferrioxalato. Tesis de Doctorado. Universidad de Castilla-La Mancha, España.
- Agustina T.E., Ang H.M., Vareek V.K. 2005. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 6 (4), 264–273.

- Ahmed B., Limem E., Abdel-Wahab A., Bensalah N. 2011. Photo-Fenton treatment of actual agro-industrial wastewaters. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50 (11), 6673-6680.
- Ahn D.H., Chang W.S., Yoon T.I. 1999. Dyestuff wastewater treatment using chemical oxidation, physical adsorption and fixed bed biofilm process. *Process Biochemistry*, 34, 429-439.
- Alder M.G., Hill G.R. 1950. The kinetics and mechanism of hydroxide ion catalyzed ozone decomposition in aqueous solution. *Journal of the American Chemical Society*, 72, 1884-1886.
- Alnaizy R., Akgerman A. 2000. Advanced oxidation of phenolic compounds. *Advances in Environmental Research*, 4 (3), 233-244.
- Al-Rekabi W.S., Qiang H., Qiang W.W. 2007. Review on Sequencing Batch Reactors. *Pakistan Journal of Nutrition*, 6 (1), 11-19.
- Álvarez-Guerra M.; Ramos M.; Menéndez F. 1995. Atlas de radiación solar de la República de Cuba. Ed. Academia de Ciencias, La Habana, Cuba.
- Anastasiou N., Monoua M., Mantzavinos D., Kassinos D. 2009. Monitoring of the quality of winery influents/effluents and polishing of partially treated winery flows by homogeneous Fe(II) photo-oxidation. *Desalination*, 248, 836-842.
- Anderson R.E., Hair J.F., Tatham R.L., Black W.C. 1999. *Análisis Multivariante*. 5a ed. Prentice Hall, pp. 4-8, 347-348.
- Andrezzi R., Caprio V., Insola A., Martota R. 1999. Advanced oxidation processes for water purification and recovery. *Catalysis Today*. 53 (1), 51-59.
- Arslan-Alaton I., Tureli G., Olmez-Hanci T. 2009. Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fentonlike advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology. *Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 202, 142-153.
- ASTM International. D1426-92, standard test methods for ammonia nitrogen in water.
- ASTM. 1996. ASTM annual book of standards, Water (II). Vol. 11.02. Philadelphia, PA, American Society for Testing and Materials.
- Ay F., Kargi F. 2010. Advanced oxidation of amoxicillin by Fenton's reagent treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 179, 622-627.

- Azbar N., Yonar T., Kestioglu K. 2004. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*, 55 (1), 35-43.
- Baalousha M., Kammer F.V.D., Motelica-Heino M., Hilal H.S., Le Coustumer P. 2006. Size fractionation and characterization of natural colloids by flow-field flow fractionation coupled to multi-angle laser light scattering. *Journal of Chromatography A*, 1104 (1-2), 272-281.
- Bampidis V.A., Robinson P.H. 2006. Citrus by-products as ruminant feeds: A review. *Animal Feed Science and Technology*, 128 (3-4), 175-217.
- Bandala E.R., Estrada C. 2007. Comparison of solar collection geometries for application to photocatalytic degradation of organic contaminants. *Journal of Solar Energy Engineering*, 129 (1), 22-26.
- Barb W.G., Baxendale J.H., George P., Hargrave K.R. 1949. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. *Nature*, 163, 692-694.
- Barrault J., Abdellaoui M., Bouchoule C., Majesté A., Tatibouët J.M., Louloudi A., Papayannakos N., Gangas N.H. 2000. Catalytic wet peroxide oxidation over mixed (Al-Fe) pillared clays. *Applied Catalysis B: Environmental*, 27 (4), L225-L230.
- Bataller M., Santa Cruz S., García M.A. 2010. El ozono: una alternativa sustentable en el tratamiento poscosecha de frutas y hortalizas. *Revista CENIC: Ciencias Biológicas*, 41 (3), 155-164.
- Bautista P., Mohedano A.F., Casas J.A., Zazo J.A., Rodríguez J.J. 2010. Oxidation of cosmetic wastewaters with H₂O₂ using a Fe/ γ -Al₂O₃ catalyst. *Water Science and Technology*, 61 (6), 1631-1636.
- Beckel J. 1995. Innovación en Tecnologías y Sistemas de Gestión Ambientales en empresas líderes latinoamericanas. 1st Ed., Vol. 94. Informe de Naciones Unidas, CEPAL. Santiago de Chile. Chile.
- BEDEC: banco estructurado de datos de elementos constructivos. Instituto de Tecnología de la Construcción de Cataluña (ITeC). <http://itec.es/nouBedec.e/bedec.aspx>, consultadas diciembre 2014.
- Beltrán F.J., Encinar J.M., González J.F. 1997. Industrial wastewater advanced oxidation. Part 2. Ozone combined with hydrogen peroxide or UV radiation. *Water Research*, 31 (10), 2415-2428.

- Beltrán-Heredia J., Domínguez J.R., Partido E. 2005. Physico-chemical treatment for the depuration of wine distillery wastewaters (vinasses). *Water Science and Technology*, 51 (1),159-166.
- Beltrán-Heredia J., Torregrosa J., Garcia J., Dominguez J.R., Tierno J.C. 2001. Degradation of olive mill wastewater by the combination of Fenton's reagent and ozonation processes with an aerobic biological treatment. *Water Science and Technology*, 44 (5), 103-108.
- Benevides C.M.J., Veloso M.C.C., Pereira P.A.P., De Andrade J.B. 2011. A chemical study of β -carotene oxidation by ozone in an organic model system and the identification of the resulting products. *Food Chemistry*, 126, 927-934.
- Benítez F.J., Beltrán de Heredia J., Acero J.L., González T. 1994. Oxidation of vanillic acid as a model of polyphenolic compound present in olive oil wastewaters. I. Ozonation process. *Toxicology and Environmental Chemistry*, 46, 37-47.
- Benítez F.J., Beltrán de Heredia J., Acero J.L., Pinilla, M.L. 1997. Ozonation kinetics of phenolic acids present in wastewater from olive oil mills. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36, 638-644.
- Benítez F.J., Real F.J., Acero J.L., García J., Sánchez M. 2003. Kinetics of the ozonation and aerobic biodegradation of wine vinasses in discontinuous and continuous processes. *Journal of Hazardous Materials*, 101 (2), 203-218.
- Bes-Pia A., Mendoza-Roca J.A., Roig-Alcover L., Iborra-Clar A., Iborra-Clar M.I., Alcaina-Miranda M.I. 2003. Comparison between nanofiltration and ozonation of biologically treated textile wastewater for its reuse in the industry. *Desalination*, 157, 81-86.
- Bettazzi E., Caretti C., Caffaz S., Azzari E., Lubello C. 2007. Oxidative processes for olive mill wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 55 (10), 79-87.
- BKH Consulting Engineers, World Bank. 1994. *Industrial Pollution Prevention and Abatement Guidelines: Fruit and Vegetable Industry*. BKH Consulting Engineers.
- Blanco J., Malato S., Fernández-Ibañez P., Alarcón D., Gernjak W., Maldonado M.I. 2009. Review of feasible solar energy applications to water processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13 (6-7), 1437-1445.
- Blanco J., Torrades F., De la Varga M., Garcia-Montano J. 2012. Fenton and biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse. *Desalination*, 286, 394-399.

- Box G.E.P., Wilson K.G. 1951. On the experimental attainment of optimum conditions. *Journal of the Royal Statistical Society*, B 13, 1-45.
- Braddock R.J. 1995. By-products of citrus fruits. *Food Technology*, 49 (9), 74-77.
- Braz R., Pirra A., Lucas M.S., Peres J.A. 2010. Combination of long term aerated storage and chemical coagulation/flocculation to winery wastewater treatment. *Desalination*, 263 (1-3), 226-232.
- Bressan M., Liberatore L., D'Alessandro N., Tonucci L., Belli C., Ranalli G. 2004. Improved combined chemical and biological treatments of olive oil mill wastewaters. *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 52 (5), 1228-1233.
- Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B. 1988. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (AOH/AO⁻) in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical*, 17, 513-780.
- Cañizares P., Lobato J., Paz R., Rodrigo M.A., Sáez C. 2007. Advanced oxidation processes for the treatment of olive-oil mills wastewater. *Chemosphere*, 67, 832-838.
- Cañizares P., Paz R., Sáez, C., Rodrigo, M.A. 2009. Costs of the electrochemical oxidation of wastewaters: A comparison with ozonation and Fenton oxidation processes. *Journal of Environmental Management*, 90 (1), 410-420.
- Carceller J.M. 2005. Depuració aeròbica d' aigües residuals. Volum de ponències de les II Jornades Tècniques de Gestió d'Estacions Depuradores d'Aigües Residuals. Departament de Medi Ambient i Habitatge, Agència Catalana de l'Aigua (Àrea d'Inspecció i Control). Generalitat de Catalunya, España.
- Carrand G., Bonef C. 1992. Biofiltración aerobia con flujo ascendente sobre soporte mineral sumergido. *Revista Ingeniería Química*, 24 (283), 153-156.
- Casas J.L., Rivas G., Esteban B., Carra I., Sánchez J.A. 2013. Eliminación de microcontaminantes en aguas de la industria agroalimentaria mediante procesos de oxidación avanzada basados en foto-Fenton solar. *Actas de la XI Reunión de la Mesa Española de Tratamiento de Aguas*. Instituto Universitario del Agua y las Ciencias Ambientales, Universidad de Alicante. ISBN 978-84-616-9173-9.
- Castillo J., Rodríguez D., Rivera M. 2000. *Uso de Tecnologías Limpias. Proyecto de Producción Más Limpia SEPL-GTZ*. Ministerio de Economía. Chile. Fecha de consulta: febrero de 2009, <http://www.pl.cl/patio/documentos/docus/u41/experiencias.pdf>.

- Caudo S., Genovese C., Perathoner S., Centi G. 2008. Copper-pillared clays (Cu-PILC) for agro-food wastewater purification with H₂O₂. *Microporous and Mesoporous Materials*, 107 (1-2), 46-57.
- Chakravarti L., Roy. 1967. *Handbook of Methods of Applied Statistics, Volume I*, John Wiley and Sons, pp. 392-394.
- Chamarro E., Marco A., Esplugas S. 2001. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Research*, 35 (4), 1047-1051.
- Chatzisyneon E., Diamadopoulou E., Mantzavinou D. 2010. Comparison and predesign cost estimation of advanced oxidation processes for olive mill wastewater treatment. 2nd International Conference on Hazardous and Industrial Waste Management, 5-8 October 2010, Crete, Greece.
- Chelme-Ayala P., Gamal El-Din M., Smith D.W. 2010. Kinetics and mechanism of the degradation of two pesticides in aqueous solutions by ozonation. *Chemosphere*, 78 (5), 557-562.
- Chen W.R., Wu C., Elovitz M.S., Linden K.G., Suffet I.H. 2008. Reactions of thiocarbamate, triazine and urea herbicides, RDX and benzenes on EPA contaminant candidate list with ozone and with hydroxyl radicals. *Water Research*, 42, 137-144.
- Chiavola A., Baciocchi R.L., Gavasci R., Sirini P. 2004. Aerobic biodegradation of 3-chlorophenol in a sequencing batch reactor: effect of cometabolism. *Water Science and Technology*, 50 (2), 149-155.
- Ching H.W., Tanaka T.S., Elimelech M. 1994. Dynamics of coagulation of kaolin particles with ferric chloride. *Water Research*, 28 (3), 559-569.
- Chin-Ju C., Yiaccoumi S., Tsouris C. 2006. Shear-Induced Flocculation of Colloidal Particles in Stirred Tanks. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 532-545.
- Cho M., Chung H., Yoon J. 2003. Disinfection of water containing natural organic matter by using ozone-initiated radical reactions. *Applied and Environmental Microbiology*, 69 (4), 2284-2291.
- Christensen A., Gurol M.D., Garoma T. 2009. Treatment of persistent organic compounds by integrated advanced oxidation processes and sequential batch reactor. *Water Research*, 43 (16), 3910-3921.
- Christopher C.K., Mylon S.E., Waite T.D. 2008. pH effects on iron-catalyzed oxidation using Fenton's reagent. *Environmental Science and Technology*, 42 (22), 8522-8527.

- Chun-Han K., Po-Hung H., Meng-Wen C., Jia-Ming C., Shih-Min C., Chewn-Jeng T. 2009. Kinetics of pulp mill effluent treatment by ozone-based processes. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 875-881.
- Çınar Ö., Yaşar S., Kertmen M., Demiröz K., Özgü Yigit N., Kitis M. 2008. Effect of cycle time on biodegradation of azo dye in sequencing batch reactor. *Process Safety and Environmental Protection*, 86, 455-460.
- CITMA-CIGEA. 2004. Estrategia de Introducción de la Producción Más Limpia en la gestión ambiental empresarial en Cuba. CITMA-CIGEA. ISBN 959-7136-27-9.
- Coca M., Peña M., González G. 2007. Kinetic study of ozonation of molasses fermentation wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 149 (2), 364-370.
- Coll M.D. 1998. Recovery of flavanones from wastes of industrially processed lemons. *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A*, 206 (6), 404-407.
- Coloma J.M. 1998. Optimización de las depuradoras físico-químicas. *Revista de Química Textil*, 137, 31-40, Abril 1998.
- Cortés C., Esteve M.J., 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*, 44 (11), 1932-1939.
- Cortés S., Ormad P., Puig A., Ovelleiro J.L. 1996. Study of the advanced oxidation processes of chlorobenzenes in water. *Ozone Science and Engineering*, 18 (4), 291-298.
- Cullena P.J., Tiwari B.K., O'Donnell C.P., Muthukumarappan K. 2009. Modelling approaches to ozone processing of liquid foods. *Trends in Food Science and Technology*, 20 (4), 125-136.
- D.O.C.E., 1982. Directiva 82/243/CEE del Consejo referente a la aproximación de las legislaciones de los Estados Miembros relativas a los métodos de control de la biodegradabilidad de los tensoactivos aniónicos. D.O.C.E, nº L 109 de 22.04.1982.
- De La Cruz N., Jiménez J., Espulgas S., Grandjean D., De Alencastro L.F., Pulgarín C. 2012. Degradation of 32 contaminants by UV and neutral photoFenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. *Water Research*, 46 (6), 1947-1957.
- Del Valle A.E. 2008. El Cítrico Cubano espera crecer a partir del 2013. *Juventud Rebelde*, 22 de junio, p.2. ISSN 1563-8340.

- Del Villar A. 2010. Guía tratamientos avanzados de aguas residuales urbanas. Editor Consolider Tragua. Grupo E1 de Economía Ambiental, Universidad de Alcalá. ISBN: 978-84-4041-1.
- Deng Y. 2007. Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, 146 (1-2), 334-340.
- Dhuique-Mayer C., Caris-Veyrat C., Ollitrault P., Curk F., Amiot M.J. 2005. Varietal and interspecific influence on micronutrient contents in citrus from the Mediterranean area. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53 (6), 2140-2145.
- Directiva 91/271/CEE del Consejo de la Unión Europea de 21 de mayo de 1991 sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas. *Diario Oficial de la Unión Europea* L135, de 30 de mayo de 1991.
- Dogruel S., Olmez-Hanci T., Kartal Z., Arslan-Alaton I., Orhon D. 2009. Effect of Fenton's oxidation on the particle size distribution of organic carbon in olive mill wastewater. *Water Research*, 43 (13), 3974-3983.
- Dosta J., Galí A., El-Hadj T.B., Macé S., Mata-Álvarez J. 2007. Operation and model description of a sequencing batch reactor treating reject water for biological nitrogen removal via nitrite. *Bioresource Technology*, 98 (11), 2065-2075.
- Dugo G., Di Giacomo A. 2004. *Citrus: The Genus Citrus. Medicinal and Aromatic Plants-Industrial Profiles*. Taylor & Francis e-Library. USA. ISBN: 020321661X, 9780203216613.
- Eaton A.D., Clesceri L.S., Rice E.W., Greenberg A.E., Franson M.A.H. 2005. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21st Edition. APA-AWWA-WEF.
- Economic Indicators. *Chemical Engineering*, 120 (12), 71-72. www.che.com, www.equipment-cost-index.com. Consultadas diciembre 2013.
- Edwards M., Benjamin M.M. 1991. A mechanistic study of ozone-induced particle destabilization. *Journal American Water Works Association*, 83 (6), 96-105.
- Elmolla E.S., Chaudhuri M. 2011. Combined photo-Fenton-SBR process for antibiotic wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 192 (3), 1418-1426.
- Empresa Nacional de Análisis y Servicios Técnicos UEB Matanzas (ENAST). 2009. Informe de monitoreo y caracterización de residuales, Empresa Industrial de Cítricos "Héroes de Girón" de Jagüey Grandes. Matanzas, Cuba.

- Environmental Protection Agency (EPA). 1993. Nitrogen Control. EPA/625/R-93/010. United States Environmental Protection Agency, Washington D.C., USA.
- Environmental Protection Agency (EPA). 1999. Wastewater technology fact sheet. Sequencing Batch Reactors. 832-F-99-073. United States Environmental Protection Agency, Washington D.C, USA.
- Environmental Protection Agency (EPA). 1999. Alternative Disinfectants and Oxidants. Guidance Manual. Office of Water. 815-R-99-014.
- Environmental Protection Agency (EPA). 1992. Code of Federal Regulations. Chapter I, subchapter N- Effluent guidelines and standards, Parts 400 to 471.
- Espinal C.F., Martínez H.J., Peña Y. 2005. La cadena del Cítrico en Colombia. Una mirada global de su estructura y dinámica. Documento de trabajo No. 66. Ministerio de Agricultura y Desarrollo social, Observatorio de Agro cadenas Colombia.
- Esplugas S., Giménez J., Contreras S., Pascual E., Rodríguez, M. 2002. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*, 36 (4), 1034-1042.
- Esplugas S., Ollis D.F. 1997. Economic aspects of integrated (chemical + biological) processes for water treatment. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 4 (2), 197-202.
- Etron Ecology. 2001. El ozono como oxidante y desinfectante. *Tecnología del Agua*, 216, 56-64.
- European Environment Agency, EEA. 1999. Guidelines for defining and documenting data on costs of possible environmental protection measures. Technical report n° 27. Copenhagen, Denmark.
- Fan H.J., Huang S.T., Chung W.H., Jan J.L., Lin W.Y., Chen C.C. 2009. Degradation pathways of crystal violet by Fenton and Fenton-like systems. Condition optimization and intermediate separation and identification. *Journal of Hazardous Materials*, 171, 1032-1044.
- Farias J., Albizzati E.D, Alfano O.M. 2010. New pilot-plant photo-Fenton solar reactor for water decontamination. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49 (3), 1265-1273.
- Farias J., Albizzati E.D., Alfano O.M. 2009. Kinetic study of photo-Fenton degradation of formic acid combined effects of temperature and iron concentration. *Catalysis Today*, 144, 1279-1288.

- FEDERACIÓN ARGENTINA DEL CITRUS, FEDERCITRUS. 2011. El comercio mundial de cítricos crecería un 7% el 2011. Citado el 19 de noviembre de 2011. Url disponible en: <http://www.agronota.com/noticia.php?id=172>.
- Feng W., Nansheng D. 2000. Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview. *Chemosphere*, 41 (8), 1137-1147.
- Fenton H.J.H. 1894. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal Chemical Society*, 65, 899-910.
- Flynn C.M. Jr. 1984. Hydrolysis of inorganic iron (III) salts. *Chemical Reviews*, 84 (1), 31-41.
- Forni L., Bahnemann D., Hart E.J. 1982. Mechanism of hydroxide ion initiated decomposition of ozone in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry*, 86, 255-259.
- Fujii M., Rose A.L., Waite T.D., Omura T. 2008. Kinetics of Fe(III)-organic ligand complexation in natural waters in the absence and presence of divalent cations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 1335-1349.
- Fundación MAPFRE. 1994. *Manual de Contaminación Ambiental*. Editorial Mapfre, S.A. Madrid.
- Gaceta Oficial de la República de Cuba. Ministerio de Justicia. 1997. Ley No.81, del Medio Ambiente. Año XCV, Número 7, Cuba. ISSN 1682-7511.
- Gaceta Oficial de la República de Cuba. Ministerio de Justicia. 2003. Asamblea Nacional del Poder Popular. Año CI, Número 3, Cuba. ISSN 1682-7511.
- Gaceta Oficial de la República de Cuba. Ministerio de Justicia. 2007. Ministerio de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente. Año CV, Número 30, Cuba. ISSN 1682-7511.
- Gaceta Oficial de la República de Cuba. Ministerio de Justicia. 2010. Ministerio de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente, Resolución No. 23/2009. Año CVIII, Número 001, Cuba. ISSN 1682-7511.
- Galiana M.V. 2010. Estudio experimental de minimización de la contaminación de efluentes de la industria de curtidos aplicando reutilización de baños residuales y tratamientos con procesos de membrana y biológicos. Tesis Doctoral. Universidad de Politécnica de Valencia, España.

- Gallard H., De Laat J., Legube B. 1999. Spectrophotometric study of the formation of iron (III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions. *Water Research*, 33 (13), 2929-2936.
- García P.A., Fernandez-Polanco F. Parámetros de operación en sistemas de eliminación de nutrientes. 2n Cursd' Enginyeria Ambiental. Eliminació de nutrients en aigües residuals. Lleida, 28-30 d'Octubre de 1996.
- García R., Cortes S., Sarasa J., Ormad M.P., Ovelleiro J.L. 2000. TiO₂-Catalysed ozonation of raw Ebro river water. *Water Research*, 34, 1525-1532.
- García-Castello E., Lora-García J., García-Garrido J., Rodríguez-López, A.D. 2006. Energetic comparison for leaching waste liquid from citric juice production using both reverse osmosis and multiple-effect evaporation. *Desalination* 191, 178-185.
- García-Montano J., Torrades F., Garcia-Hortal J.A., Domenech X., Peral J. 2006. Combining photo-Fenton process with aerobic sequencing batch reactor for commercial hetero-bireactive dye removal. *Applied Catalysis B: Environmental*, 67, 86-92.
- García-Montaño J. 2007. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for commercial reactive azo dyes removal. Doctoral Thesis. Universitat Autònoma de Barcelona, Spain.
- Garrido-Ramírez E.G., Theng B.K.G., Mora M.L. 2010. Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions-A review. *Applied Clay Science*, 47, 182-192.
- Georgaki I., Dudeney A.W.L., Monhemius A. J. 2004. Characterization of iron-rich sludge: correlations between reactivity, density and structure. *Minerals Engineering*, 17 (2), 305-316.
- Gernjak W., Fuerhacker M., Fernández-Ibañez P., Blanco J., Malato S. 2006. Solar photo-Fenton treatment-Process parameters and process control. *Applied Catalysis B: Environmental*, 64 (1-2), 121-130.
- Gernjak W., Krutzler T., Bauer R. 2007. Photo-fenton treatment of olive mill wastewater applying a combined Fenton/flocculation pretreatment. *Transactions of the ASME. Journal of Solar Energy Engineering*, 129, 53-59.
- Ghaly M.Y., Hätel G., Mayer R., Haseneder R. 2001. Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study. *Waste Management*, 21, 41-47.

- Giménez J., Curcó D., Queral M.A. 1999. Photocatalytic treatment of phenol and 2,4-dichlorophenol in a solar plant in the way to scaling-up. *Catalysis Today*, 54 (2-3), 229-244.
- Ginos A., Manios T., Mantzavinos D. 2006. Treatment of olive mill effluents by coagulation–flocculation–hydrogen peroxide oxidation and effect on phytotoxicity. *Journal of Hazardous Materials*, 133 (1-3), 135-142.
- Glaze W.H., Kang J.W. 1989. Advanced Oxidation Processes. Test of a Kinetic Model for the Oxidation of Organic Compound with Ozone and Hydrogen Peroxide in Semibatch Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 28, 1580-1587.
- Glaze W.H., Kang J.W., Chapin D.H. 1987. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Science and Engineering*, 9 (4), 335-352.
- Gogate P.R., Pandit A.B. 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8 (3-4), 501-551.
- Gogate P.R., Pandit A.B. 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, 8 (3-4), 553-597.
- Gomec C.,Y. Erdim E., Turan I., Aydin A. F., Ozturk I. 2007. Advanced oxidation treatment of physico-chemically pre-treated olive mill industry effluent. *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 42 (6), 741-747.
- Gonçalves I.C., Penha S., Matos M., Rute, A., Franco F., Pinheiro H. 2005. Evaluation of an integrated anaerobic/aerobic SBR system for the treatment of wool dyeing effluents. *Biodegradation*, 16, 81-89.
- González P. 2007. Impactos económicos, ambientales y sociales por la implementación de la PML en la Gestión Empresarial de CITRUS Internacional S.A. VI Convención Internacional de Medio Ambiente. La Habana, Cuba. ISBN 978-959-282-056-2.
- González-Ortega F., García-Rojas L.M., Rivero-González J., Díaz-Crespo L.L., Ramírez-Delgado A.I. 2011. Disminución del consumo de agua durante el proceso productivo en el combinado de cítricos de Pinar del Río. *AVANCES: CIGET Pinar del Río*, 13 (1), enero-marzo 2011.

- Gordon G. 1995. The chemistry and reactions of ozone in our environment. *Progress in Nuclear Energy*, 29, 89-96.
- Gray K.A. 1988. The preparation, characterization and use of inorganic Iron (III) polymers for coagulation in water treatment. Doctoral Thesis. The Johns Hopkins University, Baltimore.
- Grohmann K., Cameron R.G., Buslig B.S. 1995. Fermentation of sugars in Orange peel Hydrolysaates to Ethanol by Recombinat *Escherichia coli* K011. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 51, 423-435.
- Grueso R. 2009. Depuración de aguas residuales de lavado de aceituna y aceite. Tesis Doctoral. Universidad de Granada, España.
- Guo J.S., Abbas A.A., Chen Y.P., Liu Z.P., Fang F., Chen P. 2010. Treatment of landfill leachate using a combined stripping, Fenton, SBR, and coagulation process. *Journal of Hazardous Materials*, 178, 699-705.
- Guzel-Seydim Z.B., Greene A.K., Seydim A.C. 2004. Use of ozone in the food industry. *Lebensmittel-Wissenschaft and Technologie*, 37, 453-460.
- Guzmán J. 2012. Sostenibilidad del proceso de obtención de aceite esencial cítrico. Academic Publishing GmbH & Co. KG, Alemania. ISBN: 978-3-8484-5530-0.
- Guzmán J., Prévész L., Abreu S., Fernández C.M., Moya R.J., Bello M., Menéndez C., Mesa J., Oliva M., Olivera L.A. 2011 Sostenibilidad del proceso de obtención de aceite esencial cítrico: aplicación de la producción más limpia (PML). *Ingeniería Química*, 499, 52-57.
- Haber F., Weiss J. 1934. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Royal Society of London, Series A*, 147, 332-351.
- Hai F.I., Yamamoto K., Fukushi K. 2007. Hybrid treatment tystems for dye wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37 (4), 315-377.
- Hart J., Walker I., Armstrong D.C. 1995. The use of high concentration ozone for water treatment. *Ozone Science & Technology*, 17, 485-497.
- Hernández A. 2001. Depuración y desinfección de aguas residuales. Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, 5ta Ed., Madrid.
- Hirvonen A., Tuhkanen T., Ettala M., Korhonen S., Kalliokoski P. 1998. Evaluation of a field-scale UV/H₂O₂-oxidation system for the purification of groundwater contaminated with PCE. *Environmental Technology*, 19 (8), 821-828.

- Hodaifa G. Martínez-Nieto L. Ochando J. Rodríguez-Vives S., Martínez-Ferez A. 2012. Pretreatment of olive mil wastewater before Fenton process application. VIII ANQUE, International Congress of Chemical Engineering, “Innovation for the future”.24-27 June, Sevilla (España). ISBN: 978-84-695-3536-3.
- Hoigné J., Bader H. 1976. The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. *Water Research*, 10 (5), 337-386.
- Hoigné J., Bader H. 1983. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. II. Dissociating organic compounds. *Water Research*, 17 (2), 185-194.
- Horngren C.T. Contabilidad de Costos, un enfoque de gerencia. Prentice-Hall Hispanoamericana, S.A. Cuarta Edición. México, 1988.
- Horwitz W. 2005. Official methods of analysis of AOAC International. 18th Ed., Gaithersburg, Md: AOAC International.
- Hsu Y.C., Yen C.H., Huang H.C. 1998. Multistage treatment of high strength dye wastewater by coagulation and ozonation. *Journal Chemical Technology and Biotechnology*, 71, 71-76.
- Hunt N.K., Mariñas B.J. 1999. Inactivation of *Escherichia coli* with ozone: chemical and inactivation kinetics. *Water Research*, 33 (11), 2633-2641.
- İleri S., Karaer F. 2013. Removal of Acute Toxicity with Ozonation in Textile Plant Waste Water. *Journal of Biology and Environmental Science*, 7 (19), 1-8.
- International Trade Centre. Fruit Juice Market–December 2014. Creating Coalitions of Services Industries, Geneva.
- Irvine R.L., Davis W.B. 1971. Use of Sequencing Batch Reactor for Wastewater Treatment, CPC International, Corpus Christi, TX. Presented at the 26th Annual Industrial Waste Conference, Purdue, University, West Lafayette, IN.
- ISO 14001: 2004. Environmental management system. Specification with guidance for use.
- ISO 6332:1988. Water quality. Determination of iron: Spectrometric method using 1,10-phenanthroline. Febrero de 1988.
- Jesus C.M., Da Cunha M.C., Paula P.A., Bittencourt J. 2011. A chemical study of β -carotene oxidation by ozone in an organic model system and the identification of the resulting products. *Food Chemistry*, 126 (3), 927-934.

- Jiju A. 2003. Design of Experiments for Engineers and Scientists. Elsevier Science & Technology Books, 1-4, 54, 73.
- Jiménez M., Maldonado, I., Rodríguez E.M., Hernández-Ramírez A., Saggiaro E., Carra I., Sánchez Pérez J.A. 2014. Supported TiO₂ solar photocatalysis at semi-pilot scale: Degradation of pesticides found in citrus processing industry wastewater, reactivity and influence of photogenerated species. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, DOI 10.1002/jctb.4299.
- Jones C.W. 1999. Applications of hydrogen peroxide and derivatives. Royal Society of Chemistry. ISBN0854045368.
- Kallel M., Belaid C., Boussahel R., Ksibi M., Montiel A., Elleuch B. 2009. Olive mill wastewater degradation by Fenton oxidation with zero-valent iron and hydrogen peroxide. Journal of Hazardous Materials, 163 (2-3), 550-554.
- Karaouzas I., Cotou E., Albanis T.A., Kamarianos A., Skoulikidis N.T., Giannakou U. 2011. Bioassays and biochemical biomarkers for assessing olive mill and citrus processing wastewater toxicity. Environmental Toxicology, 26 (6), 669-676.
- Karimi S., Abdulkhani A., Ghazali A.H.B., Ahmadun F., Karimi A. 2009. Color remediation of chemimechanical pulping effluent using combination of enzymatic treatment and Fenton reaction. Desalination, 249 (2), 870-877.
- Kavitha V., Palanivelu K. 2004. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. Chemosphere, 55, 1235-1243.
- Kelebek H. 2010. Sugars, organic acids, phenolic compositions and antioxidant activity of Grapefruit (*Citrus paradisi*) cultivars grown in Turkey. Industrial Crops and Products, 32, 269-274.
- Kesterson J.W., Braddock R.J. 1976. By- Products and Specialty Products of Florida Citrus. Agricultural Experiment Station- Institute of Food and Agricultural Sciences, University of Florida. Bulletin 784. Gainesville Fl., USA.
- 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, 40 (7), 2409-2416.
- Khare U.K., Bose P., Vankar P. S. 2007. Impact of ozonation on subsequent treatment of azo dye solutions. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 82 (11), 1012-1022.

- Kimball D.A. 1991. Citrus Processing. Quality control and technology. 1st Ed., Aspen Pub. New York, USA. ISBN-13: 978-0442006150.
- Kimball D.A. 1999. Citrus Processing: A Complete Guide. 2nd Ed., Springer-Verlag GmbH. ISBN 0834212587, 9780834212589.
- Kiwi J., Pulgarín C., Peringer P., Gratzel M. 1993. Beneficial effects of homogeneous photo-Fenton pretreatment upon the biodegradation of anthraquinone sulfonate in wastewater treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 3, 85-99.
- Kolthoff J.M., Belcher R. 1957. Volumetric analysis. Interscience Publishers, New York, USA.
- Kosaka K., Yamada H., Shishida K., Echigo S., Minear R.A., Tsuno H., Matsui S. 2001. Evaluation of the treatment performance of a multistage ozone/hydrogen peroxide process by decomposition by-products. *Water Research*, 35 (15), 3587-3594.
- Kubiak C. y Dubuis T. 1997. Valoración de los desechos y de los efluentes agrícolas, industriales y domésticos.
- Kubiak C., Dubuis T. 1982. Valorisation des déchets et des effluents agricoles, industriels et domestiques. *Biotechnologie*, Ed. Technique et documentation Lavoisier. Francia, 533-573.
- Lafi W.K., Shannak B., Al-Shannag M., Al-Anber Z., Al-Hasan M., 2009. Treatment of olive mill wastewater by combined advanced oxidation and biodegradation. *Separation and Purification Technology*, 70 (2), 141-146.
- Lafuente B.F. 1980. Frutos, productos hortícolas y derivados. *Revista Agroquímica y Tecnología de los Alimentos*, 20 (1), 13-21.
- Lamotte M. 1981. Estadística biológica. Principios Fundamentales. Ed. Toray-Masson. ISBN 84-3110-107-5.
- Lanao M. 2012. Investigación de la inactivación de *Clostridium perfringens* y *Enterococcus* sp. en aguas mediante procesos convencionales y avanzados de oxidación. Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza, España.
- Lee H.S., Castle W.S., Coates G.A. 2001. High-performance liquid chromatography for the characterization of carotenoids in the new sweet orange (Earlygold) grown in Florida, USA. *Journal of Chromatography A*, 913 (1-2), 371-377.

- Lefebvre E., Legube B. 1990. Iron (III) coagulation of humic substances extracted from surface waters: effect of pH and humic substances concentration. *Water Research*, 24 (5), 591-606.
- Lefebvre E., Legube B. 1993. Coagulation-flocculation by ferric chloride of some organic compounds in aqueous in solution. *Water Research*, 27 (3), 433-447.
- Legrini O., Oliveros E., Braun A.M. 1993. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, 93 (2), 671-698.
- Li X.J., Zhang R.H. 2002. Aerobic treatment of dairy wastewater with sequencing batch reactor systems. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 25 (2), 103-109.
- Licskó I. 1997. Realistic coagulation mechanisms in the use of aluminum and iron (III) salts. *Water Science and Technology*, 36 (4), 25-32.
- Lin A.Y., Lin C., Chiou J., Hong P.A. 2009. O₃ and O₃/H₂O₂ treatment of sulfonamide and macrolide antibiotics in wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 171, 452-458.
- Lin S.H., Chen M.L. 1997. Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse. *Water Research*, 31 (4), 868-876.
- Lithoral Citrus Plant Authorities. 2000. Water system Data. Simplified Flow Sheet and Water Diagram. Estación experimental Agroindustrial Obispo Colombres, Tucuman, Argentina.
- Litter M.I. 2005. Tecnologías Avanzadas de Oxidación: Tecnologías Solares Cap. 5 67-83. En *Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación de agua*, Editores Blesa M.A. y Blanco Gálvez J. Editorial Escuela de Posgrado UNSAM, Buenos Aires, Argentina.
- Lucas M., Mosteo R., Maldonado J.I., Malato S., Peres J. 2009. Solar photochemical treatment of winery wastewater in a CPC reactor. *Journal of agricultural and food chemistry*, 57 (23), 11242-11248.
- Lucas M.S., Peres J.A. 2006. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments*, 71, 236-244.
- Lucas M.S., Peres J.A. 2009. Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: Kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2-3), 1253-1259.

- Lucas M.S., Peres J.A., Lan B.Y., Puma G.L. 2009. Ozonation kinetics of winery wastewater in a pilot-scale bubble column reactor. *Water Research*, 43 (6), 1523-1532.
- Lucas M.S., Peres J.A., Puma G.L. 2010. Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O_3 , O_3/UV and $O_3/UV/H_2O_2$) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. *Separation and Purification Technology*, 72 (3), 235-241.
- Mace S., Mata-Alvarez J. 2002. Utilization of SBR technology for waste water treatment: An overview. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41 (23), 5539-5553.
- Machado A.E.H., Xavier T.P., De Souza D.R., De Miranda J.A., Fleury E.T., Ruggiero R., De Oliveira L., Sattler C. 2004. Solar photo-Fenton treatment of chip board production waste water. *Solar Energy*, 77 (5), 583-589.
- Maezono T., Tokumura M., Sekine M., Kawase Y. 2011. Hydroxyl radical concentration profile in photoFenton oxidation process: Generation and consumption of hydroxyl radicals during the discoloration of azo-dye Orange II. *Chemosphere*, 82, 1422-1430.
- Malato S., Blanco J., Maldonado M.I., Oller I., Gernjak W., Perez-Estrada L. 2007. Coupling solar photo-Fenton and biotreatment at industrial scale: Main results of a demonstration plant. *Journal of Hazardous materials*, 146 (3), 440-446.
- Malato S., Fernández-Ibañez P., Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W. 2009. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recents overview and trends. *Catalysis Today*, 147, 1-59.
- Maldonado M.I., Passarinho P.C., Oller I., Gernjak W., Fernández P., Blanco J., Malato S. 2007. Photocatalytic degradation of EU priority substances: a comparison between TiO_2 and Fenton plus photo-Fenton in a solar pilot plant. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 185 (2-3), 354-363.
- Manners G.D. 2007. Citrus Limonoids: Analysis, Bioactivity, and Biomedical Prospects. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55 (21), 8285-8294.
- Mantzavinos D., Psillakis E. 2004. Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79 (5), 431-454.

- Mantzavinos D., Sahibzada M., Livingston A., Metcalfe I., Hellgardt K. 1999. Wastewater treatment: wet air oxidation as a precursor to biological treatment. *Catalysis Today*, 53 (1), 93-106.
- Marcos S.L., Mosteo R., Maldonado M.L., Malato S., Peres J. 2009. Solar photochemical treatment of winery wastewater in a CPC reactor. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 11242-11248.
- Marcucci M., Ciardelli G., Matteucci A., Ranieri L., Russo M. 2002. Experimental campaigns on textile wastewater for reuse by means of different membrane processes. *Desalination*, 149, 137-143.
- Marín F.R. 2007. By-products from different citrus processes as a source of customized functional fibres. *Food Chemistry*, 100 (2), 736-741.
- Marín R. 1989. Coagulación-floculación de aguas: una visión de los coagulantes más usados. *Ingeniería Química*, 21 (238), 115-120.
- Martínez E.C., López G.D. 2001. Tratamiento químico de contaminantes orgánicos: el proceso Fenton. *Ingeniería Química*, 375, 149-153.
- Martins A.F., Vasconcelos T.G., Wilde M.L. 2005. Influence of variables of the combined coagulation-Fenton-sedimentation process in the treatment of trifluraline effluent. *Journal of Hazardous Materials*, B127, 111-119.
- Masten S.J., Davies S.H.R. 1994. The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters. *Environmental Science and Technology*, 28 (4), 181A-185A.
- Mazille F., Schoettl T., Klammerth N., Malato S., Pulgarin C. 2010. Field solar degradation of pesticides and emerging water contaminants mediated by polymer films containing titanium and iron oxide with synergistic heterogeneous photocatalytic activity at neutral pH. *Water Research*, 44 (10), 3029-3038.
- Melendez-Martinez A.J., Vicario I.M., Heredia F.J. 2007. Review: analysis of carotenoids in orange juice. *Journal of Food Composition and Analysis*, 20, 638-649.
- Melero J.A., Martínez F., Botas J.A., Molina R., Pariente M.I. 2009. Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation systems for the treatment of an industrial pharmaceutical wastewater. *Water Research*, 43 (16), 4010-4018.
- Melgoza R.M., Cruz A., Buitrón G. 2004. Anaerobic/aerobic treatment of colorants presents in textile effluents. *Water Science and Technology*, 50 (2), 149-155.

- Méndez-Arriaga F., Esplugas S., Giménez J. 2010. Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton. *Water Research*, 44 (2), 589-595.
- Mert B. K., Yonar T., Kilic M.Y., Kestioglu K. 2010. Pre-treatment studies on olive oil mill effluent using physicochemical, Fenton and Fenton-like oxidations processes. *Journal of Hazardous Materials*, 174 (1-3), 122-128.
- Metcalf L., Eddy H.P. 2002. *Wastewater engineering: treatment and reuse*. McGraw-Hill, Inc. Nueva York, USA.
- Mhaisalkar V.A., Paramasivam R., Bhole A.G. 1991. Optimizing physical parameters of rapid mix design for coagulation-flocculation of turbid water. *Water Research*, 25 (1), 43-52.
- Miguel N. 2010. Estudio de la eliminación de plaguicidas presentes habitualmente en aguas de la cuenca del Ebro mediante procesos de oxidación avanzada. Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza, España.
- Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (MAGRAMA). Gobierno de España. 2013. Anuario de Estadística 2012. NIPO: 280-13-076-X.
- Ministerio de la Agricultura-Grupo Empresarial Frutícola (MINAGRI-GEF). 2008. Programa de Recuperación y Desarrollo de los Cítricos en Cuba.
- Ministerio de la Agricultura-Ministerio de Industria Alimenticia (MINAGRI-MINAL). 2000. *The Cuban Citrus Industry*. Cuba.
- Mira B., Blasco M., Berna A., Subirats S. 1999. Supercritical CO₂ extraction of essential oil from orange peel. Effect of operation conditions on the extract composition. *Journal Supercrit Fluids*, 14, 95-104.
- Miranda M.A., Amat A.M., Arques A. 2001. Abatement of the major contaminants presents in olive oil industry wastewater by different oxidation methods: Ozone and/or UV radiation versus solar light. *Water Science and Technology*, 44 (5) 325-230.
- Molinos-Senante M., Hernandez-Sancho F., Sala-Garrido R. 2010. Economic feasibility study for wastewater treatment: a cost-benefit analysis. *Science of the Total Environment*, 408, 4396-4402.
- Moncayo-Lasso A., Pulgarín C., Benítez N. 2008. Degradation of DBP's precursors in river water before and after slow sand filtration by photoFenton process at pH 5 in a solar CPC reactor. *Water Research*, 42 (15), 4125-4132.

- Morales R. 2006. Evaluación de Producción Más Limpia en la línea de pasta de tomate de la Empresa Industrial de Cítricos Ceballos. Tesis de Especialidad en Fruticultura, Mención Industria. Instituto de Investigaciones en Fruticultura Tropical, La Habana, Cuba.
- Mosteo R. 2006. Caracterización y depuración de efluentes vinícolas mediante procesos biológicos y técnicas de oxidación avanzada. Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza, España.
- Mosteo R., Ormad M.P., Mozas E., Sarasa J., Ovelleiro J.L. 2006. Factorial experimental design of winery wastewaters treatment by heterogeneous photo-Fenton process. *Water Research*, 40 (8), 1561-1568.
- Mosteo R., Ormad M.P., Ovelleiro J.L. 2007. Photo-Fenton processes assisted by solar light used as previous step to biological treatment applied to winery wastewaters. *Water Science and Technology*, 56 (2), 89-94.
- Mosteo R., Sarasa J., Ormad M.P., Ovelleiro J.L. 2008, Sequential Solar Photo-Fenton-Biological System for the Treatment of Winery Wastewaters. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56 (16), 7333-7338.
- Muñoz I., Doménech X., Malato S. 2006. Life cycle assessment as a tool for Green chemistry: application to different advanced oxidation processes for wastewater treatment. Ed. CIEMAT, Madrid. ISBN: 8478345205, 9788478345205.
- Muñoz I., Malato S., Rodriguez A., Domenech X. 2008. Integration of environmental and economic performance of processes. Case study on advanced oxidation processes for wastewater treatment. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 11 (2), 270-275.
- Muñoz I., Rieradevall J., Torrades F., Peral J., Domenech X. 2005. Environmental assessment of different solar driven advanced oxidation processes. *Solar Energy*, 79 (4), 369-375.
- Murillo R., Sarasa J., Lanao M., Ovelleiro J.L. 2010. Degradation of chlorpyrifos in water by advanced oxidation processes. *Water Science & Technology: Water Supply-WSTWS*, 10 (1), 1-6.
- Myers R.H., Montgomery D.C. 2002. *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*. Ed. John Wiley & Sons, 1st ed. New York, U.S.A. ISBN0-471-41255-4

- Neyens E., Baeyens J. 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98 (1-3), 33-50.
- Nogueira R.F.P., Oliveira M.C., Parterlini W.C. 2005. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta*, 66 (1), 86-91.
- North Carolina Department of Environment and Natural Resources (NCDENR). 2009. Water Efficiency Manual for Commercial, Industrial and Institutional Facilities. North Carolina Department of Environment and Natural Resources (DENR) and Land of Sky Regional Council.
- NOM-001-ECOL-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. DOF 6 de enero de 1997.
- Oficina Nacional de Normalización (NC). 1999. NC 27: 1999. Vertimiento de Aguas Residuales a las Aguas Terrestres y al alcantarillado. Especificaciones.
- Ojeda G., Navea P., Márquez N., González N. 1991 Fractionation of Citrus Essential Oils by gas Chromatography. *The Pithsby Conference*, pp 361-62.
- Olivera L.A. 2006. In plant assessment AEF. V3.01 © UNIDO/PTC/PEM.
- Olivera L.A. 2007. Producción Más Limpia, empresa industrial de cítricos "Héroes de Girón", Jaguey Grande. Tesis de Especialidad en Fruticultura, Mención Industria. Instituto de Investigaciones en Fruticultura Tropical, La Habana, Cuba.
- Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J.A., Gernjak W., Maldonado M.I., Pérez-Estrada L., Pulgarín C. 2007a. A combined solar photocatalytic-biological field system for the mineralization of an industrial pollutant at pilot scale. *Catalysis Today*, 122, 150-159.
- Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J.A. 2011. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review. *Science of the Total Environment*, 409 (20) 4141-4166.
- Oller I., Malato S., Sanchez-Perez J.A., Maldonado M.I., Gernjak W., Perez-Estrada L., Munoz J.A., Ramos C., Pulgarin C. 2007b. Pre-industrial-scale combined solar photo-Fenton and immobilised biomass activated-sludge bio-treatment. *Industrial Engineering Chemical Research*, 46 (23), 7467-7475.

- Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J.A., Maldonado M.I., Gernjak W., Pérez-Estrada L.A. 2007c. Advanced oxidation process-biological system for wastewater containing a recalcitrant pollutant. *Water Science & Technology*, 55 (12), 229-235.
- ONUDI. 2004. Manual de ONUDI para la Formulación y Evaluación de Proyectos Industriales. ONUDI.
- ONUDI-RNPML. 2003. Introduction and consolidation of the concept of preventive environmental protection in the company. 4^{to} Taller sobre Producción Más Limpia. Cuba.
- Oppenländer T. 2003. Photochemical Purification of Water and Air. Edition Wiley-VCH, Germany. ISBN 35-2730-563-7.
- Orden MAM/85/2008 de 16 de enero, por la que se establecen los criterios técnicos para la valoración de los daños al dominio público hidráulico y las normas sobre toma de muestras y análisis de vertidos de aguas residuales. Boletín Oficial del Estado 25, de 29 de enero de 2008.
- Organización de Naciones unidas para la alimentación y la Agricultura (FAO). 2012. Frutos cítricos frescos y elaborados, estadísticas anuales 2012. CCP: CI/ST/2012.
- Organización de Naciones Unidas para la alimentación y la Agricultura (FAO). 2003. Industria Citrícola de Cuba: Crecimiento y Perspectivas de Mercado. Grupo Intergubernamental sobre frutos cítricos, 13^a Reunión. La Habana, 20-23 de mayo de 2003, Cuba. CCP: CI 03/9.
- Ormad M.P. 1996. Vertidos de la fabricación de plaguicidas derivados del DDT y triclorobenceno. Caracterización, control y oxidación con ozono. Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza, España.
- Ormad M.P., Calvo B. 2010. Gestión y Tratamiento de Aguas Residuales. Ed. Stylo Digital. ISBN: 978-84-9386-680-8.
- Ormad M.P., Ratia S., Gracia M.M., Sarasa J., Ovelleiro J.L. 2004. Degradación del tricloroetileno mediante tecnología Fenton. *Tecnología del Agua*, 252, 48-55.
- Ormad P., Mosteo R., Ibarz C., Ovelleiro J.L. 2006. Multivariate approach to the photo-Fenton process applied to the degradation of winery wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 66 (1-2), 58-63.
- Padoley K.V., Mudliar S.N., Banerjee S.K., Deshmukh S.C., Pandey R.A. 2011. Fenton oxidation: A pretreatment option for improved biological treatment of

- pyridine and 3-cyanopyridine plant wastewater. *Chemical Engineer Journal*, 166 (1), 1-9.
- Pagan R., Prasad P. 2007. The Queensland food eco-efficiency project: reducing risk and improving competitiveness. *Journal of Cleaner Production*, 15, 764-771.
 - Parag R.C., Aniruddha B.P. 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8 (3-4), 501-555.
 - Parra S., Sarria V., Malato S., Peringer P., Pulgarin C. 2000. Photochemical versus coupled photochemical-biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon. *Applied Catalysis B: Environmental*, 27 (3), 153-168.
 - Penru Y., Guastalli A.R., Esplugas S., Baig S. 2012. Application of UV and UV/H₂O₂ to seawater: Disinfection and natural organic matter removal. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 233, 40-45
 - Pera-Titus M., García-Molina V., Baños M.A., Giménez J., Esplugas S. 2004. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 47, 219-256.
 - Perdigón-Melón J.A., Carbajo J.B., Petre A.L., Rosal R., García-Calvo E. 2010. Coagulation-Fenton coupled treatment for ecotoxicity reduction in highly polluted industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 181 (1-3), 127-132.
 - Peres J.A., Beltrán de Heredia J., Domínguez J.R. 2004. Integrated Fenton's reagent: coagulation/flocculation process for the treatment of cork processing wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*, 107 (3), 115-121.
 - Pérez M., Torrades F., Doménech X., Peral J. 2001. Fenton and photoFenton oxidation of textile effluents. *Water Research*, 36 (11), 2703-2710.
 - Pérez M., Torrades F., Doménech X., Peral J. 2002. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photoFenton conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 36 (1), 63-74.
 - Pérez Y., García M. 2007. Manual para la gestión eficiente de la energía en la industria alimentaria. Viena, Austria: ONUDI. 113-140.
 - Peters M.S., Timmerhaus K.D. 1991. Plant design and economics for chemical engineers. McGraw-Hill, 4th Ed., New York.

- Peyton G.R., Glaze W.H. 1988. Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet light radiation: Photolysis of aqueous ozone. *Environmental Science & Technology*, 22, 761-767.
- Pignatello J.J. 1992. Dark and photoassisted Fe^{3+} -catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, 26, 944-951.
- Pignatello J.J., Oliveros E., Mackay A. 2006. Advanced Oxidation Processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36 (1), 1-84.
- Pliego G. 2012. Intensificación del proceso Fenton para el tratamiento de aguas residuales industriales. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma de Madrid, España.
- Prado J., Arantegui J., Chamarro E., Esplugas S. 1994. Degradation of 2,4-D by Ozone and Light. *Ozone Science and Engineering*, 16, 235-246.
- Prevez L. 2010. Aplicación de la Producción Más Limpia para el cierre de ciclo en las industrias procesadoras de cítricos en Cuba. Tesis de Doctorado. Instituto Superior Politécnico "José Antonio Echeverría". La Habana, Cuba.
- Prévez L., Abreu S., Fernández C., Guzmán J., Moya R., Bello M. 2009. La PML como estrategia de sostenibilidad para la industria frutícola cubana. *Revista Citrifrut*, 25 (2), 3-6.
- Prévez L., C. Fernández, G. Bango, R. Hernández, M. Bello. 2005. Impactos de la PML en el Sistema de Gestión Empresarial del Sector cítrico. V Convención Internacional de Medio Ambiente. La Habana, Cuba. ISBN 959-7164-93-0.
- Prévez L., Correa A. 2001. Residuales de la industria del Cítrico una riqueza por explotar plenamente. Ponencia presentada en el XIII Forum Ciencia y Técnica. Instituto de Investigaciones en Fruticultura Tropical.
- Prevez L., Fernández C.M., Bango G., Bello M. 2010. Digestión anaerobia de residuales sólidos cítricos en dos etapas. *Revista CitriFrut*, 27 (2), 9-14.
- Prevez L., González L., Abreu S., Guzmán J. Moya R.J. 2011. Utilización del condensado vegetal como agua de alimentación de la caldera en el procesamiento industrial de cítricos. *Revista CENIC Ciencias Químicas*, 42 (1), 37-41.

- Prévész L., Sánchez-Osuna M. 2007. Manual de Producción Más Limpia para el sector industrial cítrico. Organización de Naciones Unidas para el desarrollo Industrial. Viena, Austria. ISBN 978-959-296-006-0.
- Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA). 2006. Manual de Producción Más Limpia: Un paquete de recursos de capacitación. URL disponible en: http://www.pnuma.org/industria/produccionlimpia_manual.php
- Prousek J. 1996. Advance oxidation Processes for water treatment. Photochemical Processes, Chemicke Listy, 90, 307-315.
- Pulgarin C., Invernizzi M., Parra S., Sarria V., Polania R., Peringer P. 1999. Strategy for the coupling of photochemical and biological flow reactors useful in mineralization of biorecalcitrant industrial pollutants. Catalysis Today, 54 (2-3), 341-352.
- Qasim S.R. 1998. Wastewater Treatment Plants: Planning, Design and Operation. 2nd Ed., CRC Press. Florida, USA. ISBN1566766885.
- Qian C., Decker E.A., Xiao H., Mc Clements D.J. 2012. Physical and chemical stability of beta-carotene-enriched nanoemulsions: Influence of pH, ionic strength, temperature and emulsifier type. Food Chemistry, 132 (3), 1221-1229.
- Rahni M., Legube B. 1996. Mechanism of salicylic acid precipitation by Fe (III) coagulation. Water Research, 30 (5), 1149-1160.
- Ramalho R.S. 1991. Tratamiento de aguas residuales. Ed. Reverté. Barcelona, España.
- Redbhun M., Lurie M. 1993. Control of organic matter by coagulation and floc separation. Water Science and Technology, 27 (11), 1-20.
- Reimount P. 2007. Impactos económicos, ambientales y sociales por la implementación de la PML en la Gestión Empresarial de CITRUS Internacional S.A. VI Convención Internacional de Medio Ambiente. La Habana, Cuba. ISBN 978-959-282-056-2.
- Rice R.G., Browning M.E. 1981. Ozone treatment of industrial wastewater. Pollution Technology Review 84. Noyes Data Corporation. New York, USA.
- Rice R.G., Netzer A. 1982. Handbook of ozone technology and applications. Vol. I. Ann Arbor Science. Michigan, USA. ISBN: 0250403242, 9780250403240
- Ried A., Mielcke J., Kampmann M. 2006. The right treatment step ozone and ozone/H₂O₂ for the degradation of non-biodegradable COD. International

- Conference “Ozone and UV: Sustainable solutions for industry and the environment”, April 3. Berlin, Germany.
- Rivas F.J., Beltrán F., Carvalho F., Acedo B., Gimeno O. 2004. Stabilized leachates: sequential coagulation–flocculation + chemical oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, 116 (1-2), 95-102.
 - Rivas F.J., Beltrán F.J., Gimeno O., Álvarez P. 2001. Chemical-biological treatment of table olive manufacturing wastewater. *Journal of Environmental Engineering*, 127 (7), 611-619.
 - Rivera A., González J.S., Martínez J.M., Ferry C.C. 2007. Generación de residuales líquidos por la industria alimentaria. Manual para la gestión eficiente del agua en la Industria Alimentaria. ONUDI/IIIA, pp. 68-77.
 - Rivera-Utrilla J., Méndez-Díaz J., Sánchez-Polo M., Ferro-García M.A., Bautista-Toledo J. 2006. Removal of the surfactant sodium dodecyl-benzenesulphonate from water by simultaneous use of ozone and powdered activated carbon: comparison with Systems based on O₃ and O₃/H₂O₂. *Water Research*, 40 (8), 1717-1725.
 - Rizzo L., Lofrano G., Grassi M., Belgiorno V. 2008. Pre-treatment of olive mill wastewater by chitosan coagulation and advanced oxidation processes. *Separation and Purification Technology*, 63 (3), 648-653.
 - Rodrigues C.S.D., Madeira L.M., Boaventura R.A.R. 2009. Treatment of textile effluent by chemical (Fenton’s Reagent) and biological (sequencing batch reactor) oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 172 (2-3), 1551-1559.
 - Rodríguez A., Letón P., Rosal R., Dorado M., Villar S., Sanz J. 2006. Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. Informe de vigilancia tecnológica, colección CEIM Dirección General de Universidades e Investigación, Fundación para el conocimiento Madrid+d, CEIM. ISBN: M-30985-2006.
 - Rodríguez E., Isac L., Fernández N., Zornoza A., Mas M. 2008. Identificación de bacterias filamentosas en EDAR industriales. *Tecnología del agua*, 303, 56-64.
 - Rodríguez F.J. 2003. Procesos de potabilización del agua e influencia del tratamiento de ozonización. Ediciones Díaz de Santos S.A. Madrid, España. ISBN: 84-7978-587-X.
 - Rodríguez-Chueca J.J., Mediano A., Ormad M.P., Mosteo R., Ovelleiro J.L. 2014. Disinfection of wastewater effluents with the Fenton-like process induced by electromagnetic fields. *Water research*, 60 (1), 250-258.

- Rodríguez-Chueca J., Mosteo R., Ormad M.P, Ovelleiro J.L. 2012. Factorial experimental design applied to *Escherichia coli* disinfection by Fenton and photo-Fenton processes. *Solar Energy*, 86, 3260-3267.
- Rodríguez-Chueca J.J. 2013. Aplicación de procesos Fenton y pseudo-Fenton en la regeneración de aguas residuales urbanas. Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza, España.
- Román I.M., Carra I., Sánchez J.A. 2013. El uso sostenible del agua: Tributos medioambientales y nuevos procesos de descontaminación mediante energías renovables. *Estudios de Economía Aplicada*, 31 (1), 197-216.
- Román I.M., Molina J.M., Casas J.L., Sánchez J.A. 2011. Effect of environmental regulation on the profitability of sustainable water use in the agro-food industry. *Desalination*, 279 (1-3), 252-257.
- Roque A., Jiménez Y. 2010. Tratamiento del condensado vegetal de los concentradores de jugos en frutos de cítricos después de la cosecha con el fin de poder utilizarlo como agua de alimentación de calderas. *Revista Ciencias Técnicas Agropecuarias*, 19 (4), 83-85.
- Ronzano E., Dapena J.L. 2005. Problemas de explotación de los fangos activos. Tratamiento de Aguas Residuales. Curso a distancia del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico del Agua (CIDTA) para Operadores de Depuradoras Municipales. Universidad de Salamanca, España.
- Rosenfeldt E.J., Linden K.G., Canonica S., Von Gunten U. 2006. Comparison of the efficiency of $\cdot\text{OH}$ 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*, 40 (20), 3695-3704.
- Rossini M., García J., Galluzzo M. 1999. Optimization of the coagulation-flocculation treatment: influence of rapid mix parameters. *Water Research*, 33 (8), 1817-1826.
- Ruppert G., Bauer R., Heisler G. 1993. The photo-Fenton reaction: an effective photochemical wastewater treatment process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 73 (1), 75-78.
- Rusevova K., Kopinke F.D., Georgi A. 2012. Nano-sized magnetic iron oxides as catalysts for heterogeneous Fenton-like reactions-Influence of Fe(II)/Fe(III) ratio on catalytic performance. *Journal of Hazardous Materials*, 241-242, 433-440.

- Saderra L. 1993. El secreto de la calidad japonesa: el diseño de experimentos clásico, Taguchi y Shaini. Marcombo S.A. Barcelona, España. ISBN: 84-267-0913-3.
- Safarzadeh-Amiri A., Bolton J.R., Cater S.R. 1996. The use of iron in advanced oxidation processes. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 1 (1), 18-26.
- Sánchez J.A., Román I.M., Carra I., Cabrera A., Casas J.L., Malato S. 2013. Economic evaluation of a combined photo-Fenton/MBR process using pesticides as model pollutant. Factors affecting costs. *Journal of Hazardous Materials*, 244-245,195-203.
- Sarasa J., Llabrés T., Ormad M.P., Mosteo R., Ovelleiro J.L. 2006. Characterization and photo-Fenton treatment of used tires leachate. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 874-881.
- Saritha P., Aparna C., Himabindu V., Anjaneyulu Y. 2007. Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of 4-chloro-2-nitrophenol. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 609-614.
- Sarria V., Kenfack S., Guillod O., Pulgarin C. 2003. An innovative coupled solar-biological system at field pilot scale for the treatment of biorecalcitrant pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 159 (1), 89-99.
- Sattler C., Funken K.H., Jung C., Monnerie N., De Oliveira L., Schäfer T. 2004. Demonstration of photocatalytic waste water detoxification in textile industry. *Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, REWAS'04*. Madrid, España.
- Saverini M., Catanzaro I., Sciandrello G., Avellone G., Indelicato S., Marci G., Palmisano L. 2012. Genotoxicity of citrus wastewater in prokaryotic and eukaryotic cells and efficiency of heterogeneous photocatalysis by TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 108 (1), 8-15.
- Scott J.P., Ollis D.F. 1995. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations. *Environmental Progress*, 14 (2), 88-103.
- Sedlak R. 1991. Phosphorus and nitrogen removal from municipal wastewater. *Principles and Practice*. 2nd Ed., Lewis Publisher. New York, USA. ISBN: 0-87371-693-3.
- Serrano J.H., Tortosa B.I., Terry C.C., Abó M., Menéndez C.L., Prévex L., González J.S., Rivera A., Orúe S., Bériz R., Quintana M. 2006. *Universidad para todos*,

Protección ambiental y Producción Más Limpia (Parte 1 y 2). Editorial académica. Cuba. ISBN: 978-959-270-097-0.

- Shaw C.B., Carliell C.M., Wheatley A.D. 2002. Anaerobic/aerobic treatment of coloured textile effluents using sequencing batch reactors. *Water Research*, 36 (8), 1993-2001.
- Smith B.A., Teel A.L., Watts R.J. 2006. Mechanism for the destruction of carbon tetrachloride and chloroform DNAPLs by modified Fenton's reagent. *Journal of Contaminant Hydrology*, 85, 229-246.
- Somensi C.A., Simionatto E.L., Bertoli S.L., Wisniewski A., Radetski C.M. 2010. Use of ozone in a pilot-scale plant for textile wastewater pre-treatment: physico-chemical efficiency, degradation by-products identification and environmental toxicity of treated wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 175 (1-3), 235-40.
- Staehelin J., Hoign, J. 1985. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. *Environmental Science and Technology*, 19, 1206-1213.
- Staehelin J., Hoigné J. 1982. Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environmental Science and Technology*, 16 (10), 676-681.
- Statgraphics Plus, versión 5.1. 2001. Manugistics, USA.
- Stenum-ONUUDI. 2002. UNIDO Cleaner Production Toolkit. A comprehensive train the trainer toolkit in 10 volumes. United Nations Industrial Development Organization, economy environment employment. Viena, Austria.
- Stenum-ONUUDI. 2005. Seminario para expertos y consultores internacionales de PML. Viena, Austria.
- Stephenson R.J., Duff S.J.B. 1996. Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent - I. Removal of carbon, color and turbidity. *Water Research*, 30 (4), 781-792.
- Stephenson R.L., Blackburn J.B. 1998. *The industrial wastewater systems handbook*. Lewis publishers. New York, USA. ISBN: 1-56670-209-7.
- Sun Y., Pignatello J.J. 1992. Chemical treatment of pesticide wastes. Evaluation of Fe(III) chelates for catalytic hydrogen peroxide oxidation of 2,4-D at circumneutral pH. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40 (2), 322-327.

- Suslow T.V. 2004. Ozone application for postharvest disinfection of edible horticultural crops. UCANR Publications. ANR Publication, 8133. California, USA. ISBN: 1601073127
- Tantak N.P., Chaudhari S. 2006. Degradation of azo dyes by sequential Fenton's oxidation and aerobic biological treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 136 (3), 698-705.
- Tchobanoglous G., Burton F.L., Stensel H.D. Metcalf & Eddy Inc. 2003. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, 4th Ed., McGraw-Hill Inc. New York, USA.
- Teel A.L., Watts R.J. 2002. Degradation of carbon tetrachloride by modified Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials*, 94 (2), 179-189.
- Terry C.C. 2005. Enfoque actual de las iniciativas en producción más limpia y sus proyecciones en el ámbito nacional. *Cub@: Medio ambiente y Desarrollo; Revista electrónica de la Agencia de Medio Ambiente*, Año 5 (9). ISSN: 1683-8904
- Thanikal J.V., Torrijos M., Sousbie P., Delgenes J.P. 2007. Characterization of the activated sludge and of the operating conditions of six SBR treating dairy effluent and operated at industrial scale. *Water Science and Technology*, 55 (7), 55-63.
- Thevendiraraj S., Klemes J., Paz D., Aso G., Cardenas G.L. 2003. Water and wastewater minimisation study of a citrus plant. *Resources Conservation and Recycling*, 37 (3), 227-250.
- Tian-Ming C., Li-Bo., Li-Wei C., Shu C., Xiao-Dan L., Zhong-Li C., Shun-Peng L. 2007. Enhanced biological phosphorus removal with *Pseudomonas putida* GM6 from activated sludge. *Pedosphere*, 17 (5), 624-629.
- Tiwari A. 2001. Imbalance in antioxidant defence human diseases: Multiple approach of natural antioxidant therapy. *Current Science*, 81 (9), 1179-1187.
- Torrades F., Núñez L., García-Hortal J.A., Peral J. 2008. Fenton and photo-Fenton oxidation of a model mixture of dyes overall kinetic analysis. *Coloration Technology*, 124, 370-374.
- Torres J.C. 2007. Aplicación de la tecnología de lechos inundados en la descontaminación de las aguas residuales de la industria conservera. Tesis Doctoral. Universidad de Granada, España.
- Torrijos M., Moletta R. 1997. Winery wastewater depollution by sequencing batch reactor. *Water Science and Technology*, 35 (1), 249-257.

- Tripodo M.M. 2004. Citrus waste recovery: a new environmentally friendly procedure to obtain animal feed. *Bioresource Technology*, 91 (2), 111-115.
- Turhan K., Durukan I., Ozturkcan S.A., Turgut Z. 2012. Decolorization of textile basic dye in aqueous solution by ozone. *Dyes and Pigments*, 92, 897-901.
- U.S. Environmental Protection Agency. 1993. Method 410.4. The determination of chemical oxygen demand.
- UNE 34229:198181. Frutas, verduras y productos derivados. Determinación de la acidez volátil. AENOR. Diciembre de 1981.
- UNE-EN 25663:1993. Calidad del agua. Determinación de nitrógeno Kjeldahl. Método de mineralización con selenio. Septiembre de 1993.
- UNE-EN 27888:1994. Calidad del agua. Determinación de la conductividad eléctrica. AENOR. Junio de 1994.
- UNE-EN ISO 5815:1989. Calidad del agua. Determinación de la demanda bioquímica de oxígeno después de N días. AENOR. Marzo de 2003.
- UNE-EN ISO 7027:1999. Calidad del agua. Determinación de la turbiedad. AENOR. Marzo de 2001.
- UNESA, Asociación Española de la Industria Eléctrica. 2012. Informe Eléctrico, Memoria de Actividades y Memoria Estadística.
- UNESCO-WWAP. 2003. Water for people, water for life. Executive Summary of the UN World Water Development Report. United Nations Educational, Scientific and Cultural (UNESCO). Paris, France.
- United National Industrial Development Organization, UNIDO. 2014. Greening Food and Beverage Value Chains: the Case of the Asian Fruit and Vegetable Industry A Report for the UNIDO Green Industry Initiative. United Nation Publishing Office. Vienna.
- United National Industrial Development Organization, UNIDO. 1969. Industrial Processing of Citrus Fruit. United Nation Publishing Office. New York, USA.
- United National Industrial Development Organization, UNIDO. 2006. Programa Regional de la ONUDI de Producción Más Limpia en América Latina y el Caribe (PRPL-LAC). ONUDI V.06-54484-JUNE 2006-100.
- United Nations Environmental Program. Cleaner Production– Key Elements. United Nations Environmental Program (UNEP) [online: 20-Mar-06] URL disponible en: http://www.uneptie.org/pc/cp/understanding_cp/home.htm#definition.

- United States Department of Agriculture Foreign Agricultural Service (USADA). 2012. *Citrus: World Markets and Trade 2012*. Reed Blauer Vol. 202, pp. 720-898.
- United States Environmental Protection Agency, EPA. Folleto informativo de tecnología de aguas residuales. EPA 832-F-99-073, Septiembre 1996.
- Urtiaga A., Muela C., Gonzalez L., Ortiz I. 2001. Desarrollo de un proceso más limpio basado en la oxidación Fenton para el tratamiento de aguas residuales con alto contenido de materia orgánica. *Retema*, Enero-Febrero, 53-60.
- Valdés P., Guerrero B., Nieves G., De la Torre V. 1994. Tratamiento de aguas residuales cítricas por vía anaerobia. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 10 (2), 69-75.
- Valmaseda J.C. 2010. Desarrollo de la industria frutícola en Cuba. *Actas del III Simposio Internacional de Fruticultura Tropical y Subtropical, Fruticultura 2010*. La Habana, Cuba.
- Van-Heerden I., Cronje C., Swart S.H., Kotze J.M. 2002. Microbial, chemical and physical aspects of citrus waste composting. *Bioresource Technology*, 81, 71-76.
- Vargas A., Soto G., Moreno J., Buitrón G. 2000. Observer-based time-optimal control of an aerobic SBR for chemical and petrochemical wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 42 (5-6), 163-170.
- Vilar V.J.P., Maldonado M.I., Oller I., Malato S., Boaventura R.A.R. 2009. Solar treatment of cork boiling and bleaching wastewaters in a pilot plant. *Water Research*, 43 (16), 4050-4062.
- Vilhunen S., Sillanpa M. 2010. Recent developments in photochemical and chemical AOPs in water treatment: a mini-review. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 9 (4), 323-330.
- Von Gunten U. 2003. Ozonation in drinking water. Part I: Oxidation kinetics and product formation. *Water Research*, 37, 1443-1467.
- Wadley S., Waite T.D. 2004. Fenton processes. *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. 1st Ed., Editorial Simon Parson. IWA Publishing London. ISBN-13: 978-1843390176.
- Wanner J. 1997. Microbial population dynamics in biological wastewater treatment plants. In *Microbial Community Analysis: The Key to the Design of Biological Wastewater Treatment Systems*. Scientific and Technical Report No 5, 1st Ed.,

- Cloete T.E., Muyima N.Y.O. Intl Water Assn. Inglaterra. ISBN-13: 978-1900222020.
- Walling C. 1975. Fenton's reagent revisited. *Accounts of Chemical Research*, 8 (4), 125-131.
 - Wang C.C., Lu K.L, Chen X.Y. 2007. Removal of triethylamine from synthetic wastewater by acclimated mixed bacteria cultures. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 59 (3), 202-205.
 - Watts R.J., Bottenberg B.C., Jensen M.E., Hess T.H., Teel A.L. 1999. Role of reductants in the enhanced desorption and transformation of chloroaliphatic compounds by modified Fenton's reagent. *Environmental Science and Technology*, 33, 3432-3437.
 - Watts R.J., Dilly S.E. 1996. Evaluation of iron catalysts for the Fenton-like remediation of diesel-contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 51, 209-224.
 - Watts R.J., Sarasa J., Loge F.J., Teel A.L. 2005. Oxidative and reductive pathways in manganese catalyzed Fenton's reactions. *Journal of Environmental Engineering-ASCE*, 131 (1), 158-164.
 - Watts R.J., Stanton P.C. 1999. Process conditions for the mineralization of a hexadecane in soils using catalyzed hydrogen peroxide. *Water Research*, 33, 1405-1414.
 - Wentzel M.C., Lötter L.H., Ekama G.A. Loewenthal R.E., Marais G. 1991. Evaluation of biochemical models for biological excess phosphorus removal. *Water Science and Technology*, 23 (4-6), 567-576.
 - World Bank, United Nations Environment Programme, United Nations Industrial Development Organization. 1998. *Pollution prevention and abatement handbook-Toward cleaner production*. The World Bank Group. Washington, USA. ISBN: 0-8213-3638-X.
 - Wu D.L., Wang W., Guo Q.W., Shen Y.H. 2013. Combined Fenton-SBR process for bamboo industry wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 214, 278-284.
 - Wu J.J., Yang J.S., Muruganandham M., Wu C.C. 2008. The oxidation study of 2-propanol using ozone-based advanced oxidation processes. *Separation and Purification Technology*, 62 (1), 39-46.

- Wuxi Fengmin Environmental Technology Development Co., Ltd. Catálogo en línea. Consulta: octubre, 2013. http://spanish.alibaba.com/supplier_wxfmhb_200752188.
- Xing Z., Sun D. 2009. Treatment of antibiotic fermentation wastewater by combined polyferric sulfate coagulation, Fenton and sedimentation process. *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2-3), 1264-1268.
- Xue X., Hannab K., Deng N. 2009. Fenton-like oxidation of Rhodamine B in the presence of two types of iron (II, III) oxide. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 407-414.
- Yagüe C. 2001. Eliminación de color en aguas de industrias de acabado de piel mediante tecnologías de oxidación. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante, España.
- Yue P.L. 1993. Modelling of Kinetics and Reactor for Water Purification by Photo-Oxidation. *Chemical Engineering Science*, 48, 1-11.
- Yuranova T., Mosteo R., Bandara J., Laub D., Kiwi J. 2006. Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO₂/TiO₂ coating. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 244 (1-2), 160-167.
- Zapata A., Oller I., Bizani E., Sánchez-Pérez J.A., Maldonado M.I., Malato S. 2009. Evaluation of operational parameters involved in solar photo-Fenton degradation of a commercial pesticide mixture. *Catalysis Today*, 144 (1), 94-99.
- Zapata A., Oller I., Gallay R., Pulgarin C., Maldonado M.I., Malato S., Gernjak W. 2008. Comparison of photo-Fenton treatment and coupled photo-Fenton and biological treatment for detoxification of pharmaceutical industry contaminants. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 11 (2), 261-269.
- 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*, 19 (3), 300-305.
- Zhou Q., Ding Y., Xiao J., Liu G., Guo X. 2007. Investigation of the feasibility of TiO₂ nanotubes for the enrichment of DDT and its metabolites at trace levels in environmental water samples. *Journal of Chromatography A*, 1147, 10-16.
- Zhuang W.Q., Tay J.H., Yi S., Tay S.T.L. 2005. Microbial adaptation to biodegradation of tert-butyl alcohol in a sequencing batch reactor. *Journal of Biotechnology*, 118 (1), 45-53.

Anexos.

Anexo I.

Procesamiento industrial de los cítricos

I1. Características del producto	AI-1
I2. Proceso de obtención de productos y subproductos	AI-2
I2.1. Manipulación de la fruta y extracción del zumo	AI-2
I2.2. Tratamiento del zumo	AI-7
I2.3. Tratamiento de la emulsión de aceite	AI-10
I2.4. Secado del hollejo cítrico	AI-12
I2.5. Recuperación de subproductos y derivados	AI-12

ANEXO I. Procesamiento industrial de los cítricos.

II. Características del producto.

En la Tabla I.1 se muestran los productos y los subproductos más importantes obtenidos en el procesamiento industrial de los cítricos.

Tabla I.1. Productos y subproductos posibles a obtener en planta procesadora de cítricos.

Jugo Simple	naranja, lima persa, toronja blanca, toronja roja, toronja rosa, tangerina.
Jugo Concentrado	naranja, lima persa, toronja blanca, toronja roja, toronja rosa, tangerina
Subproductos	aceite, aromas, esencias, celdas, hollejo deshidratado, d-limoneno, pectina, etc.

Las características del producto principal (zumo cítrico) pueden variar de acuerdo a la tecnología utilizada, sin embargo el principio de elaboración del producto simple o concentrado es básicamente el mismo. Algunas otras alternativas de industrialización de los cítricos pueden ser las siguientes: néctares, cremogenado o mermeladas, confituras, material de cobertura con concentrado de naranja como ingrediente, entre otros.

- Jugo Simple.

El jugo simple es el zumo o jugo que proviene del endocarpio de la fruta cítrica, obtenido por procedimientos mecánicos. No obstante, el zumo de lima puede obtenerse a partir del fruto entero conforme a las buenas prácticas de fabricación, que deben permitir reducir al mínimo la presencia en el zumo de constituyentes de las partes exteriores del fruto. El jugo simple posee el color, el aroma y el sabor característicos de los zumos de las frutas de que proviene y contiene gran cantidad de vitamina C (ácido ascórbico).

- Jugo Concentrado.

El jugo concentrado es el producto obtenido a partir de zumos de frutas mediante eliminación de una parte de su agua de constitución por procedimientos físicos. Se obtiene al introducir la fruta a un proceso industrial en el cual se retira la pulpa, se

retira la presencia de líquidos en el jugo y se retorna cierto porcentaje de pulpa al producto obtenido para dotar de la apariencia y consistencia del jugo natural. El jugo concentrado más comercializado en el mercado mundial es el jugo de naranja.

De igual manera, se entiende como zumos o jugos, el producto obtenido a partir de la reconstitución de la proporción de agua extraída al zumo en el proceso de concentración y su aroma por medio de sustancias aromatizantes recuperadas al concentrar el zumo y que además conserve las cualidades esenciales de cítrico. Otros productos como néctares, se obtienen añadiendo agua y azúcares al jugo simple o concentrado, cumpliendo determinadas especificaciones.

El jugo se evalúa siempre en términos de grados Brix, que es la medida del porcentaje del peso de sólidos solubles (los azúcares y los ácidos) en una muestra de jugo comparada al peso de la muestra entera (gravedad específica). Es una medida de densidad, 1 °Brix es la densidad de una disolución de sacarosa al 1% peso y a esta le corresponde un índice de refracción, de esta manera se establece la correspondencia entre porcentaje de sólidos solubles y °Brix.

I2. Proceso de obtención de productos y subproductos.

I2.1 Manipulación de la fruta y extracción del zumo.

Antes de dar inicio con la temporada de procesamiento de cítricos en la industria, es de gran importancia el monitoreo de la calidad y estado de maduración de la fruta en las huertas de la región que proveerá la materia prima. Asegurar que la fruta se encuentre en un estado de madurez fisiológico adecuado, facilita la obtención de zumos de calidad. Tomada la muestra, se efectúa un análisis de laboratorio que no solo está enfocado a verificar sus características químicas y organolépticas, sino también sus características físicas debido a que estas son las que determinan la calibración que más tarde habrá que dar a los extractores de jugo, el tiempo que será requerido en la evaporación, la capacidad de proceso, entre otros. Los aspectos que se deben tomar en consideración dentro del análisis físico de las muestras son: tamaño promedio de la fruta, peso, grosor de cáscara, color, sabor, etc.

Los métodos de cosecha de fruta de proceso, son los mismos que los empleados para la fruta de consumo en fresco. La fruta es cortada del árbol haciendo uso de una escalera y seleccionada manualmente, se ponen en una bolsa que lleva consigo el trabajador, la fruta es depositada en canastos que pueden contener entre 80 y 100 kg para ser llevada hasta el vehículo de transporte.

- Muestreo y recepción de fruta.

Antes de realizar la descarga de los camiones es necesario efectuar el análisis representativo de la fruta a descargar. Este análisis tiene el objeto de asegurar que la fruta a descargar cuenta con las características necesarias para el proceso, así como tener un parámetro de comparación entre el zumo fresco y el concentrado. Con este análisis se puede aceptar o rechazar la fruta en caso que esta no cumpla con los requerimientos mínimos, además de aportar información suficiente para detectar problemas o ineficiencias en el proceso de extracción y evaporación. En este proceso se determina: porcentaje de sólidos solubles presentes en el zumo fresco, la acidez, relación acidez/sólidos solubles y rendimiento esperado.

Dependiendo de los resultados obtenidos del análisis de estos parámetros, se puede agrupar fruta de diferentes descargas para lograr un proceso más homogéneo, es decir un procesamiento de fruta con características similares.

- Descarga de fruta y primera inspección.

El proceso de descarga se efectúa en una rampa inclinada para ayudar a la salida de la fruta del camión o mediante una rampa hidráulica. Al salir la fruta del camión, pasa sobre un deshojador. Posteriormente es trasladada por medio de un transportador horizontal de banda sanitaria y elevada por medio de un elevador de cangilones, hasta las mesas de primera inspección. En esta etapa del proceso, la fruta es inspeccionada y seleccionada. En este proceso se elimina la fruta que no cumple con los requerimientos mínimos, así como la fruta picada, podrida y muy magullada, con presencia de hongos, frutas de otras variedades, hojas, tallos y cualquier objeto extraño. La fruta rechazada se devuelve a los camiones por medio de una banda de retorno.

- Almacenamiento de fruta fresca.

Después de terminar el proceso de selección de fruta, esta pasa a los silos de almacenamiento. La presencia de los silos en una planta procesadora no está enfocada precisamente a almacenar fruta durante largos periodos de tiempo, sino más bien se utiliza como un almacenamiento de demora o espera, que permite darle mayor elasticidad al proceso de extracción y evaporación. Dado que la fruta se recibe con una madurez fisiológica avanzada, resulta obvio que no puede permanecer almacenada por mucho tiempo.

Los silos deben ser diseñados de tal manera que la fruta sufra el menor daño posible. El buen trato de la fruta está directamente relacionado con la calidad del zumo obtenido y con los rendimientos tanto de jugo como de aceite y esencia. Generalmente se construyen con estructura de acero al carbón y forrados con malla desplegable de acero al carbón y protegida con pintura epóxica. El tamaño de los silos puede variar y el número de silos dependerá de la capacidad de procesamiento de la industria.

El vaciado de los silos se efectúa de acuerdo a las características físico-químicas de la fruta almacenada, de tal manera que se genere un lote de producto con una relación determinada. Esto implica la eliminación de la mezcla en producto terminado efectuando mezcla de fruta fresca.

- Lavado de la fruta.

De los silos de almacenamiento, la fruta pasa al proceso de lavado a través de una mesa de rodillos tipo cepillo que giran a alta velocidad mientras es bañada por agua caliente mediante un sistema de aspersores a presión. Las cerdas en los cepillos utilizados en el proceso de lavado, deben de tener el calibre adecuado dependiendo de la variedad de fruta y así poder eliminar las impurezas que pudieran traer del campo.

- Segunda inspección.

La fruta ya lavada, pasa a una segunda mesa de inspección y al igual que en la primera inspección en este paso se trata de eliminar aquellas frutas que no cumplen con los

requerimientos mínimos o que durante las etapas anteriores han sufrido algún deterioro como la fruta magullada o partida. La fruta que no cumple con las especificaciones se puede enviar al proceso de secado.

- Calibrador de tamaños.

Para lograr el mejor rendimiento tanto de zumo fresco como de aceite, es necesario clasificar la fruta de acuerdo a su tamaño, para que esta sea dirigida al extractor adecuado. Procesar fruta pequeña con copas de gran tamaño, o fruta grande con copas de menor tamaño, genera menores rendimientos y baja calidad de productos y subproductos. El calibrador de tamaños es una pieza clave en el proceso para asegurar la calidad y un buen rendimiento.

- Extracción.

Aunque la calidad del producto se logra con procedimientos adecuados desde el campo hasta su distribución, se puede asegurar que la etapa de extracción es una de las más importantes en la cadena. En la extracción de los jugos cítricos, debe separarse el zumo, la corteza y el aceite esencial de la manera más perfecta posible, no siendo conveniente la trituración total de los frutos, ni la obtención de pasta mediante prensa. Por esta razón, se han diseñado extractores especiales, que permiten el tratamiento individual de cada fruto.

Las tecnologías más utilizadas en el mundo para la extracción de los zumos cítricos consisten en dos sistemas desarrollados por compañías norteamericanas: Brown y FMC (Food Machinery Company). En el sistema Brown, el aceite esencial se extrae antes de exprimir el fruto y extraer el jugo, mientras que en el caso del sistema FMC, tecnología empleada actualmente en las industrias cítricas cubanas, se obtiene simultáneamente el jugo (16–18% de pulpa), los aceites esenciales en forma de emulsión (0.9–2%) y el hollejo compuesto por la corteza, membrana, semillas, pulpa grosera, etc. (Figura I.1).

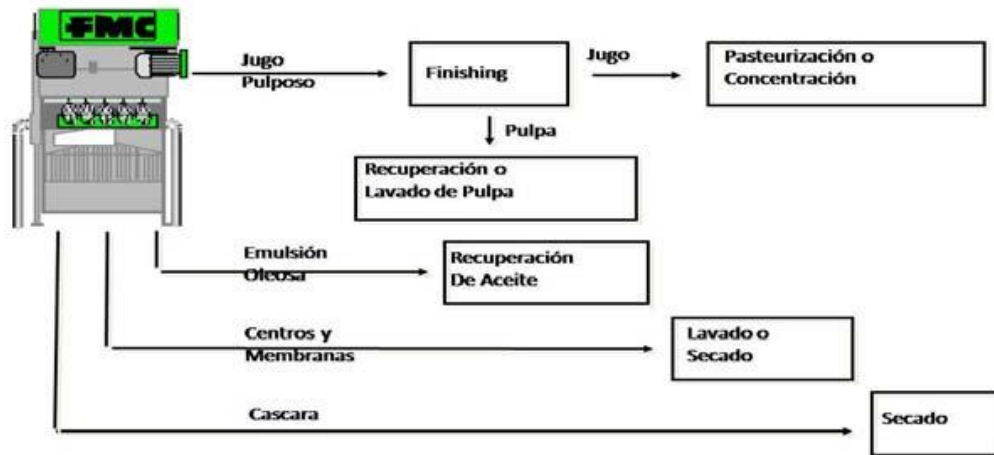


Figura I.1. Sistema tecnológico FMC para extracción de componentes del fruto cítrico.

El principio básico del extractor es la separación del jugo de aquellos elementos que de entrar en contacto con el mismo durante algún tiempo, producen un efecto indeseable sobre la calidad del producto final.

En el proceso de extracción es de vital importancia seleccionar los componentes o accesorios de extracción de jugo como son: tamaño de la copa, tipo de filtro, montaje del bastidor, espacio libre de la cáscara y el cortador. El rendimiento de jugo en el extractor está determinado por unidad de fruta.

- Tamizado del jugo.

El zumo obtenido del proceso de extracción contiene fragmentos de fibra, albedo, semillas y pulpa, que es necesario eliminar para mejorar el aspecto del zumo y evitar causas de degradación. El proceso de tamizado elimina estas impurezas mediante un sistema de prensado/tamizado utilizando una malla, generalmente de 0.020 micras.

El zumo se recolecta mediante en un tanque colector que alimenta directamente al terminador ó tamizador, el cual está provisto de un tornillo transportador cubierto por un par de canastas. Al extremo del tornillo se encuentra un diafragma regulador de presión que controla la capacidad de prensado del equipo, que dependerá de las características y variedad de la fruta y de la calibración de los extractores, así como el grado de sequedad deseado en la pulpa.

El jugo contenido en las celdas de pulpa que no logran romperse en el tamizado es devuelto al proceso mediante un sistema de lavado de pulpa, que implica la rehidratación de la pulpa usando un mezclador y tamizado nuevamente. Para lograr la máxima recuperación de sólidos en el lavado de pulpa es necesario repetir este proceso en 2 ó 3 etapas, de manera tal que permanezca en la pulpa un contenido máximo de sólidos soluble de 1–1.5%, mientras que en el agua de lavado se alcanza una concentración de 96 °Brix.

- Clarificación.

El zumo después de los filtros, es transportado a los ciclones por medio de una bomba centrífuga. Los ciclones son equipos que eliminan impurezas por el efecto centrífugo con una presión de 5–6 kg/cm². Posteriormente el zumo obtenido pasa a una centrifuga clarificadora donde se separan los restos de pulpa que hayan quedado de las etapas anteriores, determinándose en el zumo al finalizar el tratamiento un contenido de pulpa aproximado 9%. Para este proceso se utilizan separadoras centrífugas autolimpiables.

I2.2 Tratamiento del zumo.

- Desaceitado.

Para mantener con el tiempo características organolépticas aceptables en el zumo, sobre todo el preparado en su forma simple para consumo directo, no se debe sobrepasar un cierto contenido de aceite, con este objetivo el zumo es tratado mediante un proceso de desaceitado. Para el zumo de naranja, el límite máximo de concentración de aceites no debe ser mayor de 0.35% (v/v), establecido por las normas para su comercialización. Cantidades superiores pueden ser la causa de sensibles alteraciones del aroma y sabor durante el almacenamiento, sobre todo si la temperatura no es suficientemente baja. Los equipos empleados son esencialmente pequeños evaporadores, aunque otros dispositivos cuyo funcionamiento básico consiste en la eliminación de la fracción de aceite mediante centrifugación han sido desarrollados.

– Desaereación.

La cantidad de oxígeno incorporado en el zumo y envasado en el espacio de cabeza, durante la extracción, tamizado y envasado es de gran significancia para el desarrollo de malos sabores. Desaerear el jugo no solo mejora la estabilidad del sabor y la retención de nutrientes, sino que también mejora la uniformidad del contenido completo, ya que reduce la oxigenación del ácido ascórbico y otros procesos de oxigenación. Para tal propósito se emplean equipos en los cuales se aprovecha la acción del vacío y el calor.

– Pasteurización.

La pasteurización tiene la función de disminuir la carga microbiana, desnaturalización de enzimas y preservación de aromas en el zumo. Los equipos diseñados para esta operación consisten en intercambiadores de calor tipo tubular o de placa, siendo estos últimos los más empleados dado sus ventajas en cuanto a facilidades de limpieza, elevado coeficiente de transferencia de calor, flujo turbulento y adaptación de la capacidad de los equipos. La temperatura óptima para la pasteurización de zumo de naranja es de 92–95 °C, durante un tiempo de 30–40 s.

Una vez pasteurizado en zumo pasa a la zona de enfriamiento a través de un sistema de intercambiadores de calor. El primer enfriamiento consigue bajar la temperatura hasta 25–30 °C, dependiendo de la temperatura del agua de refrigeración. El segundo enfriamiento consigue disminuir la temperatura hasta 0 °C, empleando como fluido refrigerante agua glicolada a -3 °C. Al finalizar esta etapa, el producto está en condiciones para su almacenamiento como jugo simple.

– Concentración.

El proceso consiste en concentrar el zumo tamizado, llegando generalmente a 65 °Brix el concentrado de naranja. La concentración del zumo se efectúa habitualmente, en equipos que operan al vacío y emplean vapor como medio de calentamiento, entre los que se puede mencionar los concentradores de haz de tubos, doble y múltiple efecto, T.A.S.T.E (alta temperatura y corto tiempo), centrífugos y de placa.

Las ventajas que derivan de la concentración de los zumos son múltiples: disminución del volumen y del peso, menores costes por manejo, almacenamiento y transporte con respecto a la cantidad correspondiente al jugo simple.

El producto concentrado se almacena en tanques de gran volumen con el objetivo de alcanzar un mezclado y uniformidad del lote producido, estos dispositivos cuentan con un sistema de refrigeración para mantener el producto a una temperatura de 10 a -15 °C durante el proceso. En esta etapa se realiza un monitoreo al producto para realizar los análisis de calidad, grados °Brix, porcentaje de acidez, porcentaje de pulpa y defectos.

El producto que es liberado es enviado a través de tuberías de acero inoxidable con aislamiento térmico para ser enfriado en un rango de temperatura de 10 a -10 °C para su almacenamiento y disposición.

– Envasado.

Los jugos simples y concentrados pueden ser envasados en recipientes herméticos o no, o ser envasados asépticamente. Lo más común, es el envasado de zumos a granel y en bidones (200 L) de lámina de hierro con bolsas de polietileno en su interior para recubrimiento del producto de manera higiénica.

El zumo envasado en bolsas asépticas admite transporte económico a temperatura ambiente y además su conservación en destino hasta el mismo momento de su vaciado, sin necesidad de inactivarlo de nuevo a su llegada.

Generalmente, la envasadora dispone de cabezal de llenado automático con bocas para llenado y de una serie de rodillos alimentadores de bidones o de bolsas. El llenado a granel se realiza directamente a cámara frigorífica.

– Almacenamiento y conservación del producto.

Debido a que el producto debe permanecer al 100% puro, durante su almacenamiento se deben evitar procesos de fermentación, descomposición y contaminación de cualquier tipo. Tanto el producto envasado a granel como en bidones requiere que se mantenga a

bajas temperaturas durante su almacenamiento, por lo cual para la conservación del producto final se utiliza la refrigeración en cámaras reguladas a una temperatura que oscila entre los -10 y -15 °C. De esta manera el producto permanece en estado de conservación el tiempo que sea necesario.

Si el producto elaborado cumple con medidas adecuadas de calidad e higiene, puede permanecer en las cámaras de refrigeración por más de 2 años sin perder sus propiedades y características.

Para su almacenamiento en bidones, se debe llevar a cabo un control por lote dentro de la cámara frigorífica, de tal manera que el jugo de todos y cada uno de los tambores en el lote esté plenamente identificado y con las mismas características físico-químicas y organolépticas. Además, se requiere mantener el orden en la entrada, planificación, organización y liberación de productos en la cámara.

Cuando el jugo es almacenado a granel, es necesario mantener un estricto control del producto contenido en cada tanque. De esta manera se asigna un rango de relación permitida para cada tanque, de tal forma que al verificar las características finales de un lote de producción se decida que tanque enviar. Esta metodología de almacenamiento permite efectuar sin problema, la mezcla del producto de relación diferente a las encontradas en los tanques.

Cuando el producto va a ser entregado, pasará o no el proceso de mezclado (Blending) dependiendo de las características solicitadas.

12.3. Tratamiento de la emulsión de aceite.

La emulsión débil de agua y aceite procedente del extractor es recolectada por medio de un transportador helicoidal. Esta emulsión se envía mediante sistema de tuberías hasta un tamizador de aceite o finisher, donde se filtra y se eliminada la mayor cantidad de sólidos (principalmente los fragmentos de cáscara). A continuación la emulsión ya tamizada pasa por un ciclón para la separación de partículas a través de un filtro parabólico y se envía en forma de emulsión (2–3% aceite) a un depósito. Dicho depósito sirve a su vez de alimentación a la centrífuga.

Mediante bomba centrífuga se impulsa la emulsión desde el depósito hasta la centrífuga primaria, centrífuga del tipo deslodadora; es decir, concentra el aceite y separa los lodos de la emulsión. En esta etapa se obtienen tres fases: fase leve (rica en aceite) con una concentración de aceite a la salida del orden de 70–80%, fase pesada (rica en agua) y fase de residuos (rica en sólidos finos) (Figura I.2).

Igualmente se repite el proceso con la centrífuga secundaria (centrífuga del tipo pulidora): un depósito sirve de almacenamiento de la emulsión fuerte de aceite (centrifugada), que a su vez sirve de alimentación de la bomba de trasiego que impulsa la emulsión hasta la centrífuga secundaria. Como producto se obtiene un aceite libre de humedad, que se almacena en depósitos de decantación y una corriente formada por agua y sólidos finos.

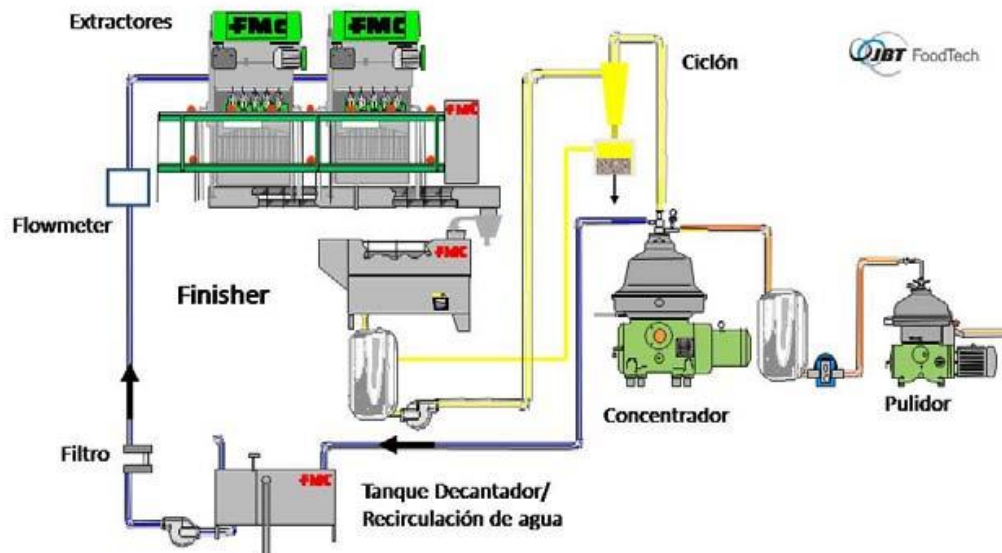


Figura I.2. Sistema de recuperación de aceite, tecnología JBT Food Tech.

El aceite clarificado posteriormente se envía a tanques cónicos de pared fría instalados en cámaras refrigeradas, donde la temperatura se mantiene en el orden de 1 a -2 °C, para facilitar la decantación de las ceras. El producto final es envasado en bidones o tambores con recubrimiento fenolito en el interior para prevenir contaminación y es llevado al almacén de productos terminados.

I2.4. Secado del hollejo cítrico.

La cáscara, pulpa y bagazo, resultado de la extracción del zumo se envían a una tolva en donde se alimenta a una línea de secado de hollejo fresco. El proceso se inicia con la adición de cal para reducir el contenido de humedad y neutralizar el pH. La mezcla debe pasar por un desintegrador de martillos y posteriormente a un transportador recto donde se realiza la reacción de pectinas. Una vez que se ha efectuado la reacción, pasa a la prensa de donde se obtiene el licor que más tarde será enviado a un evaporador para la concentración del licor de prensa, que se conoce como melaza o mieles cítricas.

La melaza de 35–40 °Brix, obtenida del proceso anterior es adicionada al hollejo prensado, con la finalidad de enriquecerlo con los nutrientes contenidos. Posteriormente, se seca la mezcla con aire caliente forzado a través de un cilindro giratorio. El hollejo deshidratado se almacena en silos especiales, completamente cerrados para evitar que se deteriore. El producto final se utiliza como materia prima para la obtención de pectinas y como base para la elaboración de piensos para alimento del ganado, entre otros.

I2.5. Recuperación de subproductos y derivados.

Los subproductos más usuales son los destinados hacia: alimentación de ganado y producción de aceite de semillas, celdas y pulpas, materia prima para la industria confitera, concentrados bases para bebidas refrescantes, aislamiento de pigmentos naturales, aislamiento de diferentes productos para la industria farmacéutica, producción de ácido láctico, pectinas y alcohol. Algunos de estos subproductos se derivan directamente del proceso central, sin embargo otros requieren algunas operaciones para su recuperación. Entre los subproductos del procesamiento industrial de los cítricos se puede citar los que se describen a continuación:

- Recuperación de celda o pulpa de primera.

La pulpa recuperada en el tamizador y que ha sido tratada para la extracción del zumo aún contenido en ella, es tratada como pulpa de primera. La pulpa separada se envía a una tamizadora del tipo tornillo sin fin, para posteriormente pasteurizarla y congelarla

para su venta. Este producto puede ser reintegrado posteriormente al zumo concentrado y sus diferentes formulaciones y obtener así un producto de mayor consistencia y más naturalidad.

- Hollejo húmedo.

Los caudales de cortezas y bagazo se unen a la salida de los extractores y se conducen a través de transportadores helicoidales hasta el transportador inclinado, que consiste en un tornillo helicoidal que recoge los residuos y los transporta hasta la tolva elevada de almacenamiento. En esta corriente, habitualmente se incorporan otros residuos de las etapas de filtrado de zumo. Una vez recogidos y almacenados los residuos se descargan por gravedad en camiones para su evacuación, cuyo destino es como alimento directo al ganado mayor.

- D-limoneno.

El nombre d-limoneno es comercial, mientras que su nombre químico según nomenclatura de la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) es 1-Methyl-4-(1-methylethenyl)-cyclohexene, con la fórmula química general: $C_{10}H_{16}$.

El limoneno es extraído desde su fuente natural, siendo el componente principal del aceite esencial de la cáscara de los cítricos, principalmente naranjas. Es separado del zumo en los diferentes efectos del evaporador, debido a que en la parte superior del zumo de naranja extraído queda una capa de aceite esencial que es aproximadamente un 90–95% d-limoneno. También puede ser obtenido en un proceso de evaporación condensación del licor de prensa del prensado durante el proceso de obtención de hollejo deshidratado, así como mediante sistemas de evaporación denominado “D’oiler”, cuya función es recuperar el aceite perdido en las descargas de las centrifugas del proceso de obtención de aceite exprimido en frío, en forma destilada pero como d-limoneno. La purificación se puede realizar mediante cromatografía en columna o por una destilación fraccionada.

El d-limoneno es utilizado principalmente en la industria química y para formulación de solventes industriales. Algunos de los usos y aplicaciones que puede tener es para la

limpieza de drenajes y alcantarillado, control y eliminación de grasas, control de olores, desengrasante de líneas de producción, limpieza de equipos de asfalto, eliminación de aceite en carreteras y pistas, lavado de unidades recolectoras de residuos urbanos, lavado de máquinas automotrices, ferrocarriles, avionetas, etc.

- Obtención de pectina.

La fuente de obtención de pectina se restringe principalmente a la cáscara de los frutos cítricos, los cuales contienen aproximadamente un 25% de sustancias pécticas. La pectina es un coloide que tiene la propiedad de absorber una gran cantidad de agua. Pertenece al grupo de los polisacáridos y se encuentra en la mayoría de los vegetales, especialmente en frutas como naranja, toronja y limón.

El procedimiento de obtención consiste en una hidrólisis, separación y recuperación de las pectinas presentes en los residuos, básicamente en el hollejo deshidratado. En primer lugar, se hidroliza la protopectina en medio ácido diluido, en caliente, extrayendo así, no solo la pectina, sino también, otros productos tales como polisacáridos neutros y gomas. A continuación, las materias insolubles se separan por prensado y filtración. El extracto péctico transparente se precipita en alcohol. Luego se purifica el coagulo fibroso obtenido por lavados sucesivos con solución hidroalcohólica. La pectina fibrosa se prensa, se seca bajo vacío, se muele y luego se criba. El grado de esterificación final, depende de la temperatura, del pH y de la duración del tratamiento ácido. Se puede obtener por lo tanto, pectinas fuertemente metiladas o pectinas débilmente metiladas. Las pectinas débilmente metiladas y las modificadas químicamente (pectinas amidadas) se pueden obtener igualmente por un tratamiento amoniacoal que conduce a una desesterificación y a una amidación en la función ácida. Estas pectinas amidadas se emplean en la industria alimentaria, si su grado de amidación es inferior al 25%.

Las pectinas juegan un papel fundamental como aditivo y fuente de fibra dietética para la industria alimenticia. Los geles de pectina son importantes para crear o modificar la textura de compotas, jaleas, confites y productos lácteos bajos en grasa. Es también utilizada como ingrediente en preparaciones farmacéuticas como antidiarreicos, desintoxicantes, entre otros. Además, reduce la intolerancia a la glucosa en diabéticos e

incluso bajan el nivel del colesterol sanguíneo y de la fracción lipoprotéica de baja densidad.

- Recuperación de aromas.

El aroma es una fase rica en aldehídos y alcohol. El proceso de recuperación de estos compuestos implica dos etapas básicas: la separación de los aromas del zumo y una posterior concentración de la corriente acuosa que contiene los aromas diluidos. Debido a que la evaporación es el método más habitual para concentrar zumos, éste es el método más empleado para separar los aromas. Mientras que la recuperación de los aromas se desarrolla fundamentalmente mediante técnicas de rectificación en columna de los vapores desprendidos durante las primeras fases de la evaporación. La corriente acuosa diluida de aromas que resulta de la etapa de evaporación es concentrada mediante una columna de destilación de platos.

La esencia aromática concentrada obtenida se añade posteriormente al zumo, restituyéndole toda su fragancia original, mejorando y potenciando la calidad de los zumos industrializados. Además, este producto encuentra una amplia aplicación en otros sectores de la industria alimenticia y farmacéutica.

- Bases para formulación de bebidas y otros productos.

Si se tratan residuos cítricos por molido, tratamiento térmico y enzimático, seguido de separación de sustancias sólidas no solubles y concentración final, puede obtenerse un concentrado de buen color, de turbidez estable y buen aroma, ideal para la producción de bebidas refrescantes. Este concentrado turbio estable con una concentración de alrededor de 40 °Brix, después de una conveniente dilución, carbonatación o no, adición de azúcar, ácido, etc., produce una excelente bebida refrescante y un producto base para formulación de bebidas lácteas, líquidos de coberturas, entre otros.

Anexo II.

Metodología para la implementación de la PML en el sector agroindustrial

II1. Información general	AII-1
II2. Recolección de datos para el análisis del desempeño de la empresa	AII-1
II3. Generación de opciones de PML	AII-4
II4. Definición y/o rediseño de la política ambiental existente en la empresa de acuerdo con lo establecido en la ISO 14000	AII-7
II5. Definición de objetivos y metas de opciones de PML	AII-7
II6. Evaluación económica, ambiental y social de las opciones identificadas	AII-8
II7. Plan de acción	AII-9
II8. Revisión y control de los resultados alcanzados	AII-10
II9. Conclusiones y recomendaciones	AII-10
II10. Apéndice	AII-11
II11. Tablas y gráficas auxiliares para estimar potencial de ahorro de portadores energéticos y agua.	AII-11

ANEXO II. Metodología para la implementación de la PML en el sector agroindustrial.

III. Información general.

- Fecha de comienzo de la evaluación.
- Nombre de la empresa industrial.
- Dirección/teléfono/Fax/E-mail.
- Nombre del director o representante legal de la empresa.
- Misión/visión establecida por la empresa.
- Descripción y análisis el organigrama de la empresa para definir medidas organizacionales de gestión empresarial. Se recomienda prestar atención a que el flujo de la información sea lo más horizontal posible para evitar errores de comunicación con los trabajadores.
- Reflejar el número de trabajadores por áreas para analizar la productividad, eficiencia y si la plantilla está correctamente diseñada.
- Composición de la plantilla en técnicos, administrativos, dirigentes y obreros para conocer la funcionabilidad del sistema de gestión. Se sugiere presentar en gráfico de pastel en %.
- Nombre de los integrantes del equipo de PML y sus responsabilidades. Este grupo será el responsable de la generación y evaluación integral de las opciones de mejoras generadas. Se sugiere que entre sus integrantes este el director general para garantizar su compromiso en la implementación de las medidas al tener definido los objetivos y alcance. También se sugiere la participación de especialistas del departamento Energético y Medio Ambiente, Calidad, Técnico y de Desarrollo, Económico, Mantenimiento, Recursos Humanos y la presencia de expertos externos de PML que contribuirán a la aplicación correcta de la estrategia en la empresa. El equipo debe ser congruente con el tamaño de la empresa.

II2. Recolección de datos para el análisis del desempeño de la empresa.

Para conocer **la línea base de la evaluación de PML o diagnóstico inicial** es necesario la recopilación y el análisis de los siguientes aspectos:

- **Producción de la empresa en tres años consecutivos.** Solicitar en el departamento de Economía la producción de tres años anteriores al comienzo de la evaluación de Producción Más Limpia. Se recomienda representar en forma de gráfico de barra.
- **Ingresos anuales:** Solicitar los ingresos de tres años anteriores al comienzo de la evaluación de Producción Más Limpia. Se recomienda representar en forma de gráfico de barra.
- **Eficiencia industrial:** Se puede determinar por producciones y expresar a través del indicador [materia prima/producto terminado]. También se puede reflejar el desarrollo de nuevos productos y la tendencia de desarrollo de la empresa entre otros aspectos de interés de tipo económico y tecnológico.
- **Aprovechamiento de la infraestructura industrial instalada:** Presentar el dato en porcentajes. Enumerar y realizar un análisis de las causas en caso de que no se obtengan aprovechamientos superiores a un 85%.
- **Horas trabajadas mensualmente.**
- **Análisis del estado de arte de la tecnología:** Realizar un diagnóstico para conocer el nivel de automatización, modernidad, mantenimientos, etc.
- **Consumo de agua en la entidad:** Antes de comenzar la evaluación y si se disponen de los registros de control de proceso calcular el indicador [consumo de agua/producción terminada] durante uno o dos años consecutivos anteriores. Analizar la tendencia del comportamiento de este indicador y compararlo con los indicadores internacionales o nacionales de empresas con producciones similares. Definir causas si es posible.
- **Consumo de energía eléctrica:** Antes de comenzar la evaluación y si se disponen de los registros de control de proceso calcular el indicador [consumo de energía eléctrica/producción terminada] durante uno o dos años consecutivos anteriores. Analizar la tendencia del comportamiento de este indicador y compararlo con los indicadores internacionales o nacionales de empresas con producciones similares. Definir causas si es posible.
- **Consumo de portadores energéticos:** Antes de comenzar la evaluación y si se disponen de los registros de control de proceso calcular el indicador [consumo de portadores energéticos (electricidad, diesel, fuel oil, gasolina)/producción terminada]

durante tres años consecutivos. Analizar la tendencia del comportamiento de este indicador y compararlo con los indicadores internacionales o nacionales de empresas con producciones similares. Definir causas si es posible.

Para conocer el desempeño empresarial durante el período de evaluación de PML es necesario llevar el registro de los consumos diarios (Tabla II.1) y se sugiere que el responsable sea el departamento de Producción.

Tabla II.1. Modelo de registro de consumos diarios.

Fecha	Materia prima procesada (t)	Producción terminada (t)	Consumo agua (m ³)	Consumo fuel oil (L)	Consumo diesel (L)	Consumo gasolina (L)	Electricidad (kWh)

Mediante este registro (Tabla II.1) se puede determinar durante la evaluación de PML los indicadores de consumo:

- Matera prima/producto terminado o materia prima.
 - Consumo de agua/producción terminada o materia prima.
 - Consumo de energía eléctrica/producción terminada o materia prima.
 - Consumo de portadores energéticos (electricidad, diesel, fuel oil, gasolina, etc.)/ producción terminada o materia prima.
- **Comportamiento de la fuerza laboral:** En el departamento de Recursos Humanos recopilar la información sobre como se ha comportado la permanencia y éxodo del personal durante uno o dos años consecutivos anteriores. Analizar causas de este comportamiento. También debe evaluarse programa de capacitación y su cumplimiento. Número de accidentes de trabajo, ingresos personales, etc.
 - **Impactos ambientales:** Reflejar los impactos positivos y negativos de la empresa en la comunidad que lo circunda. Analizar la variedad de subproductos que se pueden producir a partir de las corrientes que se desechan. Conocer estado de los sistemas de tratamiento de aguas residuales y gestión de residuos. Comparar sus parámetros con las normas vigentes de vertido de aguas residuales, regulaciones ambientales y sanitarias. Se recomienda hacer análisis de la demanda química de oxígeno, pH y

volumen de efluentes que se generan, como máximo en tres momentos al año, y en caso de variaciones en la industria y no necesariamente en laboratorios acreditados.

Debe realizarse el registro de todas las observaciones al respecto y causas de las variaciones encontradas. Para hacer el análisis se pueden hacer gráficos de la producción mensualmente. La identificación de causas que originan problemas en las empresas tanto de tipo organizativas como productivas puede ser el punto de partida para la generación de opciones de PML. Para un análisis cualitativo de la gestión de la empresa se recomienda emplear el programa ECOINSPECTOR 2.1 que permite enfocar las evaluaciones por procesos e identificar las potencialidades de mejora económica, ambiental y social.

II3. Generación de opciones de PML.

Para la generación de opciones de PML se recomienda solicitar un seminario de capacitación del equipo de trabajo, directivos, técnicos y obreros que la dirección general estime pertinente para adiestrarlo en la estrategia, herramientas y metodología de trabajo de la aplicación de la estrategia de Producción Más Limpia.

Se recomienda utilizar las siguientes herramientas de trabajo:

- **Estrategia de Producción Más Limpia:** Para generar opciones de mejoras se recomienda agotar las posibilidades para minimizar las corrientes y emisiones en la fuente a partir una modificación en el producto o en el proceso aplicando *buenas prácticas de producción* y la selección de nuevos materiales o la introducción de nuevas tecnologías. Como segunda opción se enfoca el análisis hacia el *reciclado o reuso interno* de las corrientes en el proceso tratando de no depender de terceros para el manejo de desechos o enviar lo mínimo a la planta de tratamiento de aguas residuales.
- **Diagrama de flujo:** Debe ser sencillo y representar la industria como un todo, o por procesos de producción individualizados, por equipos o por insumos. Se recomienda marcar en cuadrados los procesos fundamentales, uno a continuación de otro. Se recomienda identificar con colores diferentes las corrientes de flujo biodegradables, no biodegradables y energía. Identificar en cada proceso las entradas de materia

prima, materiales auxiliares, agua, energía, vapor, etc. y a las salidas de cada proceso los productos, subproductos, residuos, aguas residuales y emisiones a la atmósfera. Pueden incorporarse todos los datos de interés como cantidad, volumen, etc. que se considere necesario para el trabajo.

- **Balance de flujo de material, agua y energía:** El análisis de flujo de material se elabora a partir del diagrama de flujo del proceso. Se recomienda utilizar tablas de entradas y salidas. En la columna de entrada se registran los volúmenes o peso de todas las corrientes que se encuentran a la izquierda del diagrama de flujo. El total debe coincidir con la cantidad que demanda la empresa. A la salida debe aparecer lo que se encuentra a la derecha del diagrama de flujo.

Estos datos pueden ser medidos, calculados o estimados. Se pueden utilizar para conocer demandas de las diferentes operaciones, tablas para estimar pérdidas, utilizar métodos como el cálculo de flujo por unidad de tiempo, etc. Las pérdidas se pueden estimar en el proceso productivo. Por ejemplo, para el recurso agua en caso de no disponer de metro contador puede estimarse la entrada de agua calculando cuantas veces al día se llena el tanque central o cisterna de agua, caudal de la bomba de agua por el tiempo y las veces que se conecta, volumen de la cisterna y cuantas veces se llena. Este mismo análisis se realiza para identificar las pérdidas de los portadores energéticos y la materia prima. Se recomienda utilizar tablas como la que se muestra a continuación.

Tabla II.2. Balance de flujo de agua. Ejemplo ilustrativo.

Proceso: Producción de jugo cítrico.					
Entrada		Fuente:	Salida		Fuente:
TOTAL	521197 m³/año	Medido	TOTAL	521197 m³/año	
Uso general	130299 m ³ /año	Calculado	Efluente industriales	416957 m ³ /año	Medido
Lavado	26059 m ³ /año	Calculado	Pérdidas		
Limpieza	78179 m ³ /año	Calculado	Evaporador	22644 m ³ /año	Calculado
Producción	208478 m ³ /año	Calculado	Otras pérdidas	81595 m ³ /año	Calculado
Enfriamiento	26059 m ³ /año	Calculado			
Agua suavizada	52119 m ³ /año	Calculado			

Las pérdidas en este caso se calculan por la siguiente expresión:

Pérdidas = Total de agua a la entrada – (Efluente industrial + agua generada por el evaporador).

- **Técnicas de PML para la generación de opciones.** Para reducir pérdidas y lograr un consumo racional y eficiente de los recursos se deben identificar opciones de mejora de:

- Buenas Prácticas de Producción.
- Control del proceso.
- Sustitución de entrada o cambio de productos.
- Modificación del equipamiento.
- Cambios tecnológicos.
- Recuperación in situ y reutilización de corrientes.
- Recuperación de subproductos.
- Modificación del producto.
- Eficiencia energética (sistemas eléctricos, calentamiento, aislamiento, generación de vapor, iluminación, transporte, enfriamiento).
- Manejo de agua y agua residuales.

Se recomienda utilizar tablas similares a la Tabla II.3 para ir generando opciones de mejoras y tener en cuenta la opinión de los trabajadores del área.

Tabla II.3. Generación de opciones de PML.

Área evaluada o proceso (coincidir con los pasos del diagrama de flujo)				
Nº	Descripción de la opción de PML (Medidas de mejoras antes los problemas encontrados)	Prioridad Económica	Prioridad Ambiental	Prioridad Social
1.				

Prioridad económica (PE): se valora si la medida responde a un aumento de ingresos, mejor eficiencia de producción, nuevos productos elaborados, reducción de coste de producción, etc.

Prioridad ambiental (PA): se valora si la medida reduce la concentración o volumen de los efluentes industriales.

Prioridad social (PS): se valora si la medida elimina riesgos laborales, mejora condiciones en los puestos laborales, si induce a un aumento de los ingresos personales, si motiva el desarrollo de innovaciones, etc.

II4. Definición y/o rediseño de la política ambiental existente en la empresa de acuerdo con lo establecido en la ISO 14000.

La política se diseña para identificar los lineamientos en que debe enfocarse el desempeño de la actividad medioambiental de la empresa. Además, permite preparar a la empresa para la introducción de un Sistema de Gestión Ambiental (SGA) acorde con la ISO 14001. La política ambiental debe redactarse con sentido de pertenencia, un lenguaje claro para que pueda ser entendida por todos los trabajadores, estar en un lugar visible, estar firmada por el director de la entidad y debe ser cambiada a medida que se cumplan algunos de los principios e incluir otros, lo que garantiza la mejora continua de la entidad empresarial. Debe incluir aspectos tales como:

- Ambientales.
- Económicos.
- Tecnológicos.
- Comprometimiento para el mejoramiento continuo.
- Uso racional y eficiente de los recursos.
- Capacitación.
- Planes de salud y seguridad.
- Cumplimiento legal.
- Comunicación, etc.

II5. Definición de objetivos y metas.

A partir de los principios que se enuncian en la Política Ambiental, la cual se formula a partir de los aspectos que la empresa requiere mejorar, se plantean los objetivos que se pretenden lograr, las acciones para cumplirlos y las metas que se esperan alcanzar. Los

objetivos deben ser claros y concretos. Las metas deben ser medibles y alcanzables, y las acciones prácticas e ilimitadas. Se sugiere utilizar la tabla que se presenta a continuación para una mejor organización.

Tabla II.4. Objetivos, metas y acciones. Ejemplo ilustrativo.

Principio de la Política Ambiental: cumplir con la normativa vigente en materia de protección del medio ambiente.		
Objetivo	Meta	Acción
Objetivo 1 Cumplimiento de la legislación y regulaciones vigentes.	Meta 1 Cumplir el 100% de las normas y regulaciones vigentes.	Acción 1 Tener actualizadas las normas, regulaciones y decretos vigentes.
		Acción 2 Revisar periódicamente su cumplimiento y dar solución a las no conformidades.

II.6. Evaluación económica, ambiental y social de las opciones identificadas.

Cada opción identificada en la Tabla II.3, debe ser evaluada económica, ambiental y socialmente. Para esto se debe hacer un análisis de la situación del problema que da origen y recomendar medidas de mejoras y cambios que podrían realizarse para contrarrestarlos.

Para el cálculo de los ahorros de los recursos se puede utilizar el manual de PML para el sector industrial citrícola. En la metodología se adjunta la guía para calcular el potencial de ahorro de los recursos energéticos, hídricos y naturales por concepto de recirculación de agua, pérdidas de agua, instalación de nuevas tecnologías, aislamiento para tuberías, eliminar fugas de vapor, cambio de trampas de vapor, recuperación de aguas en el proceso, entre otras. Además están incluidos gráficos y tablas para el cálculo de pérdidas de agua, vapor, aire comprimido y estimar las emisiones al ambiente.

Para el análisis de viabilidad financiera se determina la perspectiva de la recuperación de la inversión de acuerdo a los ahorros estimados y la inversión (período simple de recuperación de la inversión).

Para la evaluación ambiental de las opciones se sugiere emplear los indicadores aportados por la Agencia de protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (USEPA) y la Organización del Banco Mundial (WBO) para conocer el equivalente a emisiones a la atmósfera y equivalente poblacional de consumo de agua, los cuales también se adjunta en esta metodología.

Para la evaluación de los impactos sociales se recomienda realizar una recopilación de los premios, certificaciones de calidad mantenidas y reconocimientos en cada empresa, reducción de accidentes laborales, aumento de los ingresos personales durante los años de evaluación así como el número de especialistas capacitados en el tema de PML y las innovaciones realizadas.

II.7. Plan de acción.

El plan de acción (Tabla II.5) está en correspondencia con las opciones identificadas en la Tabla II.3, identificando los responsables, fecha de cumplimiento y el presupuesto necesario. Se recomienda priorizar las acciones que no requieran inversiones como medidas de buenas prácticas y continuar con aquellas donde la inversión se recupere rápidamente. Debe ser revisado periódicamente por el consejo de dirección de la empresa.

Tabla II.5. Plan de acción. Ejemplo ilustrativo.

Acciones	Recursos necesarios	PSR	Responsable	Fecha
Aislamiento de tubería que conducen vapor	Material de aislamiento 25 USD/m ² . Coste de la inversión: 5000 USD	10 meses	Jefe de mantenimiento	Permanente

En el plan de acción deben incluirse todas las opciones de mejoras, incluso aquellas que requieran un estudio de factibilidad económica más profundo por las inversiones que requiere. Este plan de acción puede ser modificado en dependencia de su cumplimiento o la identificación de nuevas opciones de mejoras aprobadas por el equipo de PML de la empresa.

II8. Revisión y control de los resultados alcanzados.

La revisión periódica del plan de acción y la implementación de las opciones de PML permite reducir los problemas de la empresa y prepararla para un cambio cualitativamente superior. Mensualmente debe calcularse el promedio de los consumos identificados en la Tabla II.1 y los indicadores de eficiencia.

Indicadores de éxitos de la implementación de la PML:

- Aumento de los ingresos.
- Reducción del consumo de agua por materia prima o producto terminado.
- Reducción del consumo de energía eléctrica por materia prima o producto terminado.
- Reducción del consumo de portadores energéticos por materia prima o producto terminado.
- Reducción del volumen de aguas residuales por producción terminada.
- Reducción de la carga contaminante generada por los efluentes industriales.
- Reducción de las emisiones a la atmósfera.
- Cumplimiento de los parámetros de vertido establecidos en la normativa vigente.
- Personal capacitado en la etapa de evaluación.
- Reducción del número de actividades en el banco de problemas.
- Reducción de accidentes laborales.
- Premios, reconocimientos o certificaciones obtenidas y/o mantenidas.

II9. Conclusiones y recomendaciones.

La información debe ser referida en un informe anual. Los trabajadores deben ser informados de los avances o deficiencias de la estrategia, para motivarlos a incorporarse y contribuir con el programa de PML llevado a cabo en su empresa. Deben evaluarse los métodos y técnicas que han sido exitosas, las que han supuesto un cierto éxito, las que han fracasado y prestar atención a las actividades individuales que han reportado beneficios. Se recomienda reconocer moral o materialmente a todo aquel trabajador que con su aporte haya contribuido a mejorar el ambiente laboral.

II10. Apéndice.

En las memorias de la evaluación deben incluirse todos los resultados de los análisis de datos, consideraciones importantes, fuentes utilizadas, metodología de los cálculos de las opciones de PML identificadas, gráficas y tablas, innovaciones realizadas, el informe anual de PML y fotos de antes y después de la implementación de la opción de PML.

II11. Tablas y gráficas auxiliares para estimar potencial de ahorro de portadores energéticos y agua.

Tabla II.6. Factores de emisión de gases contaminantes.

Impactos ambientales	Contaminantes	Factor de emisión (g/kWh)	Factor de emisión (g/L)
Lluvias ácidas	NO _x	3.41	8
Gases dañinos	CO	0.23	0.6
Efecto invernadero	CO ₂	799	2986
Hidrocarburos	HC	0.083	0.12
Lluvias ácidas	SO ₂	0.0984	0.399

Tabla II.7. Estimación de pérdidas de agua.

Fuente potencial de las pérdidas	Pérdida (L/h)	Pérdida anual (m³)
Goteo de un codo (1 gota/s)	0.5	4.7
Válvula abierta (12.5 mm)	420–480	3680–7360
Manguera abierta (25 mm)	1800–4000	15770–34690
Tubería rota (50 mm)	4200	367920

Nota: Cálculo basado en un flujo constante en un año (i.e., 24 h/día por 365 días)

Tabla II.8. Estimación de pérdida de agua por fugas en líneas de conducción (presión en la línea 0.1 kPa).

Diámetro (mm)	Pérdida de agua estimada	
	(L/min)	(L/h)
0.5	0.33	20
1.0	0.97	58
2.0	3.16	190
2.5	5.09	305
3.0	8.75	525
3.5	11.3	680
4.0	14.8	890
4.5	16.2	1100
5.0	22.3	1340
5.5	26.0	1560
6.0	30.0	1800
6.5	34.9	2100
7.0	39.3	2368

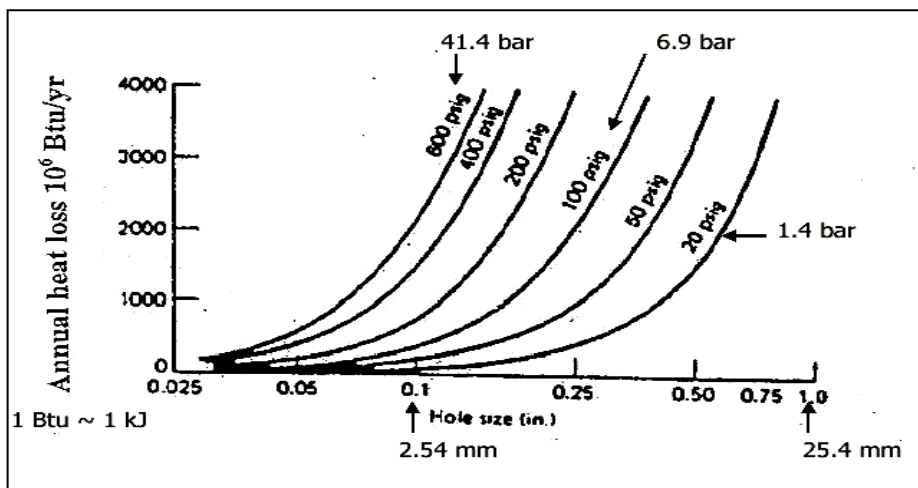


Figura II.1. Gráfico para determinar pérdidas de vapor a diferentes presiones manométricas y diámetros del orificio de fuga.

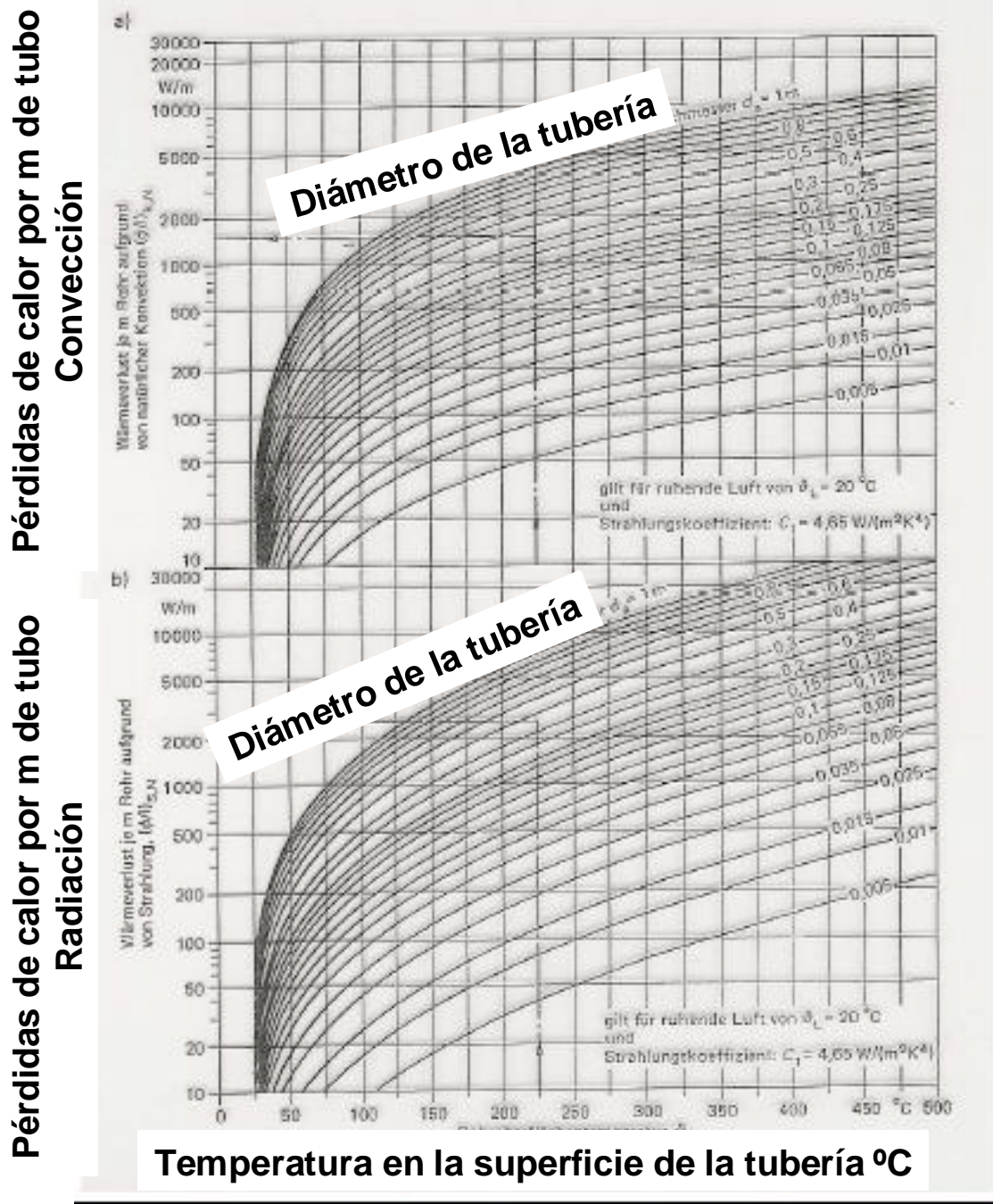


Figura II.2. Pérdidas de calor por convección y radiación de tuberías no aisladas.

Anexo III.

Metodología analítica	
III1. pH	AIII-1
III2. Conductividad	AIII-2
III3. Turbidez	AIII-2
III4. Color	AIII-2
III5. Carbono orgánico disuelto	AIII-3
III6. Demanda química de oxígeno	AIII-4
III7. Demanda bioquímica de oxígeno	AIII-5
III8. Oxígeno disuelto	AIII-6
III9. Peróxido de hidrógeno	AIII-6
III10. Test Ozono	AIII-8
III11. Concentración de hierro disuelto (Fe^{2+} , Fe^{3+} y Fe_{total})	AIII-8
III12. Concentración de hierro total disuelto	AIII-9
III13. Sólidos suspendidos totales y sólidos suspendidos volátiles	AIII-10
III14. Acidez titulable	AIII-11
III15. Acidez volátil	AIII-12
III16. Fósforo total	AIII-12
III17. Nitrógeno amoniacal	AIII-13
III18. Nitrógeno total	AIII-14
III19. Aceites recuperables	AIII-15
III20. Sedimentabilidad de fangos	AIII-16

ANEXO III. Metodología analítica.

En este anexo se describen las técnicas analíticas empleadas en el procedimiento experimental de este trabajo de investigación. El conjunto de técnicas analíticas incluye:

- La medida de parámetros globales como el pH, la conductividad, el color y turbidez.
- La cuantificación del contenido en materia orgánica mediante el análisis de parámetros como la demanda química de oxígeno (DQO), la demanda biológica de oxígeno (DBO₅) o el carbono orgánico disuelto (COD).
- Métodos específicos para la determinación de la concentración de nitrógeno amoniacal, fósforo, peróxido de hidrógeno, hierro (Fe²⁺, Fe³⁺ y Fe_{total}), ozono residual, sólidos totales en suspensión, acidez, aceites esenciales (expresados como aceites recuperables) y características de sedimentación de fangos a partir de parámetros como el índice volumétrico de lodos, V30 y la razón de sedimentabilidad.

III.1. pH.

El principio básico de la medida electrométrica del pH se fundamenta en el registro potenciométrico de la actividad de los iones hidrógeno usando electrodo de vidrio y un electrodo de referencia, o un electrodo combinado. La fuerza electromotriz producida por el sistema electroquímico varía linealmente con el pH del medio. Se debe tener en cuenta la temperatura de la muestra ya que esta fuerza electromotriz afecta al valor del pH.

Para la determinación de pH de las muestras se utiliza un pH-metro marca CRISON, modelo GLP 21. Antes de la realización de la medida, el aparato debe ser calibrado con disoluciones tampón de pH 7.00 y 4.01. Los reactivos utilizados son disoluciones estándar de pH suministrados por la marca CRISON. La temperatura se mide con la sonda de temperatura de este mismo instrumento. El método utilizado es el 4500-H⁺ B del “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (Eaton et al., 2005).

III.2. Conductividad.

La medida se basa en el principio del puente de Wheatstone, utilizándose un equipo diseñado a tal efecto, el conductímetro. Es la expresión numérica de la capacidad de una solución acuosa para conducir la corriente eléctrica. Esta habilidad depende directamente de la concentración, movilidad y valencia de los iones presentes. Indica la concentración total de iones en el agua. Se debe tener en cuenta la temperatura de la muestra ya que la conductividad está estrechamente relacionada con la temperatura.

La determinación se realiza utilizando un conductímetro CRISON modelo Basic 30 (Rango 0.01–19,999 $\mu\text{S}/\text{cm}$, error $\leq 0.02 \mu\text{S}/\text{cm}$) provisto de una célula de dos electrodos (constante de la célula 1cm^{-1}) y de acuerdo a la norma UNE-EN 27888:1994 (AENOR, 1994). Previamente a la medida de la conductividad, el conductímetro se calibra utilizando disolución tampón de 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

III.3. 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 (error $\leq 0.2 \text{NTU}$), de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 7027:1999 (AENOR, 2001). 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 (agua desionizada), previa calibración del equipo. Los resultados se expresan en unidades nefelométricas de turbidez (NTU).

III.4. Color.

Se pueden efectuar dos medidas de color en el agua: real y aparente. El color real del agua es el que presenta cuando se ha eliminado la turbidez (filtrando o centrifugando), siendo principalmente causado por materiales húmicos coloidales. Por el contrario, el color aparente se determina directamente en la muestra original (sin filtración ni centrifugación). La intensidad del color de una muestra de agua se caracteriza por su

grado de absorción de la luz a longitud de onda dada y cuantificada por la medición del coeficiente de absorción con la ayuda de un espectrofotómetro o fotómetro. Dado que muchas de las sustancias coloreadas se degradan con el tiempo, la determinación del color se debe realizar en las veinticuatro horas posteriores a la toma de muestra, conservándose las mismas refrigeradas (2–5 °C) y en la oscuridad.

La determinación del color se lleva a cabo mediante un fotómetro multiparámetro de sobremesa, marca Hanna Instruments, modelo HI 83099. El método empleado es una adaptación del método Colorimétrico de Platino-Cobalto 2120 C (Eaton et al., 2005). Para su medición se utiliza una lámpara de tungsteno con filtro de interferencia de banda estrecha a 420 nm, rango de medición del equipo 0–500 CPU (Unidades Platino Cobalto). Se parte de realizar un ajuste a cero con un blanco, colocando en el porta-cubetas una muestra con agua desionizada. Para determinar el color real, la muestra de agua residual es filtrada a través de filtro de membrana de Acetato de celulosa (CA) con tamaño de poro de 0,45 μm (Minisart[®]).

III.5. Carbono orgánico disuelto.

La determinación del carbono orgánico disuelto se basa en el método estándar 5310 B (Eaton et al., 2005). En la determinación se utiliza un analizador de carbono orgánico total Shimadzu modelo TOC-V_{CSH/CSN} (Rango CT 0–25000 mg/L; rango CIT 0–30000 mg/L; error 5– 0%), equipado con un muestreador modelo ASI-V. Este analizador mide el carbono total (CT) y el carbono inorgánico total (CIT) en agua, la diferencia entre ambas medidas proporciona el carbono orgánico disuelto (COD), previa filtración de la muestra a analizar por un filtro de diámetro de poro de 0.45 μm para eliminar la materia en suspensión.

El análisis de CT se lleva a cabo mediante la combustión de las muestras en un tubo relleno de un catalizador de platino soportado sobre bolas de alúmina, a una temperatura de 680 °C. El CT presente en la muestra se oxida dando lugar a CO₂ que es arrastrado por aire de alta pureza (flujo de 150 mL/min), enfriado y secado mediante un deshumidificador. A continuación, el CO₂ es analizado mediante un detector de infrarrojos no dispersivo (NDIR), generando un pico cuya área es proporcional a la cantidad de carbono presente en la muestra y es integrada por un procesador de datos.

En la medida de CIT, la muestra se introduce en un recipiente de reacción en el que se burbujea aire en presencia de ácido fosfórico (25 % (p/v)). La descomposición de los carbonatos y bicarbonatos (CIT) presentes en la muestra genera CO_2 , que es arrastrado por el aire de alta pureza y procesado en el NDIR, de la misma forma que el CT.

La relación lineal existente entre el área calculada por el procesador de datos y la concentración correspondiente de CT y CIT permite una cuantificación basada en rectas de calibración internas. Estas rectas se elaboran utilizando disoluciones estándar preparadas en agua ultra pura (sistema Milli-Q), de hidrogeno ftalato de potasio para el CT (conteniendo unas gotas de ácido sulfúrico para evitar contaminación atmosférica de CO_2) y una disolución de carbonatos en la que la mitad de carbonos procede de carbonato sódico y la otra mitad de bicarbonato sódico para el CIT. Las rectas de calibrado utilizadas en los ensayos corresponden a un rango de 0–800 y 0–1000 mg/L para CT, y 0–10 y 0–50 mg/L para CIT.

III.6. Demanda química de oxígeno.

La demanda química de oxígeno determina la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica en una muestra de agua residual (mgO_2/L), bajo condiciones específicas de agente oxidante, temperatura y tiempo. Las sustancias oxidables presentes en la muestra se oxidan en solución fuertemente ácida con un exceso conocido de dicromato de potasio en presencia de sulfato de plata que actúa como agente catalizador. Después de dos horas de digestión a $148\text{ }^\circ\text{C}$, la concentración de iones Cr^{3+} de color verde generados a partir del dicromato, son posteriormente determinados por espectrofotometría.

En este ensayo se emplea un fotómetro multiparámetro marca Hanna Instruments, modelo HI 83099 que emplea como fuente de luz una lámpara de tungsteno con filtro de interferencia de banda estrecha de 610 nm. El método de HANNA instruments[®] está basado en el “método colorimétrico de reflujo cerrado” y es una adaptación del método 410.4 "Methods and guidance for Analysis of Water" (EPA, 1993). El método requiere la corrección de la medición a través del empleo de un blanco.

Es importante tener en cuenta que la presencia de pequeñas cantidades de H_2O_2 en las muestras altera la medida de la DQO, puesto que el peróxido de hidrógeno es una sustancia oxidante que puede reaccionar con las sustancias orgánicas presentes en la muestra. Para evitar este efecto y garantizar la buena calidad de los análisis de DQO, se realiza la determinación y eliminación de la concentración de H_2O_2 residual en su caso, mediante la adición de pequeñas dosis de hidrógeno sulfito de sodio, disolución NaHSO_3 40%.

III.7. Demanda bioquímica de oxígeno.

La demanda bioquímica de oxígeno está relacionada con la cantidad de materia orgánica susceptible de ser consumida u oxidada por medios biológicos que contiene una muestra líquida, disuelta o en suspensión. Se utiliza para medir el grado de contaminación, normalmente se mide transcurridos cinco días de reacción (DBO_5).

La determinación de la DBO_5 se lleva a cabo siguiendo el método estándar 5210 B (Eaton et al., 2005) utilizando un equipo de Velp[®] Scientifica, el cual consta de una serie de sensores de DBO_5 y una incubadora termostataada. La incubación, de 5 días, se realiza a 20 °C y en ausencia de luz para evitar la producción de oxígeno por parte de microorganismos fotosintéticos. Se añaden micronutrientes para permitir el crecimiento microbiano y N-aliltiurea (0.05 %, 50 mg/100 mL de agua) para evitar el consumo de oxígeno por nitrificación. El volumen de muestra empleado es determinado según el rango estimado de DBO_5 de las muestras (Tabla III.1). Los ensayos se realizan por triplicado para comprobar la reproducibilidad del método.

Tabla III.1. Volumen total de muestra en función del rango de medida de DBO_5 esperada.

Escala (mgO_2/L)	Volumen de muestra (mL)
A: 0–1000	100
B: 0–600	150
C: 0–250	250
D: 0–90	400

Los sistemas empleados para llevar a cabo este análisis son biómetros de Velp® Scientifica, dotados de tapones con dispositivos de lectura de la presión parcial. El transductor de presión interno, controlado por un microprocesador, traduce el valor de presión directamente a valores de DBO, que quedan memorizados automáticamente cada 24 h. La captación del CO₂ gaseoso producido se efectúa por reacción con NaOH (Ecuación III.1), que se dispone al comienzo del ensayo en el interior de una cápsula de goma formando parte del tapón de cada frasco. En la Figura III.1, se muestra una fotografía de los biómetros empleados para la determinación de la DBO₅, colocados sobre un sistema de agitación también de Velp® Scientifica.



Figura III.1. Biómetros Velp® Scientifica para la determinación de la DBO₅ dispuestos sobre sistema de agitación.

III.8. Oxígeno disuelto.

La determinación del oxígeno disuelto (OD) se lleva a cabo mediante medidor de oxígeno disuelto Hanna HI 9146N (rango 0.00–45.00 mg/L; resolución 0.01 mg/L) según el método estándar 4500-O G. (Eaton et al., 2005).

III.9. Peróxido de hidrógeno.

Conocer el consumo de peróxido de hidrógeno a lo largo del proceso de oxidación es fundamental para la evaluación de la eficiencia de dicha oxidación química. Además, la

determinación de la concentración de oxidante residual presente en la muestra tratada resulta de gran importancia por la influencia que tiene este en otros métodos de análisis. En este trabajo se han utilizado dos métodos para determinar la concentración de peróxido de hidrógeno en disolución.

a) Análisis semicuantitativo.

La metodología empleada para llevar a cabo la medida semicuantitativa de la concentración de H_2O_2 se basa en la norma DIN 38409 H15 fundamentado en la formación de un complejo amarillo procedente de la reacción entre el oxisulfato de titanio (IV) (Riedel-de Haen, Germany) y el peróxido de hidrógeno. La determinación se lleva a cabo empleando tiras de análisis semicuantitativo indicador de peróxidos Merckoquant[®], basado en comparación colorimétrica. La peroxidasa presente en unas tiras de papel transfiere el oxígeno del peróxido a un indicador redox orgánico, formándose un producto de oxidación azul (0.5–25 mg/L y 1–100 mg/L) o pardoamarillo (100–1000 mg/L).

b) Análisis cuantitativo mediante espectrofotometría.

La metodología de análisis parte del estudio realizado por Nogueira et al. (2005) “Simple y rápida determinación espectrofotométrica del H_2O_2 en reacciones foto-Fenton usando metavanadato”.

El metavanadato reacciona con el peróxido de hidrógeno en medio ácido formando un catión de color rojo-anaranjado. La absorbancia de esta sustancia puede relacionarse con la concentración de H_2O_2 presente en la disolución mediante una reacción estequiométrica (Ecuación III.2). De manera tal que, la concentración de H_2O_2 (mol/L) se mide haciendo uso de un espectrofotómetro (HELIOS helios α) a una longitud de onda de 450 nm en cubetas de vidrio mediante la Ecuación III.3.



$$[\text{H}_2\text{O}_2] = A_{450 \text{ nm}} \frac{V_{\text{Matraz}}}{V_{\text{Muestra}} \times 283} \quad [\text{III.3}]$$

Las características principales de este método son las siguientes:

- Es un método selectivo, cuantificando sólo el peróxido de hidrógeno.
- El método no muestra ninguna interferencia significativa para el Cl^- (0.2–1.3 mmol/L), NO^- (0.3–1.0 mmol/L) y Fe^{3+} (0.2–1.2 mmol/L).
- El límite de detección (L.D.) es de 5 mg/L (0.143 mmol/L) de peróxido de hidrógeno, hecho que permite cuantificar concentraciones muy pequeñas.
- Es un método lineal entre el límite de cuantificación (L.C.) y la concentración de 204 mg/L (6.2 mmol/L) de peróxido de hidrógeno.

III10. Test Ozono.

El ozono residual que puede quedar disuelto en las muestras tras los diferentes tratamientos se lleva a cabo empleando test colorimétrico (Merck) asociado a un espectrofotómetro UV/VIS (Thermospectronic, helios α) a 600 nm de longitud de onda. En solución débilmente ácida, en el intervalo de pH 4–8, el ozono reacciona con dipropil-p-fenilendiamina (DPD) dando un colorante violeta rojizo que se determina fotométricamente.

Datos característicos del método:

- Sensibilidad: absorbancia 0.010 A corresponde a 0.02 mg O_3 /L.
- Exactitud máxima: 0.1 mg O_3 /L.

III11. Concentración de hierro disuelto (Fe^{2+} , Fe^{3+} y Fe_{total}).

Para medir la concentración de hierro disuelto se sigue la metodología basada en la norma ISO 6332: 1988. Para realizar la medida es necesario filtrar las muestras previamente a través de filtros de 0.22 μm . El ión ferroso disuelto forma un complejo de color rojo con tres moléculas de 1,10-fenantrolina. La formación de este complejo se da en un intervalo de pH entre 2–9, aunque éste es suficientemente amplio para asegurar la formación cuantitativa del complejo es necesario mantener un pH entre 3 y 3.5, con lo que la medida se lleva a cabo en una solución tampón (ácido acético/acetato). La

absorbancia del complejo Fe^{2+} con 1,10-fenantrolina medida a 510 nm es proporcional a la concentración de ión ferroso.

La presencia de otros agentes oxidantes (como el peróxido de hidrógeno) en solución interfieren en este método analítico, puesto que oxidan al ión ferroso a férrico, el cual no forma complejo con la fenantrolina. Por otro lado, existen diversos metales pesados que forman complejos también con la fenantrolina, como son Cr^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , y otros que precipitan con ella: Ag^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , MoO_4^{2-} . Además el color que pueden presentar las muestras procedentes del proceso pseudo-Fenton supone también una interferencia importante a tener en cuenta, ya que se trata de un método espectrofotométrico.

Para la medida del ión Fe^{2+} , se toman 4 mL de muestra previamente filtrada a través de un filtro de PTFE con un tamaño de poro de 0.22 μm (Millipore Millex[®] GN) y se añade 1 mL de solución 1,10-fenantrolina (1 g/L) y 1 mL de solución tampón (250 g/L de acetato amónico y 700 mL/L de ácido acético en agua destilada). Después de un minuto se mide la absorbancia a una longitud de onda de 510 nm en cubeta de un 1.0 cm de paso de luz en espectrofotómetro (HELIOS helios α). La concentración de hierro se determina por medio de las correspondientes curvas de calibración. En cuanto a la medida de hierro total, se añade a la mezcla (muestra filtrada, fenantrolina y solución tampón) una espátula de ácido ascórbico de forma que el ión férrico se reduzca a ión ferroso y se pueda medir la absorbancia del complejo Fe^{2+} -fenantrolina a 510 nm. La concentración de Fe^{3+} presente en la muestra se obtiene por diferencia entre el hierro total y el Fe^{2+} .

III.12. Concentración de hierro total disuelto.

La determinación del hierro total disuelto se lleva a cabo mediante un fotómetro multiparámetro de sobremesa, marca Hanna Instruments, modelo HI 83099. Para realizar la medida es necesario filtrar las muestras a través de filtros de 0.22 μm (Millipore Millex[®] GN). El método empleado es una adaptación del método 3500-Fe B (Eaton et al., 2005). 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 525 nm. El equipo contiene un microprocesador que permiten realizar lecturas extremadamente precisas y repetibles.

III.13. Sólidos suspendidos totales y sólidos suspendidos volátiles.

La determinación de los sólidos suspendidos totales (SST) y los sólidos suspendidos volátiles (SSV) se lleva a cabo mediante los métodos 2540 D y 2540 E del “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (Eaton et al., 2005).

Los sólidos suspendidos totales indican la cantidad de sólidos presentes en suspensión y que pueden ser separados por medios mecánicos. Estos representan el material retenido sobre un filtro estándar (Filtro Millipore® de 0.45 µm), después de la filtración de una muestra y secados a 103–105 °C en estufa de secado (P SELECTA® Digitheat 80 L 2001244) por un tiempo mínimo de 4 horas. El contenido de sólidos suspendidos totales (mg/L) se calcula según la Ecuación III.4:

$$SST = \frac{(A-B) \times 10^6}{\text{mL}_{\text{Muestra}}} \quad \text{[III.4]}$$

A: Peso del filtro + residuo (g).

B: Peso filtro (g).

Por otra parte, el residuo remanente obtenido de la ignición a 550 °C entre 15 y 20 min en Horno-mufla (P SELECTA® SELECT-HORN) de los residuos secos de la determinación de los sólidos suspendidos totales representa la fracción de los sólidos suspendidos no volátiles o fijos (SSNV), mientras que la pérdida de peso representa los sólidos volátiles. Esta determinación resulta muy útil en el control de operación de las plantas de tratamiento porque ofrece una aproximación de la concentración de materia orgánica presente en la fracción de los sólidos de las aguas residuales y los lodos activos. Los sólidos volátiles (mg/L) se calculan según las Ecuaciones III.5 y III.6.

$$SSV = \frac{(A-B) \times 10^6}{\text{mL}_{\text{Muestra}}} \quad \text{[III.5]}$$

$$SSNV = \frac{(B-C) \times 10^6}{\text{mL}_{\text{Muestra}}} \quad \text{[III.6]}$$

Donde:

A: Peso de la cápsula + residuo (g) antes de ignición.

B: Peso de la cápsula + residuo (g) después de ignición.

C: Peso de la cápsula vacía (g).

En esta investigación se ha utilizado también un método fotométrico para la medición de los sólidos suspendidos totales por las facilidades que brinda el procedimiento, empleado fundamentalmente como referencia en los ensayos propuestos anteriormente y en el control de procesos. Este método no requiere que la muestra sea filtrada y sometida a etapas de pesada y secado en estufa como establece el método gravimétrico. En este caso la medición es sencilla y directa. La metodología empleada se basa en el método estándar 2540 D (Eaton et al., 2005). Para medir este parámetro se utiliza un fotómetro multiparámetro Hach Lange DR 2800, en el rango 5–750 mg/L. Los resultados del test se expresan en mg/L de SST medidos a 810 nm.

III14. Acidez titulable.

La acidez representa el contenido de ácido orgánicos e inorgánicos libres. En jugos de frutas y bebidas preparadas a base de ellas, los ácidos predominantes son el ácido cítrico, málico, tartárico, entre otros. La acidez titulable puede expresarse en gramos de ácido cítrico anhidro por 100 gramos de muestra (% (p/p)) o bien, en gramos de ácido cítrico por litro de muestra (g/L). La acidez se determina por titulación potenciométrica a pH 8.1 u 8.3 empleando solución valorada de hidróxido de Sodio 0.1 N ó 0.5 N mediante método 942.15 B (Horwitz, 2005). En ésta técnica se ha optado por la valoración con NaOH 0.1 N y a pH 8.1. La acidez, expresada en gramos de ácido cítrico anhídrido por 100 gramos de muestra, se determina de acuerdo con la Ecuación III.7.

$$\text{Acidez \% (P/p)} = \frac{V \times N \times f \times 0.064 \times 100}{P} \quad [\text{III.7}]$$

Donde:

V: volumen de NaOH 0.1 N gastado en la titulación (mL).

N: normalidad de la solución de NaOH.

f: factor de la solución de NaOH.

0.0064: equivalente gramo del ácido cítrico anhidro.

P: peso de muestra (g).

III15. Acidez volátil.

La acidez volátil está constituida por el conjunto de ácidos de baja masa molecular relativa, fundamentalmente el ácido acético, junto con cantidades variables de los ácidos fórmico, propiónico, butírico, isovalérico y otros muchos a nivel de trazas, al estado libre o combinado. De acuerdo con esta definición están excluidos los ácidos láctico y succínico, así como el ácido carbónico y el ácido sulfuroso, con excepción del ácido fórmico.

Para la determinación de este parámetro se lleva a cabo una destilación por arrastre de vapor empleando para ello un destilador de Cash según muestra el procedimiento descrito en la norma UNE 34229:1981(AENOR, 1981), para la determinación de la acidez volátil en frutas, verduras y productos derivados. Antes del arrastre se acidifica la muestra con unos cristales de ácido tartárico, con lo cual se logra una mayor proporción de ácidos volátiles libres. La acidez volátil, expresada en gramos de ácido acético por 100 mL de muestra, se determina de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\text{g ac. acético} / 100 \text{ mL} = \frac{V_{\text{NaOH}} \times 0.6}{\text{mL}_{\text{Muestra}}} \quad [\text{III.8}]$$

Donde:

V_{NaOH} : volumen de NaOH 0.1 N gastado en la titulación (mL).

III16. Fósforo total.

La determinación del fósforo 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 Aminoácido 4500-PC (Eaton et al., 2005).

La reacción entre el fósforo y los reactivos origina una coloración azul en la muestra que puede ser medida mediante fotometría y comparada con un patrón de referencia. Para su medición se utiliza una lámpara de tungsteno con filtro de interferencia de banda

estrecha a 525 nm. Los resultados de concentración de fósforo total son expresados en mg/L. Adicionalmente, los resultados se pueden expresar en mg/L de anión fosfato (PO_4^{3-}) y pentóxido de fósforo (P_2O_5).

III17. Nitrógeno amoniacal.

Este método tiene como objetivo la determinación de nitrógeno amoniacal en una muestra de agua presente en forma de amoniaco (NH_3) y amonio (NH_4^+) mediante destilación y valoración a través del método normalizado SM 4500-NH₃ C del Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (Eaton et al, 2005). Este método es aplicable para concentraciones de nitrógeno amoniacal mayores de 5 mg/L. La muestra se tampones a pH 9.5 con solución tampón de borato para disminuir la hidrólisis de cianatos (CON^-) y compuestos orgánicos nitrogenados presentes en la muestra. La muestra tamponada es destilada en sistema de destilación mostrado en la Figura III.2 y recogida en una solución de ácido bórico. El nitrógeno amoniacal en el destilado se determina por valoración con una solución estándar de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y un indicador mixto 4,4 rojo de metilo-azul de metileno. Se utiliza como blanco agua destilada.

Cálculo y expresión de resultados (Ecuación III.9).

$$\text{mg NH}_3 - \text{N} / \text{L} = \frac{((A-B) \times 280)}{V} \quad \text{[III.9]}$$

Siendo:

A: mL consumidos de solución H_2SO_4 al valorar la muestra.

B: mL consumidos de solución H_2SO_4 al valorar blanco.

V: Alícuota empleada en la valoración (mL).

Para expresar la concentración de nitrógeno amoniacal obtenida como concentración de amoniaco se le aplica un factor de 1,216 y como concentración de amonio se le aplica un factor de 1,290.



Figura III.2. Equipo de destilación utilizado para la determinación de nitrógeno amoniacal.

En esta investigación se ha utilizado también un método fotométrico para la medición de nitrógeno amoniacal por las facilidades que brinda el procedimiento, empleado fundamentalmente como referencia en los ensayos propuestos anteriormente y en el control de procesos. La determinación se lleva a cabo mediante un fotómetro multiparámetro de sobremesa, marca Hanna Instruments, modelo HI 83099. El método empleado es una adaptación del método de Nessler del Manual of Water and Environmental Technology, ASTM D1426-92. La reacción entre el amoniaco y los reactivos origina una coloración amarilla en la muestra. Para su medición se utiliza una lámpara de tungsteno con filtro de interferencia de banda estrecha a 420 nm. Los resultados de concentración son expresados en mg/L de $\text{NH}_3\text{-N}$. Adicionalmente, los resultados se pueden expresar mediante las relaciones establecidas en mg/L de amoniaco (NH_3) y amonio (NH_4^+).

III18. Nitrógeno total.

El método utilizado sigue la norma UNE-EN 25663: 1993 (AENOR, 1993). Este procedimiento permite conocer el contenido en nitrógeno orgánico y nitrógeno amoniacal de una muestra de agua determinado después de su mineralización, no incluyéndose la concentración de nitrógeno en forma de nitritos y nitratos. El contenido en nitrógeno de la muestra se calcula utilizando una variante del método Kjeldhal,

basado en la digestión de la muestra con ácido sulfúrico concentrado y un catalizador de sulfato de cobre y selenio. Durante la digestión, el nitrógeno orgánico se transforma en iones amonio. Posteriormente, en medio fuertemente básico se destila el amoniaco, el cual es recogido sobre una solución indicadora de ácido bórico. La valoración posterior del ácido bórico con ácido clorhídrico permite conocer la cantidad de nitrógeno presente en la muestra inicial.

La cantidad de nitrógeno total medida como nitrógeno Kjeldahl (mg/L) viene dada por la siguiente ecuación:

$$\text{mg N}_{\text{Kjd}}/\text{L} = \frac{V_1 - V_2}{V_0} \times c \times 14,01 \times 1000 \quad \text{[III.10]}$$

Siendo:

V_1 : es el volumen de ácido clorhídrico gastado en la valoración (mL).

V_2 : es el volumen de ácido clorhídrico gastado en el blanco (mL).

V_0 : es el volumen de ensayo (mL).

c : concentración del ácido clorhídrico utilizado en la valoración (mol/L).

III19. Aceites recuperables.

Más del 98% de los aceites recuperables por destilación en zumos de naranja, mandarina y pomelo es d-limoneno, el cual, después de una codestilación con isopropanol, es determinado después de una acidificación por valoración con solución estándar de $\text{KBrO}_3\text{-KBr}$. La reacción implica la liberación del Br y la posterior formación del tetrabromuro de limoneno. El método utilizado es una variante del método de Scott, la determinación sigue los métodos 968.20, 939.12 y 947.13 de “Official methods of analysis of AOAC International” (Horwits, 2005).

La determinación los aceites recuperables se realiza mediante las Ecuaciones III.11–III.12, ya que 1 mol de d-limonelo reacciona con 2 moles de Br_2 o 4 moles de Br, 1 mL de titulante 0.0247 N $\text{KBrO}_3\text{-KBr}$ equivale a 0.001 mL o 0.00084 g de d-limonelo y este a su vez equivale a 0.004% del aceite en volumen para 25 mL de muestra.

$$\% \text{ aceite } (v/v) = (mL \text{ neto Titulante}) \times 0.004 \quad [\text{III.11}]$$

$$mL \text{ neto Titulante} = (mL \text{ KBrO}_3/\text{KBr muestra}) - (mL \text{ KBrO}_3/\text{KBr blanco}) \quad [\text{III.12}]$$

III20. Sedimentabilidad de fangos.

Para determinar las características de decantación de los lodos formados en los tratamientos llevados a cabo se determina el índice volumétrico de lodos (SVI), el volumen de lodo (V30) y la razón de sedimentabilidad (Rs). Estos parámetros normalmente se usan para el diseño de equipos y dispositivos de separación y concentración de sólidos, y para la evaluación del funcionamiento, principalmente de procesos de coagulación-floculación, lodos activos y otras suspensiones biológicas.

El índice volumétrico de lodos se define como el volumen en miligramos ocupado por 1 gramo de sólido en suspensión, después de sedimentar durante 30 min en una probeta. El SVI se determina por el método 2710D del “Standard Methods for Examination of Water and Wastewater” (Eaton et al, 2005). El método consiste en determinar el volumen de fangos decantados en 30 min (V30) de determinado volumen de muestra en una probeta graduada, método 2710C (Eaton et al, 2005). De manera tal que, el índice volumétrico de lodos se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$\text{SVI} \left(\frac{\text{mL}}{\text{g}_{\text{SST}}} \right) = V30 \left(\frac{\text{mL}}{\text{L}} \right) / \text{SST} \left(\frac{\text{g}}{\text{L}} \right) \quad [\text{III.13}]$$

La razón de sedimentabilidad es definida como la relación entre la altura, expresada en “mL” de la interfase de los sólidos en el tiempo 15 min y el volumen de los fangos decantados en 30 min (V30).

$$\text{Rs} = V15 \left(\frac{\text{mL}}{\text{L}} \right) / V30 \left(\frac{\text{mL}}{\text{L}} \right) \quad [\text{III.14}]$$

Anexo IV.

Datos de radiación solar y temperatura

IV1. Irradiación global media diaria en España	AIV-1
IV2. Temperatura	AIV-2
IV3. Radiación Global, Difusa y Directa en el período de experimentación. Estación meteorológica Zaragoza-Base aérea	AIV-3
IV4. Datos diarios de Radiación Global, Difusa y Directa (GL-DF-DT) durante el mes de septiembre 2012. Estación meteorológica Zaragoza-Base aérea	AIV-4

ANEXO IV. Datos de radiación solar y temperatura.

IV1. Irradiación global media diaria en España.

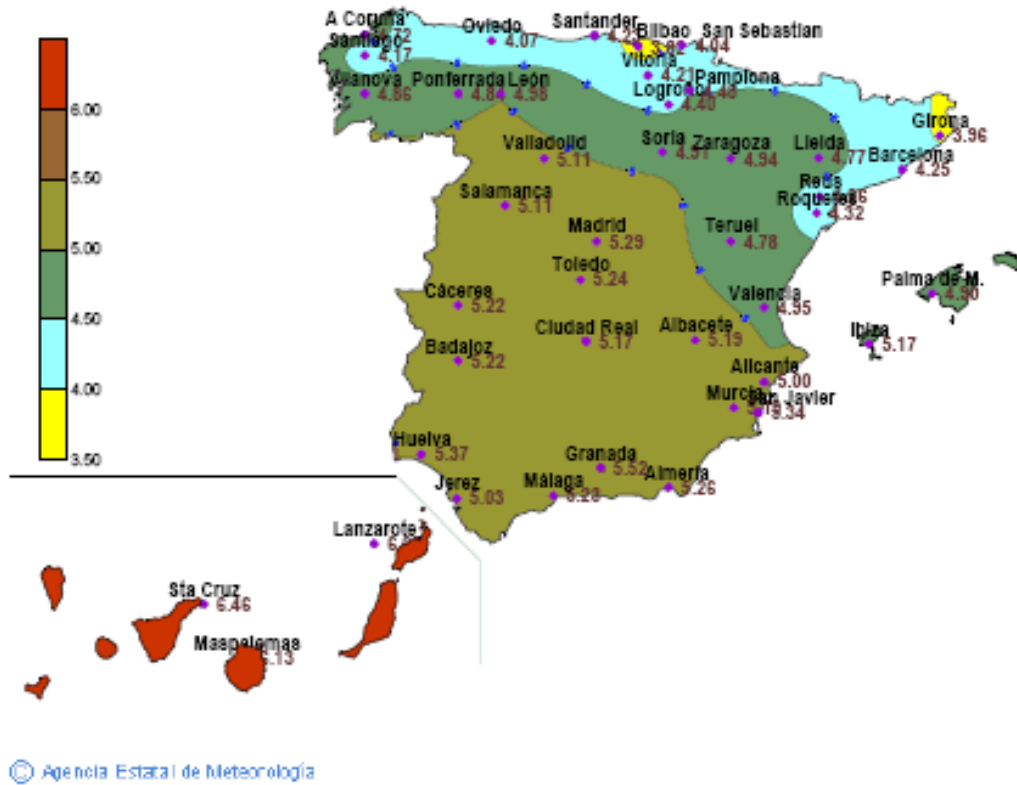
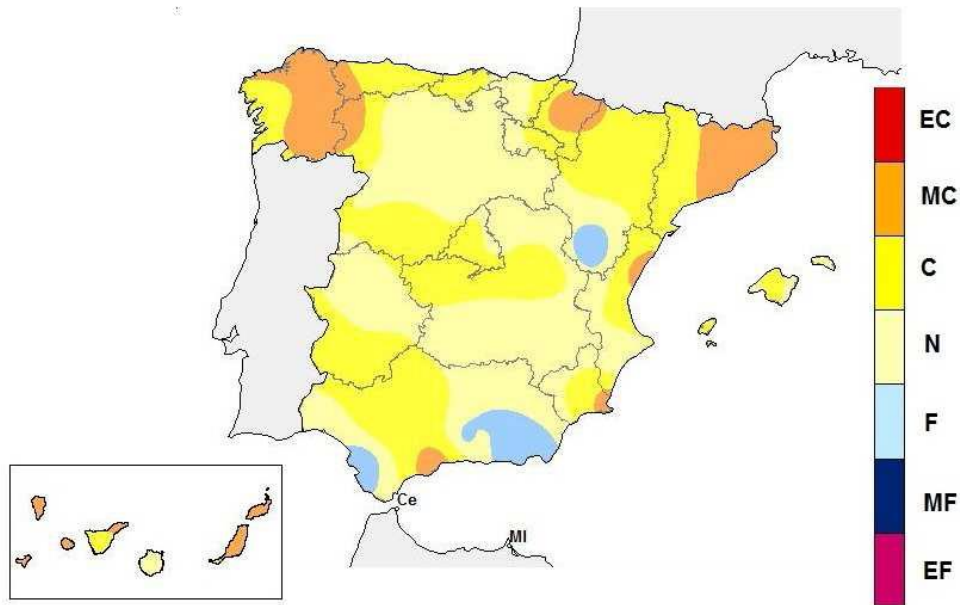


Figura IV.1. Distribución de la irradiación global media diaria en España (kWh/m²).
Septiembre 2012.

IV2. Temperatura.



FUENTE: Agencia Estatal de Meteorología. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Período de referencia 1971–2000 (20.3 °C)

Figura IV.2. Carácter de la temperatura en España. Septiembre 2012.

EC: extremadamente cálido. Las temperaturas sobrepasan el valor máximo registrado en el periodo de referencia 1971–2000.

MC: muy cálido, $f < 20\%$. Las temperaturas registradas se encuentran en el intervalo correspondiente al 20% de los años más cálidos.

C: cálido, $20\% \leq f < 40\%$.

N: normal, $40\% \leq f < 60\%$. Las temperaturas registradas se sitúan alrededor de la mediana.

F: frío, $60\% \leq f < 80\%$.

MF: muy Frío, $\geq 80\%$.

EF: extremadamente frío. Las temperaturas no alcanzan el valor mínimo registrado en el periodo de referencia 1971–2000.

**IV3. Radiación Global, Difusa y Directa en el período de experimentación.
Estación meteorológica Zaragoza-Base aérea.**

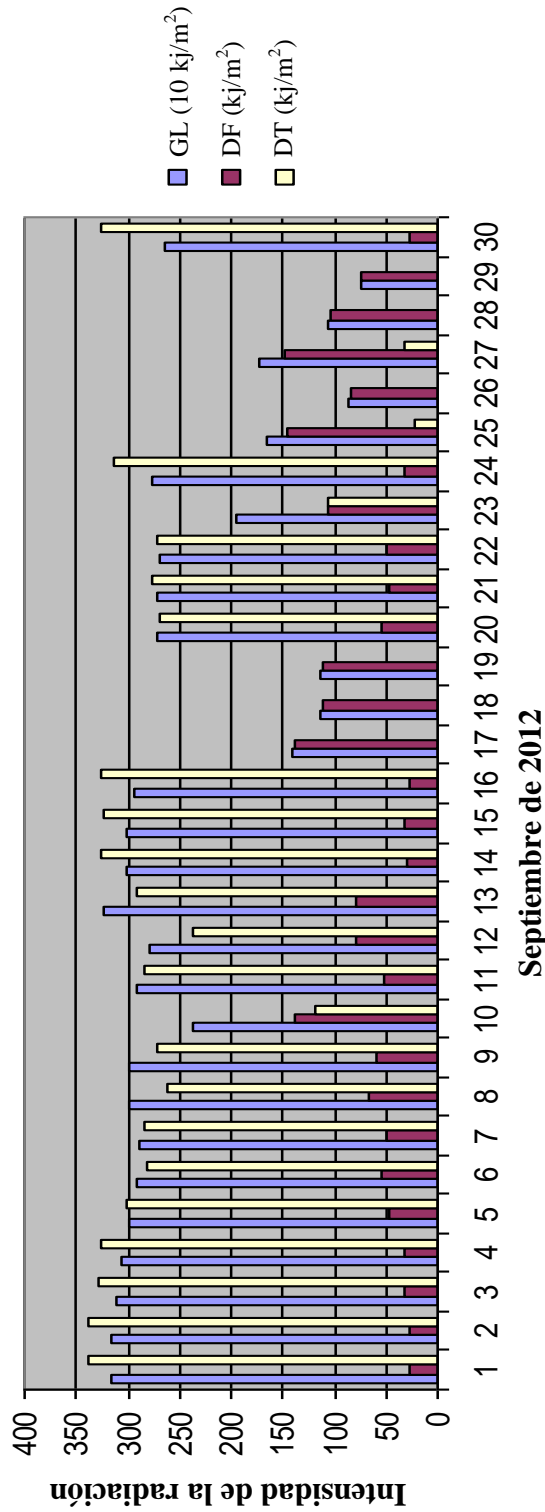


Figura IV.3. Radiación Global, Difusa y Directa (GL-DF-DT) en el intervalo de integración horaria de 11:00–12:00 am, septiembre 2012.

IV4. Datos diarios de Radiación Global, Difusa y Directa (GL-DF-DT) durante el mes de septiembre 2012. Estación meteorológica Zaragoza-Base aérea.

Los registros de Radiación Global, Difusa y Directa (GL-DF-DT) son datos de las integraciones horarias de 4 h a 20 h en decenas de kilojulios por metro cuadrado. La radiación global se puede obtener a partir de la suma de la radiación difusa más el producto de la radiación directa por el seno del ángulo de elevación solar (o el coseno del ángulo zenital). Las horas de las observaciones están referidas al tiempo solar verdadero (TST).

Tabla IV.1. Datos de Radiación Global (10 kJ/m²).

Fecha	Integraciones horarias																				SUMA
	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20					
01/09/2012	0	5	55	124	195	255	295	316	316	294	250	187	117	38	1	0	2448				
02/09/2012	0	5	55	124	195	255	295	316	316	294	250	187	117	38	1	0	2448				
03/09/2012	0	4	50	118	187	247	289	310	311	288	245	189	129	63	5	0	2435				
04/09/2012	0	3	48	115	185	244	286	307	305	279	235	173	103	36	1	0	2320				
05/09/2012	0	2	41	105	173	233	276	299	299	276	233	173	100	35	2	0	2247				
06/09/2012	0	2	36	100	169	228	270	292	292	271	230	171	103	36	1	0	2201				
07/09/2012	0	2	36	99	167	224	267	289	289	269	230	172	103	35	0	0	2182				
08/09/2012	0	1	40	119	184	239	279	298	304	286	260	133	36	33	4	0	2216				
09/09/2012	0	1	34	115	188	198	278	299	301	283	244	181	99	26	4	0	2251				
10/09/2012	0	2	36	82	133	214	229	237	195	210	89	7	49	36	4	0	1523				
11/09/2012	0	1	16	43	140	179	263	291	288	264	218	166	80	41	1	0	1991				
12/09/2012	0	1	30	90	172	227	263	279	278	268	194	159	63	10	0	0	2034				
13/09/2012	0	0	42	115	119	228	260	323	230	218	151	112	54	32	1	0	1885				
14/09/2012	0	1	30	105	176	232	275	300	300	278	235	178	107	36	1	0	2254				
15/09/2012	0	1	37	108	180	236	278	300	304	281	236	179	106	34	0	0	2280				
16/09/2012	0	0	32	101	172	226	269	295	280	239	157	96	65	37	0	0	1969				
17/09/2012	0	0	10	36	90	101	118	140	186	156	92	90	47	13	0	0	1079				
18/09/2012	0	0	16	32	46	56	91	114	151	151	200	102	47	5	0	0	1011				
19/09/2012	0	0	16	32	46	56	91	114	151	151	200	102	47	5	0	0	1011				
20/09/2012	0	0	25	85	152	206	248	271	271	248	208	151	62	13	0	0	1940				
21/09/2012	0	0	14	44	121	204	247	271	272	250	209	153	82	21	0	0	1888				
22/09/2012	0	0	7	23	73	164	244	268	271	248	208	149	80	17	0	0	1752				
23/09/2012	0	0	10	68	147	175	202	196	213	216	80	33	25	4	0	0	1369				
24/09/2012	0	0	12	86	152	213	253	276	231	254	212	153	82	20	0	0	1944				
25/09/2012	0	0	20	82	140	121	141	166	100	54	46	46	25	6	0	0	947				
26/09/2012	0	0	4	17	30	53	56	87	165	238	149	161	86	19	0	0	1065				
27/09/2012	0	0	13	58	139	195	208	172	150	116	115	64	14	4	0	0	1248				
28/09/2012	0	0	3	29	52	76	74	106	60	43	50	61	18	1	0	0	573				
29/09/2012	0	0	3	29	71	46	87	75	172	102	60	49	23	8	0	0	725				
30/09/2012	0	0	14	74	142	199	243	265	266	244	201	142	75	15	0	0	1880				
Promedio	0	1.03	26.17	78.60	137.87	184.33	222.50	242.40	242.23	225.63	182.90	130.63	71.47	23.90	0.87	0	1770.53				

Tabla IV.2. Datos de Radiación Difusa (10 kJ/m²).

Fecha	Integraciones horarias																				SUMA
	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20					
01/09/2012	0	2	12	19	23	24	26	26	25	24	22	23	22	15	1	0	264				
02/09/2012	0	2	12	19	23	24	26	26	25	24	22	23	22	15	1	0	264				
03/09/2012	0	2	13	21	26	29	36	31	29	30	28	30	47	34	3	0	359				
04/09/2012	0	1	14	23	31	35	32	32	30	28	28	25	20	11	0	0	310				
05/09/2012	0	1	18	33	44	49	49	46	44	44	45	44	35	18	1	0	471				
06/09/2012	0	1	19	38	49	55	58	55	52	47	43	38	28	14	1	0	498				
07/09/2012	0	1	17	33	42	47	50	50	49	45	38	32	24	12	0	0	440				
08/09/2012	0	0	17	38	50	58	62	66	67	61	70	51	35	22	2	0	599				
09/09/2012	0	1	17	47	83	121	61	60	57	51	47	51	29	5	0	0	630				
10/09/2012	0	1	31	76	80	102	108	139	152	140	55	4	42	34	3	0	967				
11/09/2012	0	0	15	43	92	98	58	51	54	51	47	38	29	23	1	0	600				
12/09/2012	0	0	14	36	45	45	66	78	83	65	122	98	52	9	0	0	713				
13/09/2012	0	0	14	29	70	117	73	79	141	155	130	96	49	15	0	0	968				
14/09/2012	0	0	10	19	23	27	29	30	28	26	24	21	17	9	0	0	263				
15/09/2012	0	0	8	15	18	21	26	32	24	20	18	17	13	6	0	0	218				
16/09/2012	0	0	9	17	19	23	26	27	61	75	90	78	54	23	0	0	502				
17/09/2012	0	0	8	35	72	99	116	138	167	138	89	77	44	12	0	0	995				
18/09/2012	0	0	15	32	45	55	91	112	141	128	96	58	34	5	0	0	812				
19/09/2012	0	0	15	32	45	55	91	112	141	128	96	58	34	5	0	0	812				
20/09/2012	0	0	13	33	42	49	53	55	49	47	42	35	27	9	0	0	454				
21/09/2012	0	0	13	43	79	50	49	48	45	42	38	32	28	11	0	0	478				
22/09/2012	0	0	6	22	71	99	56	49	44	41	37	33	24	8	0	0	490				
23/09/2012	0	0	9	57	66	89	105	107	120	72	68	31	23	3	0	0	750				
24/09/2012	0	0	8	19	22	24	27	31	53	24	21	19	14	5	0	0	267				
25/09/2012	0	0	15	35	82	107	125	146	98	52	45	44	23	4	0	0	776				
26/09/2012	0	0	3	17	30	52	55	85	149	62	47	27	15	5	0	0	547				
27/09/2012	0	0	12	44	42	88	119	147	136	112	110	62	14	3	0	0	889				
28/09/2012	0	0	2	29	51	74	74	104	59	42	45	51	11	0	0	0	542				
29/09/2012	0	0	2	28	63	44	85	74	135	98	58	48	22	7	0	0	664				
30/09/2012	0	0	5	16	21	25	26	26	27	27	25	21	16	5	0	0	240				
Promedio	0	0.40	12.20	31.60	48.30	59.50	61.93	68.73	76.17	63.30	54.87	42.17	28.23	11.57	0.43	0	559.40				

Tabla IV.3. Datos de Radiación Directa (10 kJ/m²).

Fecha	Integraciones horarias																				SUMA
	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20					
01/09/2012	0	37	203	275	310	327	335	339	340	337	328	298	253	91	0	0	3473				
02/09/2012	0	37	203	275	310	327	335	339	340	337	328	298	253	91	0	0	3473				
03/09/2012	0	31	183	257	294	312	317	328	332	324	312	290	214	151	18	0	3363				
04/09/2012	0	16	170	249	283	303	319	325	320	322	308	283	239	144	4	0	3285				
05/09/2012	0	10	119	201	238	266	286	300	302	291	271	236	179	90	5	0	2794				
06/09/2012	0	4	89	172	221	250	268	281	285	282	272	249	206	115	7	0	2701				
07/09/2012	0	6	98	186	231	258	274	284	285	284	279	259	218	116	0	0	2778				
08/09/2012	0	1	85	194	235	251	261	262	269	272	263	133	0	20	2	0	2248				
09/09/2012	0	3	86	161	182	97	264	272	278	282	275	219	145	18	3	0	2285				
10/09/2012	0	1	31	13	99	169	155	119	51	91	45	2	10	10	2	0	798				
11/09/2012	0	0	0	0	83	117	261	285	277	274	255	238	136	99	0	0	2025				
12/09/2012	0	0	79	156	239	273	255	238	232	261	106	108	24	0	0	0	1971				
13/09/2012	0	2	159	246	104	165	240	292	105	80	31	26	16	95	1	0	1562				
14/09/2012	0	7	111	245	291	310	320	325	326	328	318	293	258	166	6	0	3304				
15/09/2012	0	10	173	269	307	325	328	323	338	339	329	309	269	170	5	0	3494				
16/09/2012	0	3	149	251	294	311	320	325	264	211	95	33	30	88	0	0	2374				
17/09/2012	0	0	1	2	33	3	1	1	22	22	3	23	8	0	0	0	119				
18/09/2012	0	0	1	0	0	0	0	1	10	29	161	81	28	0	0	0	311				
19/09/2012	0	0	1	0	0	0	0	1	10	29	161	81	28	0	0	0	311				
20/09/2012	0	0	75	159	216	244	261	268	274	269	259	230	102	25	0	0	2382				
21/09/2012	0	0	9	2	76	239	264	277	280	277	265	239	166	56	0	0	2150				
22/09/2012	0	0	0	0	2	95	252	272	280	278	264	231	176	47	0	0	1897				
23/09/2012	0	0	0	30	169	130	129	107	114	192	15	0	2	0	0	0	888				
24/09/2012	0	0	38	224	277	306	314	314	228	319	308	285	235	111	0	0	2959				
25/09/2012	0	0	40	150	127	21	20	23	2	0	0	1	1	8	0	0	393				
26/09/2012	0	0	0	0	0	0	0	1	20	247	165	287	245	119	0	0	1084				
27/09/2012	0	0	4	42	222	189	128	33	17	6	6	4	0	0	0	0	651				
28/09/2012	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	3	8	6	0	0	0	18				
29/09/2012	0	0	0	0	20	0	2	0	50	3	0	0	0	0	0	0	75				
30/09/2012	0	0	78	221	281	305	320	327	327	319	305	281	224	80	0	0	3088				
Promedio	0	5.60	72.83	132.67	171.47	186.47	207.63	208.73	199.27	210.17	191.00	167.50	122.37	63.67	1.77	0	1941.13				

