

NILBIA RUIZ FERNÁNDEZ

Tesis Doctoral

**Aplicación del Análisis del Ciclo de Vida
en el estudio ambiental de diferentes
Procesos Avanzados de Oxidación**



**Doctorado en Ciencias Ambientales
Institut de Ciència i Tecnologia Ambientals
Universitat Autònoma de Barcelona**

JULIO 2007

**APLICACIÓN DEL ANÁLISIS DEL CICLO DE VIDA EN EL
ESTUDIO AMBIENTAL DE DIFERENTES PROCESOS
AVANZADOS DE OXIDACIÓN**

Memoria presentada por **Nilbia Ruiz Fernández** para optar al grado
de Doctora en Ciencias Ambientales



Universitat Autònoma de Barcelona

Bellaterra, Julio 2007

DR. XAVIER DOMÈNECH Y ANTÚNEZ

CATEDRÁTICO DE QUÍMICA FÍSICA
UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA

y

DR. JOSÉ PERAL PÉREZ

PROFESOR TITULAR DE QUÍMICA FÍSICA
UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA

CERTIFICAN:

Que Nilbia Ruiz Fernández, licenciada en Ingeniería Química, ha finalizado bajo nuestra dirección, en la Unidad de Química Física de la Universitat Autònoma de Barcelona, el trabajo que lleva por título **Aplicación del Análisis del Ciclo de Vida en el estudio ambiental de diferentes procesos avanzados de oxidación**, expuesto en la presente memoria que constituye su tesis, para optar al grado de Doctora en Ciencias Ambientales.

Y para que conste a los efectos oportunos, presentamos a la Escola de Postgrau y al Institut de Ciència i Tecnologia Ambientals de la Universitat Autònoma de Barcelona el trabajo citado firmando el presente certificado.

Dr. Xavier Domènech y Antúnez

Dr. José Peral Pérez

Bellaterra, Barcelona, Julio 2007

Tabla de Contenido

Tabla de contenido.....	i
Agradecimientos	1
Abreviaciones.....	3
1. INTRODUCCIÓN GENERAL.....	5
1.1 Objetivos.....	7
1.2 Análisis del Ciclo de Vida (ACV).....	10
1.2.1 Introducción.....	11
1.2.2 Metodología.....	14
1.2.2.1 Definición del objetivo y alcance.....	15
1.2.2.2 Inventario.....	18
1.2.2.3 Evaluación de impactos del ciclo de vida (EICV).....	21
1.2.2.4 Interpretación de resultados.....	27
1.2.2.5 Puntos fuertes, débiles y limitaciones actuales en el uso del ACV.....	28
1.2.3 Bibliografía apartado 1.2.....	31
1.3 Procesos Avanzados de Oxidación(PAOs) para el tratamiento de aguas residuales.....	33
1.3.1 Introducción.....	33
1.3.2 Reacciones de Fenton y foto-Fenton.....	36
1.3.3 Fotocatálisis Heterogénea (FCH).....	40
1.3.4 Combinación de PAOs con tratamiento biológico.....	49
1.3.5 Bibliografía apartado 1.3.....	51
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	57
2.1 Reactivos.....	59
2.2 Métodos analíticos.....	60
2.3 Caracterización de la fuente de irradiación.....	62
2.4 Experimentos de FCH con TiO ₂	63
2.4.1 Diseño del sistema fotocatalítico.....	63
2.4.2 Procedimiento experimental de los ensayos fotocatalíticos.....	65
2.5 Experimentos foto-Fenton.....	66
2.5.1 Procedimiento experimental de los ensayos de foto-Fenton.....	66
2.6 Análisis del Ciclo de Vida. Metodología y herramientas utilizadas.....	67
2.7 Método Orware.....	70
2.8 Bibliografía apartado 2.....	72
3. RESULTADOS Y DISCUSION.....	75
Parte 1: Análisis ambiental comparativo entre los procesos de Fotocatálisis Heterogénea y foto-Fenton.....	77
3.1 Resultados experimentales.....	77
3.1.1 Experimentos Fotocatálisis Heterogénea.....	77
3.1.1.1 Estudios preliminares.....	77

3.1.1.2 Dosis óptima de reactivos y pH.....	80
3.1.1.3 Degradación Fotocatalítica de AS.....	84
3.1.2 Experimentos foto-Fenton.....	88
3.1.2.1 Estudios preliminares.....	88
3.1.2.2 Dosis óptima de reactivo y pH.....	91
3.1.2.3 Fotodegradación de AS.....	92
3.1.3 Análisis del Ciclo de Vida de los procesos foto-Fenton y Fotocatálisis Heterogénea.....	95
3.1.3.1 Introducción.....	95
3.1.3.2 Objetivo del ACV.....	95
3.1.3.3 Alcance del sistema.....	95
3.1.3.4 Análisis de inventario.....	104
3.1.3.5 Evaluación de impactos del ciclo de vida.....	108
3.1.3.6 Análisis de sensibilidad.....	112
3.1.3.7 Conclusiones y recomendaciones.....	123
3.1.4 Bibliografía apartado 3.1.....	127
Parte 2. Análisis ambiental comparativo de los procesos foto-Fenton y foto-Fenton combinado con depuración biológica.....	131
3.2 Análisis del Ciclo de Vida de los procesos foto-Fenton y foto-Fenton combinado con depuración biológica.....	131
3.2.1 Introducción.....	131
3.2.2 Sistema experimental.....	132
3.2.3 Alcance del sistema.....	136
3.2.4 Análisis de inventario.....	146
3.2.5 Evaluación de impactos del ciclo de vida.....	151
3.2.6 Conclusiones y Recomendaciones.....	155
3.2.7 Bibliografía apartado 3.2.....	158
4. CONCLUSIONES FINALES.....	161
4.1 Conclusiones Generales.....	163
4.2 Conclusiones Específicas.....	164
5. ANEXOS.....	167
ANEXO I. Categorías de impacto.....	169
ANEXO II. Caracterización de los procesos foto-Fenton y FCH.....	173
ANEXO III. Reactivos químicos incluidos en la fase de inventario del apartado 3.2.....	178
ANEXO IV. Caracterización de los procesos foto-Fenton y foto-Fenton combinado con depuración Biológica.....	179

Agradecimientos

La presente tesis doctoral no hubiera podido ser realizada sin la ayuda de muchas personas, a todas ellas quiero expresarles la fortuna que he tenido de trabajar y compartir con vosotros, estoy muy agradecida por la ayuda, aprecio, amistad y solidaridad recibida.

En primer lugar quiero agradecer al Dr. Xavier Domenèch y al Dr. José Peral, quienes aceptaron ser mis directores de tesis y de quienes he recibido amistad, confianza, conocimientos y toda su ayuda para llevar a feliz término esta tesis doctoral. Deseo agradecer especialmente al Dr. Xavier Domenèch por haberme aceptado en su grupo de investigación para iniciar este trabajo, por apoyarme con su invaluable experiencia académica y su gran calidad humana, imprescindible para un buen desarrollo profesional. También merece una mención especial el ahora Dr. Iván Muñoz al cual he de agradecer todo el tiempo que me dedicó transmitiéndome sus conocimientos, aportando ideas, supervisando mi trabajo y siempre dispuesto a aconsejarme sobre cualquier cuestión, gracias Iván.

También debo agradecer a todos los compañeros de la Unidad de Química Física, a mis compañeros de despacho y en especial a los chicos del grupo de investigación en Fotocatálisis y Química Verde al cual pertenezco, sobre todo a Julia García, María José Farré y David Gutiérrez, los cuales me han apoyado en todo momento con las dudas que han surgido durante el desarrollo de mi trabajo, sin su ayuda no hubiera sido lo mismo.

En otras de mis andanzas en la búsqueda del conocimiento y de la experiencia requerida para asumir en el futuro con buena base la responsabilidad de seguir en el mundo de la investigación, tuve la oportunidad de compartir con el grupo del Dr. Javier Lafuente, en el Departamento de Ingeniería Química de la UAB, donde pase dos años compartiendo conocimientos tanto con el grupo de depuradoras así como con el grupo de gases del cual forme parte siendo su primera investigadora. Agradecer tanto a Javier Lafuente como a David Gabriel Buguña, su aportación académica para el buen desarrollo de mi trabajo de investigación. En esta etapa tuve dos buenos compañeros y amigos, gracias Neri y Sergio por toda la ayuda y la amistad que recibí de vuestra parte.

Antes de finalizar todo este periplo, también tuve la oportunidad de compartir y aprender de los amigos y compañeros del ICTA, el cuál es mi centro logístico y al cuál pertenece mi doctorado. Para todos ellos mi agradecimiento, especialmente a Roxana, Iván y Marta, los cuáles me apoyaron incondicionalmente. También al personal de este instituto, a los chicos de informática, administración y a todos los profesores, gracias, muy especialmente a loli, Dr. Marti Boada, Dr. Martínez Alier y al Dr. Joan Rieradevall por sus consejos y apoyo durante todos estos años.

Agradezco tanto al Departamento de Ingeniería Química así como a la Unidad de Química Física de la Universitat Autònoma de Barcelona su apoyo, durante distintos períodos, con una plaza de profesor asociado, ya que ambos contratos me permitieron y facilitaron seguir adelante con mis objetivos. Además agradezco al Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Sonora por su apoyo y colaboración para el buen desarrollo de mis estudios doctorales, sin ellos no hubiera sido posible.

Finalmente, hay gente que no ha estado en los laboratorios, pero si que han estado en mis días, mis recuerdos y en mi vida diaria. Me refiero a toda mi familia, en especial a mis padres y hermano, quienes seguro habrían querido contribuir más. Hay siempre sin embargo, alguien que se destaca, que da ese extra, que se entrega más, y en este caso ha sido Santiago, a quien le agradezco infinitamente su amor, su compañía, su amistad y su solidaridad. Gracias por ser como eres. No puedo dejar de agradecer a mis amigos que fueron fundamentales para mi estancia en esta hermosa ciudad, Sole, Jorge, Jens, Inna, Leslie, Aldo, Jordi, Adriano, Mari, Bety, Martha, Ania, Cecilia, Sabine, Quino, Sergio, Nery, Aline, Irene, Roxana, Adriana, Eva, para ustedes también mi agradecimiento. Quiero además agradecer a todos esos amigos que a pesar de la distancia, siempre han estado conmigo. A Selene, Luis Alonso, Claudia, Nacho, Vanessa, Thelma, Xóchitl, Olga, y tantos otros, que no tendría espacio para nombrarlos. Finalmente, mi más sentido agradecimiento al país que me vio nacer, México y de él, a ese pequeño pueblo, llamado Bácum, donde crecieron mis sueños, hoy, uno más se hace realidad. A todos, mil gracias.

Abreviaciones

ACV	Análisis del Ciclo de Vida
ADP	Potencial de Calentamiento global
AENOR	Asociación Española de Normalización y Certificación
AP	Potencial de Acidificación
AS	Acido Salicílico
BC	Banda de Conducción
BV	Banda de Valencia
CE	Comunidad Europea
CFCs	Compuestos FluroCarbonados
CI	Carbono Inorgánico
CO	Monóxido de Carbono
COT	Carbono Orgánico Total
COVs	Compuestos Orgánicos Volátiles
CML	Centre for Environmental Studies
CT	Carbono Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxígeno
DCB	Diclorobenceno
DQO	Demanda Química de Oxígeno
EEA	European Environment Agency
EICV	Evaluación de Impacto del Ciclo de Vida
EP	Potencial de Eutrofización
EU	European Union
FATP	Potencial de Toxicidad Acuática
FCH	Fotocatálisis Heterogénea
FF	Foto-Fenton
GWP	Potencial de Calentamiento Global
IACV	Inventario de Análisis de Ciclo de Vida
ICV	Inventario de Ciclo de Vida
IPCC	Panel Intergubernamental de Cambio Climático
ISO	International Organization for Standardization

MAEP	Potencial de Ecotoxicidad Marina
NDIR	Detector infrarrojo no dispersivo
ODP	Potencial de Agotamiento del Ozono estratosférico
OMM	Organización Mundial Meteorológica
ORWARE	ORganic WAste REsearch
PAO	Proceso Avanzado de Oxidación
PAOs	Procesos Avanzados de Oxidación
PCBs	Bifenilos Policlorados
PETEQUUS	Plataforma Tecnológica Española de Química Sostenible
POP	Potencial de Oxidación Fotoquímica
PSCs	Nubes Estratosfericas Polares
PTH	Potencial de Toxicidad Humana
REACH	Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals
RSD	Reactor Secuencial Discontinuo
SETAC	Society of Environmental Toxicology and Chemistry
TAOs	Tecnologías Avanzadas de Oxidación
TEAM	Tools for Environmental Analysis and Management
TEP	Potencial de Ecotoxicidad Terrestre
TRH	Tiempo de Retención Hidráulico
UAB	Universitat Autònoma de Barcelona
UCTE	Union for the Coordination of Transmission of Electricity
USEPA	United States Environmental Protection Agency
UV ó UVA	Ultravioleta
Vis	Visible

1. INTRODUCCIÓN GENERAL

1.1 Objetivos

Uno de los objetivos actuales de la Química es la introducción de mejoras ambientales en los procesos y productos que se desarrollan. A comienzos de la década de los años 90 del siglo pasado apareció, entre los químicos, el concepto de Química Verde. Esta rama de la química, tiene como objetivo “el diseño apropiado de productos y procesos químicos que reduzcan o eliminen el uso y la generación de sustancias peligrosas (Anastas & Warner 1998)”. La Química verde, se basa en 12 principios que sintetizan la buena práctica para llevar a cabo transformaciones químicas con bajo impacto ambiental. Estos principios son los siguientes:

1. **Prevención:** Es mejor prevenir la generación de residuos que su tratamiento una vez producidos.
2. **Economía de átomos:** Diseñar métodos sintéticos para lograr la máxima incorporación en el producto final de los materiales utilizados en el proceso.
3. **Síntesis químicas menos peligrosas:** Diseñar las tecnologías sintéticas de manera que se usen y generen sustancias de poca o ninguna, toxicidad para la salud humana y el medio ambiente.
4. **Diseñar productos químicos más seguros:** Diseñar los productos químicos de manera que conserven la eficacia de su función, pero reduciendo al máximo su toxicidad.
5. **Solventes y auxiliares más seguros:** Evitar el uso de sustancias auxiliares (disolventes, agentes de separación, etc.). Cuando éstas sean necesarias, que sean inocuas.
6. **Eficiencia energética:** Minimizar los recursos energéticos, evaluándolos por sus impactos ambientales. Realizar los métodos de síntesis a temperatura y presión ambiente.
7. **Utilizar materias primas renovables:** Utilizar materias primas renovables siempre que sea posible.
8. **Reducir los derivados:** Evitar el uso de grupos protectores o la modificación temporal de grupos funcionales para convertirlos en buenos grupos salientes, en reacciones de síntesis orgánica.
9. **Catálisis:** Siempre que sea factible, se emplearán catalizadores en vez de reactivos estequiométricos.

10. **Diseño para la degradación:** Diseñar los productos químicos de manera que al final de su uso no persistan en el medio ambiente y se descompongan dando lugar a productos de degradación inocuos.
11. **Análisis para prevención de la contaminación en tiempo real:** Desarrollar las metodologías analíticas de manera que permitan su monitorización en tiempo real, para poder controlar la formación de sustancias nocivas.
12. **Química intrínsecamente más segura para la prevención de accidentes:** Escoger las sustancias utilizadas en un proceso químico de manera que se minimice el riesgo de accidentes químicos, incluyendo fugas, explosiones e incendios.

Así pues, el químico dispone de diferentes posibilidades que puede aplicar para mejorar ambientalmente un proceso químico. Sin embargo, no siempre todas las opciones disponibles de mejora para una reacción concreta son aplicables simultáneamente, ya sea porque son alternativas destinadas a un mismo aspecto del proceso, o bien porque la aplicación de una mejora imposibilita la aplicación de otra. Se debe, pues, disponer de una metodología lo más objetiva posible que permita evaluar las mejoras ambientales introducidas al aplicar algunas de las posibilidades que ofrece la Química Verde, o que facilite la opción de alguna de las alternativas que se planteen cuando esto no sea posible. Una aproximación a la evaluación ambiental que intente ser objetiva ha de pasar por considerar todas las etapas del ciclo de vida del proceso químico y, además, ha de tener en cuenta todos los impactos ambientales que se generen. La consideración de ambos aspectos no es fácil y requiere aplicar un procedimiento metodológico riguroso. En este sentido, el Análisis del Ciclo de Vida (ACV) ofrece una metodología suficientemente objetiva y rigurosa que hace de ella una herramienta de evaluación ambiental adecuada para aplicar en Química Verde.

Dentro de este marco, el **Objetivo General** de la presente tesis doctoral es investigar la aplicabilidad del ACV en la evaluación ambiental de procesos químicos en el ámbito de la Química Verde. En concreto se aplica la herramienta a diferentes Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs), para el Tratamiento de Aguas Residuales, con el fin de comparar desde el punto de vista ambiental distintos procesos químicos relacionados y determinar las etapas más impactantes, para poder diseñar propuestas que mejoren ambientalmente el proceso global.

De lo anterior se derivan los siguientes **Objetivos Específicos**:

1. Obtención de las condiciones experimentales óptimas de aplicación de procesos fotocatalíticos de oxidación avanzada, para el tratamiento de aguas contaminadas.
2. Aplicación del Análisis del Ciclo de Vida como instrumento cuantitativo para la evaluación ambiental en el caso de procesos fotocatalíticos.
3. Evaluación del beneficio ambiental del acoplamiento de un proceso fotocatalítico con una etapa biológica en el tratamiento de aguas contaminadas.

1.2 Análisis del Ciclo de Vida (ACV)

En este apartado se presenta el Análisis del Ciclo de Vida (ACV), que es la herramienta metodológica de análisis ambiental utilizada en esta tesis. El principal objetivo de este capítulo es dar una descripción de la metodología propia del ACV, para ayudar a la comprensión de todos los aspectos y potencialidades de esta herramienta de evaluación ambiental.

De acuerdo con la normativa ISO 14040 (ISO. 1997), un proyecto de ACV puede dividirse en cuatro fases: objetivos y alcance del estudio, inventario, análisis del impacto e interpretación. Se analiza cada una de estas fases detallándose las categorías de impacto e indicadores que se utilizan y las limitaciones que conlleva la utilización de esta metodología.

1.2.1 Introducción

El creciente reconocimiento de la importancia de la protección ambiental y los posibles impactos asociados con los productos fabricados y consumidos, ha aumentado el interés en el desarrollo de métodos para evaluar los impactos e intentar reducirlos. Una de las técnicas que se está desarrollando para este propósito es el Análisis de Ciclo de Vida (ACV), el cual estudia los aspectos medioambientales y los impactos potenciales a lo largo del ciclo de vida de un producto o proceso.

Esta metodología tiene sus orígenes en la década de los sesentas, cuando fue evidente que el único modo eficaz de analizar los consumos energéticos en los sistemas industriales desde el punto de vista ambiental, era el de examinar todas las etapas del proceso, desde la extracción de la materia prima, su transformación y uso, terminando con el retorno a la ecosfera de los residuos originados (Miettinen & Hamalainen 1997). Los estudios iniciales fueron simples y generalmente restringidos al cálculo de las necesidades energéticas y de la reducción de los residuos sólidos.

Durante la crisis del petróleo a principios de los años 70, se extendieron los estudios sobre energía, los cuales se basaban en los Inventarios de Ciclo Vida (ICV), es decir, de la recogida y elaboración de inventarios de cargas ambientales a lo largo del ciclo de vida. Dichos estudios fueron realizados para una variedad de sistemas industriales (Fava & Page 1992).

Hacia el final de los años 80, se realizaron numerosos estudios sobre ACV, principalmente por parte de compañías privadas en Suecia, Suiza y los EE.UU. (Huppel 1996; Udo de Haes 1993). Sin embargo, estos estudios fueron realizados usando diversos métodos y sin un marco teórico común. A partir de la década de los 90' el ACV sufrió un fuerte desarrollo y se puso en práctica rápidamente.

Entre las más valiosas contribuciones al desarrollo metodológico del ACV, se puede mencionar:

- El código de prácticas para ACV publicado por la SETAC (Society of Environmental Toxicology and Chemistry) en 1993.
- La Guía Nórdica para ACV publicada por el Nordic Council of Ministers, en 1995.
- El proceso de estandarización del procedimiento y el método de ACV elaborado por ISO (International Organization for Standardization) cuyas normas se empezaron a publicar en el año 1997 (ver Tabla 1.1).

Tabla 1.1 Serie ISO 14040 sobre ACV.

- | |
|---|
| <ul style="list-style-type: none">▪ ISO 14.040 Gestión Medioambiental – Análisis del Ciclo de Vida – Principios y Estructura (ISO 1997).▪ ISO 14.041 Gestión Medioambiental – Análisis del Ciclo de Vida – Definición del objetivo y el análisis del Inventario (ISO 1998).▪ ISO 14.042 Gestión Medioambiental – Análisis del Ciclo de Vida – Evaluación de Impacto del Ciclo de Vida (ISO 1999).▪ ISO 14.043 Gestión Medioambiental – Análisis del Ciclo de Vida – Interpretación del Ciclo de Vida (ISO 2000).▪ ISO/TR 14047 Gestión Medioambiental – Análisis del Ciclo de Vida – Ejemplos de aplicación de la norma ISO 14042 (ISO 2003).▪ ISO/TR 14049 Gestión Medioambiental – Análisis del Ciclo de Vida – Ejemplos de aplicación de la norma ISO 14041 (ISO 2000). |
|---|

Fuente: AENOR, 2001

De acuerdo con la norma estándar ISO 14040, el ACV es (ISO 1997):

“Una técnica para evaluar los aspectos medioambientales y los potenciales impactos asociados con un producto, mediante:

- La recopilación de un inventario de las entradas y salidas relevantes de un sistema;
- La evaluación de los potenciales impactos medioambientales asociados con esas entradas y salidas;

- La interpretación de los resultados de las fases de análisis de inventario y evaluación de impacto de acuerdo con los objetivos del estudio.

El ACV estudia los aspectos medioambientales y los impactos potenciales a lo largo de la vida del producto, (es decir, de la cuna a la tumba), desde la adquisición de las materias primas hasta la producción, uso y eliminación”.

Cualquier producto, servicio o actividad tiene un impacto sobre el medio ambiente. La idea del ACV es inventariar y evaluar dichos impactos, lo cual da como resultado un informe que es utilizado para tomar decisiones. En un ACV completo se atribuyen a los productos o procesos todos los efectos ambientales derivados del consumo de materias primas y de energía necesaria para su manufactura, las emisiones y residuos generados en el proceso de producción, así como los efectos ambientales procedentes del fin de vida del producto, cuando este se consume o se deja de utilizar.

Por lo tanto, el ACV puede ayudar en:

- la identificación de oportunidades de mejora de los aspectos ambientales de los productos en las distintas etapas ambientales de su ciclo de vida;
- la toma de decisiones ambientales en la industria, las organizaciones gubernamentales o no gubernamentales;
- la selección de indicadores de comportamiento ambiental relevantes, incluyendo técnicas de medición; y
- el marketing.

El ACV es una de las varias técnicas de gestión medioambiental y puede no ser siempre la técnica más apropiada a usar en todas las situaciones. Normalmente los ACV no incluyen los aspectos económicos y sociales relacionados con el producto o proceso. El ACV no reemplaza el proceso de toma de decisiones, sino que aporta elementos para facilitarlos.

1.2.2 Metodología

La norma ISO 14040 determina cuatro fases o etapas básicas para los estudios de ACV: definición del objetivo y alcance, análisis de inventario, evaluación de impacto y la interpretación de resultados, como se ilustra en la Figura 1.1, y descritas brevemente en esta sección.

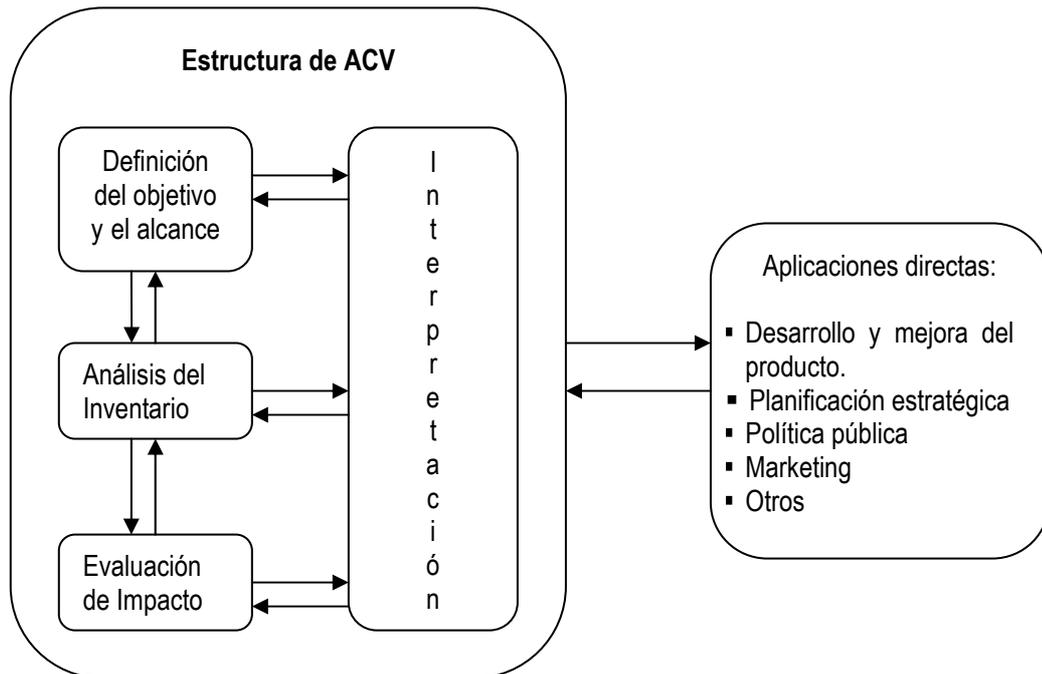


Figura 1.1 Fases de un Análisis de Ciclo de Vida

Fuente: ISO.1997

La técnica principal utilizada en ACV es la creación de modelos. En la fase introductoria, se elabora un modelo del complejo sistema técnico utilizado para producir, transportar, usar y eliminar un producto. Eso da como resultado un diagrama de flujo o un árbol de procesos con todos los procesos relevantes. Para cada proceso, se recopilan todas las entradas y salidas relevantes. En general, el resultado consiste en una lista muy larga de entradas y salidas, la cual en muchos casos es difícil de interpretar.

A continuación se describen cada una de estas etapas.

1.2.2.1 Definición del objetivo y alcance

Es la primera fase del estudio y probablemente la más importante, puesto que en ella se establecen los cimientos sobre los cuáles se construirá el resto del ACV y consta de, entre otros: la definición del propósito del estudio, la definición del ámbito del estudio, el establecimiento de una unidad funcional y el establecimiento de un procedimiento para garantizar la calidad de los datos. Cabe remarcar que, si durante el estudio aparece información que así lo aconseje, estos elementos se pueden redefinir o reconsiderar (Fullana & Rieradevall 1997).

La fase de definición del objetivo y del alcance resulta importante puesto que con ella se concreta el motivo por el que se lleva a cabo el ACV y se describe el sistema objeto del estudio, así como las categorías de datos sometidas a estudio. El objetivo, alcance y utilización prevista del estudio afectará la orientación y el grado de detalle aplicable al estudio en sí, abordando asuntos tales como el alcance geográfico y la delimitación en el tiempo del estudio, así como el nivel de calidad que se precisa para los datos.

El objetivo y el alcance de un estudio de ACV deben quedar definidos de forma clara y consistente con su aplicación prevista.

Objetivo del estudio

La realización de un estudio de ACV se puede hacer por diferentes motivos o con diferentes objetivos. Puede haber por ejemplo un ACV que tenga el objetivo de comparar ambientalmente dos productos, procesos o servicios, etc. Sin embargo, hay otros estudios que tienen como objetivo determinar las etapas del ciclo de vida que contribuye más a determinados impactos con tal de poder proponer mejoras ambientales.

Dentro del objetivo de estudio, se debe considerar si los resultados del ACV se utilizarán de manera únicamente interna, o también externa (por ejemplo, para informar la opinión pública o a la Administración).

Además se define el sistema, sus límites (conceptuales, geográfico y temporales) y los parámetros que lo caracterizan (materias primas consumidas, consumo energético, productos, subproductos, residuos y emisiones). Asimismo, se deben establecer los requisitos de los datos que se utilizarán, las hipótesis clave y las limitaciones del estudio (Puig et al. 2000).

Algunos estudios de ACV tienen más de un propósito. Los resultados pueden ser utilizados internamente al igual que externamente. En este caso, las consecuencias de este doble uso deberían ser explicadas claramente. Por ejemplo, podría ser que se estén usando diferentes métodos de determinación de impactos para las versiones internas o externas del estudio.

Siendo concluyentes, el objetivo del estudio de ACV deberá especificar sin ambigüedades la aplicación prevista para el estudio, los motivos por los que se lleva a cabo y el público al que va dirigido, es decir, quiénes son los destinatarios previstos de los resultados del estudio (ISO 1998).

Unidad funcional

Al definir el alcance de un estudio de ACV, debe manifestarse de forma clara las funciones del producto. En la unidad funcional se define la cuantificación de estas funciones identificadas. La unidad funcional debe ser consecuente con el objetivo y el alcance del estudio. Uno de los principales fines de la unidad funcional es disponer de una referencia para la normalización de los datos de entrada y salida. Por consiguiente, la unidad funcional debe quedar definida de forma clara y ser medible (ISO 1998). Ello es necesario para asegurar la comparabilidad de los resultados del ACV. La comparabilidad de los resultados del ACV es especialmente crítica cuando se analizan distintos sistemas para asegurar que tales comparaciones se hagan sobre una base común. La unidad funcional puede ser de tipo físico (Ejemplo: una nevera, un coche, una puerta, un envase, etc.) ó bien de tipo funcional (Ejemplo: 1 m² de una superficie, 1 m³ de agua, etc.). Normalmente cuando se quiere realizar un tipo de comparación, es necesario tomar una unidad de tipo funcional, es decir, que vaya dirigida a la función que desarrollan los productos, procesos o servicios a comparar; para poder compararlos de acuerdo a la unidad funcional.

Límites del sistema

Se entiende por límites del sistema a la definición clara de que es lo que se incluye dentro del sistema estudiado y que es lo que se queda fuera. Los límites del sistema determinan qué procesos unitarios deberán incluirse dentro del ACV. Varios factores determinan los límites del sistema, como la aplicación prevista del estudio, las hipótesis planteadas, los criterios de exclusión, los datos y limitaciones económicas y el destinatario previsto.

La selección de las entradas y salidas, el nivel de agregación dentro de una categoría de datos y la modelización del sistema deberán ser consistentes con el objetivo del estudio. Los criterios usados para establecer los límites del sistema deberán identificarse y justificarse en la fase de alcance del estudio. Los estudios de ACV utilizados para hacer asertos comparativos que se hagan públicos realizarán un análisis de flujos de materia y energía para determinar su inclusión en el alcance del estudio (ISO 1997).

Los límites del sistema delimitan los procesos unitarios incluidos en el sistema objeto de la configuración. De forma idónea, sería conveniente que la configuración del sistema se llevase a cabo de tal forma que los flujos que atraviesan sus límites constituyan flujos elementales. Sin embargo, en muchos casos no se dispone del tiempo suficiente, datos o recursos como para llevar a cabo un estudio exhaustivo. Deben detallarse los procesos unitarios que formarán parte de la configuración del estudio y que fijarán el grado de detalle con el que éstos se estudiarán. No es necesario invertir recursos en la cuantificación de aquellas entradas y salidas que no modifiquen de forma sustancial a los resultados globales del estudio. También deben tomarse decisiones sobre las emisiones al medio ambiente que serán objeto de evaluación y el grado de detalle de dicha evaluación (ISO 1998).

Requisitos de calidad de los datos

La calidad de los datos debe ser descrita en la fase de alcance del estudio y comprobada en la fase de interpretación. Para ello, propone la utilización de indicadores de calidad que garanticen la fiabilidad de los datos utilizados y en consecuencia, de las decisiones basadas en ellos.

Los requisitos de calidad de los datos especifican en términos generales, las características de los datos necesarios para el estudio. Estos requisitos deben definirse de modo que permitan lograr los objetivos y el alcance del estudio. Según las normas ISO, se debería especificar (ISO 1997, ISO1998):

- la cobertura temporal;
- la cobertura geográfica;
- la cobertura tecnológica;
- la precisión, amplitud y representatividad de los datos;
- la consistencia y reproducibilidad de los métodos usados en el ACV;
- las fuentes de datos y su representatividad;
- la incertidumbre de la información.

1.2.2.2 Inventario

La fase de inventario es básicamente un proceso técnico de recogida de datos para cuantificar las entradas y salidas (es decir, la energía y materias consumidas, las emisiones al aire, agua y suelo, y los coproductos resultantes durante el ciclo de vida completo de un producto, proceso o actividad) del sistema estudiado y de acuerdo con la unidad funcional definida en la fase anterior.

Para facilitar y clarificar el estudio, se divide el sistema en diversos subsistemas y etapas (Figura 1.2), y los datos que se obtienen quedan agrupados en diversas categorías dentro de una tabla de inventario.

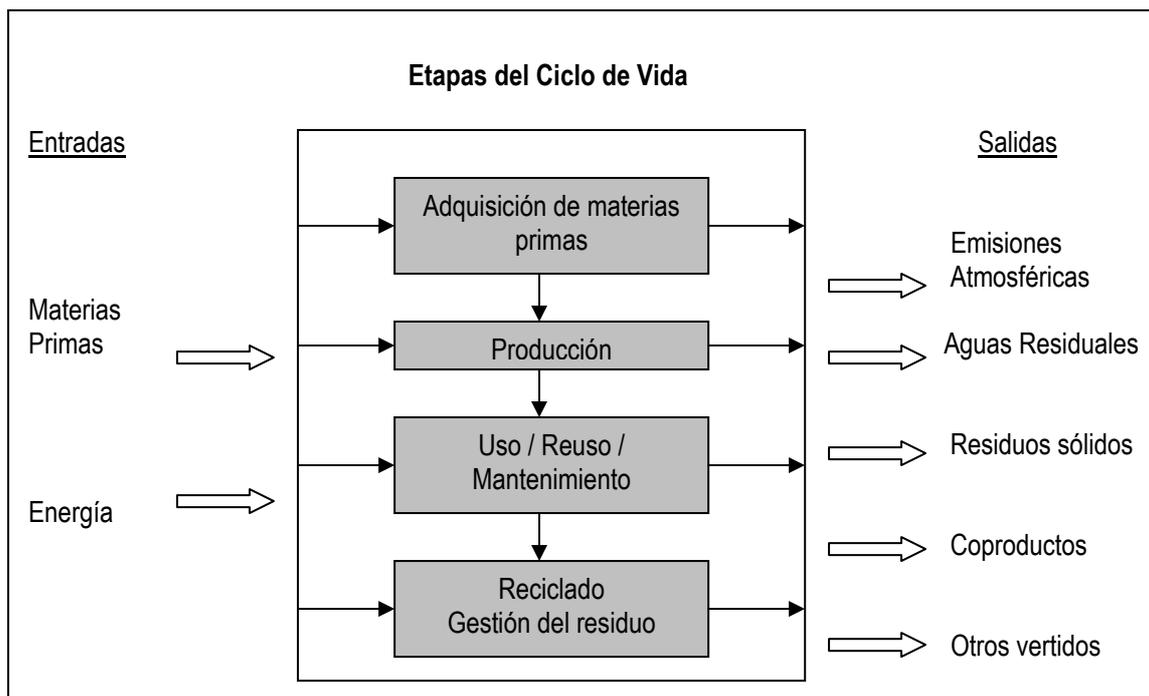


Figura 1.2 Etapas del Ciclo de Vida

Fuente: Puig et al. 2000.

La fase de inventario, es la más larga y se ha de realizar con más cuidado para evitar incorporar errores que después puedan afectar los resultados finales. Para realizar el inventario normalmente se seleccionan datos genéricos (de una base de datos) para las etapas secundarias y datos de campo (los ha de obtener y/o calcular el propio analista) para las etapas principales. En este sentido, la disponibilidad de bases de datos generales como fuentes de datos para las etapas de segundo orden de un ACV (energía, transportes, gestión de residuos...), es de suma importancia para llevar a cabo el estudio.

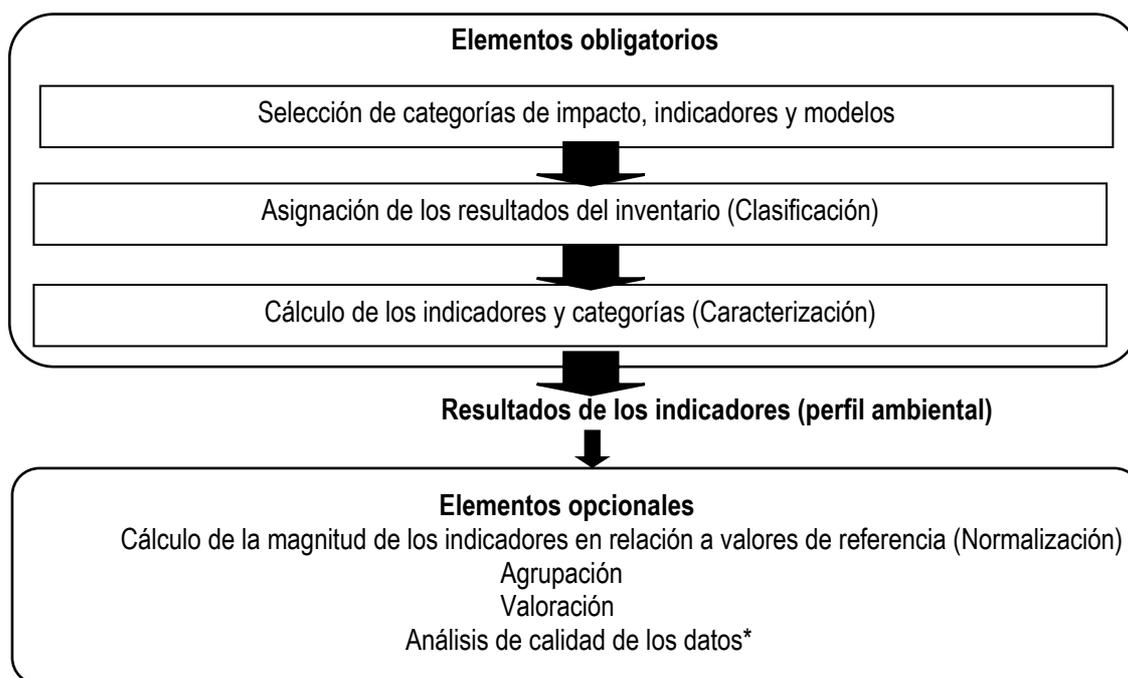
Para realizar un inventario de ACV se puede utilizar una hoja de cálculo, que permita también después a partir de estos datos hacer la evaluación de impactos, o bien utilizar un programa específico, como ejemplos de software presentes en el mercado se pueden citar Gabi (IKP), LCAiT (Chalmers), SimaPro⁽¹⁾ (Pré Consultants) uno de los más extendidos por su facilidad en el manejo, Ecopro⁽²⁾, LCA Inventory Tool⁽³⁾, TEAM (ecobilan group), Humberto (IFEU). La tabla 1.2 presenta algunas de las herramientas existentes en el mercado actualmente.

Tabla 1.2 Principales herramientas utilizadas en la elaboración de ACV

Software	Compañía	País	Observaciones	Más información
Gabi	Stuttgart University	Alemania	Este programa ofrece un análisis económico.	www.gabi-software.com
Simapro	Pré-consultants	Holanda	Compara y analiza complejos productos descomponiéndolos en todos sus materiales y procesos.	www.pre.nl
Boustead	Bousted Consulting	Reino Unido	Aplicación industria química, plásticos, acero, etc.	www.bousted-consulting.co.uk
LCAit	Chalmers Industriteknik	Suecia	Balance de energía y materiales. Aplicación principal en el sector envases y productos de papel.	www.ekologik.cit.chalmers.se
Euklid	Fraunhofer-Institut	Alemania	Productos industriales	www.ivv.fgh.de
KCL ECO	Finish Pulp and Paper Research Institute	Filandia	Industria papelera	www.kcl/fi/eco/
WISARD	Pricewaterhouse Coopers	Francia	Análisis del impacto económico y ambiental de residuos sólidos municipales.	www.pwcglobal.com
Umberto	Ifeu-Institut	Alemania	Preparación de ACV, ecobalances.	www.ifeu.de/umberto.htm
TEAM	Ecobilan	Francia	Incluye más de 500 módulos de diferentes sectores	www.pwcglobal.com

1.2.2.3 Evaluación de impacto del ciclo de vida (EICV)

La Evaluación de Impacto del Ciclo de Vida (EICV), es la tercera fase del ACV descrito en la Norma ISO 14040. El propósito de la EICV es evaluar los resultados del análisis de inventario del ciclo de vida (ICV) del sistema de un producto (ISO. 2003) para comprender mejor su significado ambiental. La fase de la EICV modeliza las variables ambientales seleccionadas, denominadas categorías de impacto, y utiliza indicadores de categoría para condensar y explicar los resultados del ICV. Los indicadores de categoría tienen como función reflejar las emisiones agregadas o recursos usados para cada categoría de impacto. Estos indicadores de categoría representan los “impactos ambientales potenciales” descritos en la Norma ISO 14040. Además, la EICV facilita la fase de interpretación del ciclo de vida. La EICV incluye varios pasos según la norma ISO 14.042:



*Obligatorio en estudios comparativos

La EICV como parte de un ACV global puede, por ejemplo, usarse para (ISO 1999):

- identificar las oportunidades de mejora en el sistema de productos y ayudar en su jerarquización;
- caracterizar o comparar un sistema de producto y sus procesos unitarios en el tiempo;

- realizar comparaciones relativas entre sistemas de producto basadas en los indicadores de categoría seleccionados;
- indicar las variables ambientales para las que otras técnicas puedan aportar datos ambientales complementarios e información útil para los responsables de la toma de decisiones.

La EICV es un proceso que pretende identificar y caracterizar los efectos sobre el medio ambiente del objeto en estudio, utilizando los resultados obtenidos durante la fase de inventario y convertir la información obtenida en una información interpretable. El objeto en esta fase es transformar los centenares de valores de cargas ambientales (emisiones, recursos consumidos, etc.) obtenidos en el inventario, en un número reducido de impactos ambientales. En general, ese proceso implica la asociación de datos del inventario con impactos ambientales específicos, y la valoración de dichos impactos. El nivel de detalle, la elección de impactos evaluados y las metodologías usadas dependen del objetivo y alcance del estudio (ISO, 1997). Ésta es una fase complicada, que aún se encuentra en proceso de perfeccionamiento, y se desarrolla normalmente en cuatro pasos (Puig et al. 2000):

1. **Clasificación:** Los datos procedentes del análisis de inventario son agrupados en diversas categorías en base al impacto sobre el medio al cual pueden contribuir (por ejemplo: agotamiento de recursos, nitrificación del suelo y de las aguas, efecto invernadero, erosión, etc.).
2. **Caracterización:** Se evalúa el efecto total del sistema del producto sobre cada una de las categorías de impacto ambiental (por ejemplo: ¿qué acidifica más, el SO₂ o el NO₂? y ¿cuánto más?).
3. **Normalización:** Los resultados de la caracterización se contrastan respecto a un valor de referencia, con tal de ver su relevancia.
4. **Valoración:** Se establece el valor relativo de cada categoría de impacto ambiental, con tal de poder priorizar las acciones que reducen los impactos ambientales más problemáticos en un momento y lugar determinados.

Frecuentemente termina con un único valor o índice, resultado de realizar la suma ponderada entre las contribuciones a todos los impactos ambientales. Este elemento del ACV implica que se introducen valores subjetivos en la metodología, de manera que hay que vigilar mucho como se está realizando.

De esta serie de elementos que conforman la EICV, tanto la normalización como la valoración son etapas opcionales que pueden ser utilizadas dependiendo del objetivo y alcance del estudio de ACV.

La clasificación consiste en asignar las cargas ambientales a diferentes categorías de impactos. Este proceso se realiza teniendo en cuenta que una misma carga ambiental puede asignarse a más de una categoría de impacto, puesto que lo que se persigue es caracterizar los impactos potenciales (Figura 1.3).

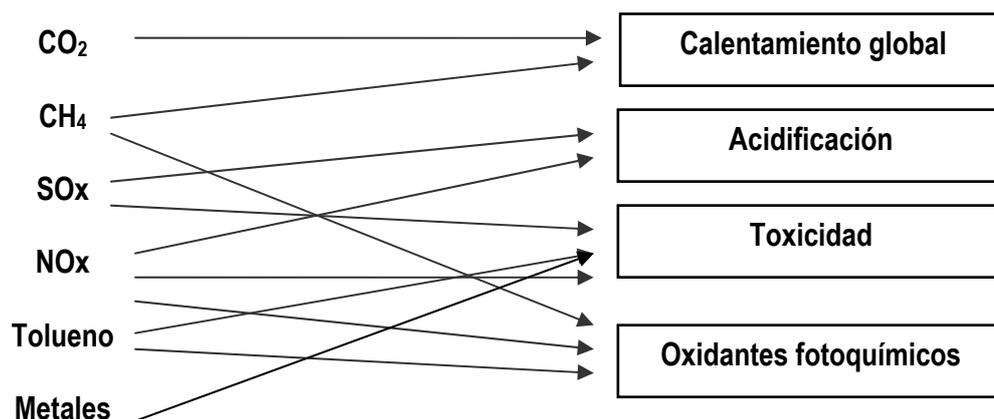


Figura 1.3 Clasificación de diferentes cargas ambientales

Fuente: Muñoz 2006.

En la clasificación, se agrupan las intervenciones ambientales (recursos consumidos, emisiones al ambiente) identificadas en el análisis de inventario en diversas categorías o indicadores del impacto, según los efectos ambientales que se espera produzcan. Por ejemplo, el CO₂ y las emisiones de CH₄ se clasifican en la categoría de calentamiento global, mientras que el SO_x y las emisiones de NO_x se clasifican en la categoría de acidificación (ver Figura 1.3).

Este paso no suele requerir trabajo en la práctica, ya que la clasificación está implícita en los modelos de impacto incluidos en los programas informáticos para la realización de ACV. Algunas veces es necesario incluir en dichos modelos alguna sustancia que no está considerada por defecto.

En la caracterización se cuantifica el efecto de las diferentes sustancias a un determinado impacto ambiental al cual contribuyen. Esto se lleva a cabo mediante modelos científicos. La caracterización es por tanto un proceso objetivo. Para cada categoría de impacto se obtiene una puntuación. El conjunto de puntuaciones se denomina el “perfil ambiental” del producto o del sistema. En la tabla 1.3 se detallan algunas de las categorías de impacto que se consideran habitualmente, con las unidades que se expresan y su alcance geográfico.

Tabla 1.3 Clasificación de las diferentes categorías de impacto atendiendo al área de protección que corresponden, unidades equivalentes, escala geográfica y obligatoriedad de incluirlas según CML.

Categoría de impacto	Área de protección ⁽¹⁾	Unidades ⁽²⁾	Escala geográfica
Entradas			
Agotamiento recursos abióticos	IV	kg Sb a ^{-1 (+)}	Global
Energía	IV	MJ kg ⁻¹	Global
Uso del suelo competitividad	IV		Local
Pérdida soporte vida	I, II, III		Local
Pérdida Biodiversidad	II		Local
Salidas			
Cambio climático	I, II, III	kg CO ₂	Global
Agotamiento ozono	I, II, III, IV	kg CFC11	Global
Acidificación	I, II, III, IV	kg SO ₂	Continental/ Regional/Local/ Global
		kg H ⁺ (*)	
Eutrofización	I, II, III	kg PO ₃ ⁻	Continental/ Regional/Local
Formación Foto-oxidantes	I, II, III, IV	kg etileno	Continental/ Regional/Local
Toxicidad Humana	I	kg 124 DCB ⁽³⁾	Continental/ Regional/Local/ Global
		kg Pb aire (*)	
Ecotoxicidad Terrestre	II, IV	kg 124 DCB ⁽³⁾	Continental/ Regional/Local/ Global
		kg Zinc aire (*)	
Acuática marina	II, IV	kg 124 DCB ⁽³⁾	Continental/ Regional/Local/ Global
		kg Zinc agua (*)	
Sedimento agua dulce	II, IV	kg 124 DCB ⁽³⁾	Continental/ Regional/Local
Sedimento marino	II, IV	kg 124 DCB ⁽³⁾	Continental/ Regional/Local
Otros			
Desecación		m ³	Local
Radiaciones			Regional/Local
Olor			Local
Ruido			Local

(1) Áreas de protección: I salud humana, II entorno natural, III entorno modificado por el hombre, IV recursos naturales.

(2) Unidades propuestas por (Guinée et al. 2002) a excepción de (+) TEAM (1999) y (*) Audsley (1997)

(3) DCB = Diclorobenceno

Fuente: Guinée et al. 2002 y Audsley 1997.

La normalización, se usa para simplificar la interpretación del resultado. Este paso es considerado opcional en ISO 14042, siendo un procedimiento que se requiere para demostrar hasta qué grado una categoría de impacto determinada contribuye de forma significativa al problema ambiental global. La normalización es pues, el cálculo de la magnitud de los resultados de los indicadores de categoría a una información de referencia.

El objetivo de la normalización de los resultados de los indicadores es comprender mejor la magnitud relativa de cada resultado del indicador del sistema de productos o procesos en estudio.

El cálculo de la magnitud de los resultados de los indicadores con relación a una información de referencia (a menudo denominado normalización) es un elemento opcional que puede resultar útil, por ejemplo, en:

- la búsqueda de inconsistencias;
- el suministro y comunicación de información sobre la importancia relativa de los resultados de los indicadores, y
- la preparación de procedimientos adicionales tales como la agrupación, la ponderación o la interpretación de ciclo de vida.

Esta operación consiste en transformar un resultado del indicador dividiéndolo por un valor de referencia seleccionado. Algunos ejemplos de valores de referencia son:

- las emisiones totales o los recursos utilizados en un área determinada, la cual puede ser global, regional, nacional o local;
- las emisiones totales o los recursos utilizados en un área determinada per cápita o una medida con una base similar y,
- un escenario de partida, tal como un sistema de productos alternativo dado.

La selección del sistema de referencia debería considerar la consistencia de las escalas espacial y temporal del mecanismo medioambiental y del valor de referencia.

El factor de normalización modifica la salida de los elementos obligatorios de la fase de la EICV. Puede resultar aconsejable utilizar varios sistemas de referencia para mostrar las consecuencias sobre las salidas de los elementos obligatorios de la fase de la EICV.

Un análisis de sensibilidad puede aportar información adicional acerca de la elección de referencia. El conjunto de los resultados del indicador normalizados representa un perfil de EICV normalizado (ISO 1999).

Finalmente, en la valoración se realiza una evaluación cuantitativa de la importancia relativa de las distintas categorías de impacto. Esta evaluación se basa en criterios socioeconómicos y no científicos, con lo que se corre el riesgo de perder objetividad. Los factores de peso utilizados pueden basarse en valores monetarios de los daños producidos al medio, coste para la prevención, etc.

1.2.2.4 Interpretación de resultados

Esta es la fase del ACV donde se combinan los resultados del análisis de inventario con la evaluación de impacto, o en el caso de estudios de análisis de inventario de ciclo de vida, los resultados del análisis de inventario solamente, de acuerdo con los objetivos y alcance definidos. Los resultados de esta interpretación pueden adquirir la forma de conclusiones y recomendaciones para la toma de decisiones, de forma consistente con el objetivo y alcance de estudio. La fase de interpretación puede abarcar el proceso iterativo de examen y revisión del alcance del ACV, así como la naturaleza y calidad de los datos recogidos de acuerdo con el objetivo definido. Las conclusiones de la fase de interpretación deberían reflejar los resultados de cualquier análisis de sensibilidad que se haya realizado.

Aunque las acciones y decisiones subsecuentes pueden incorporar implicaciones medioambientales identificadas en los resultados de la interpretación, se mantienen fuera del alcance del estudio de ACV, en tanto que otros factores, como la realización técnica y los aspectos económicos y sociales también se consideran (ISO 1997).

En esa fase del ACV y para ver la influencia de las suposiciones más importantes, se recomienda efectuar un análisis de sensibilidad con el fin de analizar los cambios en los resultados del ACV como consecuencia de variar datos sensibles de inventario, es decir, datos que afectan mucho en el resultado final, con lo que pequeñas variaciones dan lugar a cambios importantes en los resultados, o bien datos con mucha incertidumbre, y de esta manera se pueden obtener conclusiones más ajustadas.

1.2.2.5 Puntos fuertes y débiles y limitaciones actuales en el uso de ACV.

El Análisis del Ciclo de Vida (ACV) es una herramienta inclusiva. Todas las entradas y emisiones necesarias en muchas etapas y operaciones del ciclo de vida se consideran están dentro de los límites del sistema. Esto incluye no solamente las entradas y las emisiones para la producción, distribución, y disposición, si no que también incluye las entradas y las emisiones indirectas - por ejemplo de la producción inicial de la energía usada - sin importar cuando o donde ocurren. El ACV amplía la discusión sobre preocupaciones ambientales más allá de una sola etapa, y procura tratar una amplia gama de etapas ambientales, usando una metodología cuantitativa, proporcionando una base objetiva para la toma de decisiones.

Según Guinée et al., (2002), la principal característica del ACV, es su naturaleza holística, además su fuerza principal es también su limitación principal, puesto que el amplio alcance de analizar el ciclo de vida entero de productos y de procesos se puede alcanzar solamente a expensas de simplificar otros aspectos.

Desafortunadamente, el ACV no puede determinar los efectos ambientales reales del sistema. La normativa estándar ISO 14.042, que se ocupa de la evaluación del impacto del ciclo de vida (EICV), advierte especialmente que el ACV no predice impactos reales ni determina seguridad, riesgos, o si los umbrales están excedidos. Los efectos ambientales reales de emisiones dependerán de cuándo, dónde y cómo se vierten en el ambiente.

Ninguna herramienta puede hacer todo, así que en ocasiones es necesario una combinación de herramientas complementarias para una evaluación ambiental total. Sin embargo el ACV es una de las herramientas más utilizadas para realizar estudios ambientales de diferente índole.

A continuación se resume la característica principal del ACV, destacando sus puntos fuertes y sus debilidades.

Característica principal:

Considera todas las entradas (energía, recursos) y las salidas (emisiones, residuos) durante el ciclo de vida entero de un producto o de un proceso, expresándolos como consecuencias potenciales para el medio ambiente.

Puntos fuertes:

1. Basado en el ciclo de vida entero de un producto o proceso
2. Cuantitativo
3. Detallado
4. Objetivo (Hasta la valoración)
5. Análisis de los impactos ambientales
6. Señala los aspectos relevantes
7. Buen conocimiento del sistema del producto
8. Normalizado y comparable
9. Transparente

Puntos Débiles:

1. Fuerte inversión en tiempo y conocimientos
2. Complejo
3. Se necesita una gran cantidad de datos y su disponibilidad es una limitación. Actualmente hay bases de datos disponibles en varios países, pero en la práctica, los datos son con frecuencia obsoletos, incomparables, o de calidad desconocida.
4. Dificultad para evaluar impactos locales
5. Dificultad para evaluar diferencias temporales
6. Se basa mayoritariamente en modelos lineales
7. Implica hipótesis y valores subjetivos
8. Las consecuencias para el medio ambiente son solamente potenciales y no verdaderas.

9. Los mecanismos de mercado u otros efectos secundarios sobre el desarrollo tecnológico no están incluidos
10. El ACV no incluye los aspectos económicos y sociales relacionados con el producto o proceso.

Aunque actualmente el ACV es bastante utilizado por muchas empresas en la fase de desarrollo de sus productos, hay todavía algunas limitaciones que impiden un uso más extenso. Algunas de estas limitaciones son:

- Aspectos metodológicos poco desarrollados: asignación de cargas, nuevas categorías de impacto ambientales. En determinados productos, estos impactos pueden ser determinantes, de manera que una metodología que no los considere es menos útil para evaluarlos.
- Falta de datos (el proceso de obtención de datos es caro, en el Estado Español todavía no existe una base de datos representativa de la tecnología actual). Sin estos datos, la aplicación del ACV es más cara, y los resultados pueden ser menos fiables.
- Poco consenso internacional en algunas fases (valoración, normalización).
- Desconocimiento del ACV por parte de profesionales del proceso productivo. En muchos países el ACV ya se incluye normalmente en las escuelas de diseño e ingeniería, pero en el Estado Español el desconocimiento es todavía grande.

1.2.3 Bibliografía

(1) <http://www.pre.nl>

(2) <http://www.empa.ch>

(3) <http://www.ekologik.cit.chalmers.se>

AENOR. 2001. Asociación Española de Normalización y Certificación. Madrid, España.

Audsley E. 1997. Harmonisation of Environmental Life Cycle Assessment. European Commission DG VI Agriculture. Final Report concerted action AIR3 –CT94-2028.

BUWAL. 1998. Bewertung in Ökobilanzen mit der Methode der Ökologischen Knappheit Ökofactoren 1997. Schriftenreihe Umwelt. No.297. Bern, Switzerland.

CML. 1992. Environmental Life Cycle Assessment of Products. Guide and Backgrounds. Leiden University, The Netherlands.

Fava J.A. Page A. 1992. Application of product life cycle assessment to product stewardship and pollution prevention programs. *Water Science and Technology* 26 (1-2), 275-287.

Fullana P. Rieradevall J. 1997. 'ACV 2000' Estado actual y perspectivas de futuro del análisis del ciclo de vida en España. El ACV, una herramienta de evaluación y mejora ambiental de productos, procesos y servicios. Asociación española para la promoción del desarrollo del análisis del ciclo de vida. Barcelona.

Guinée J.B. Gorrée M. Heijungs R. Huppes G. Koning A. Wegener A. Suh S. Udo de Haes H. Bruijn H. Duin R. Huijbregts M. 2002. Handbook on Life Cycle Assessment. Operational Guide to the ISO Standards. Dordrecht, The Netherlands. Kluwer.

Huppes G. 1996. LCA yesterday, today and tomorrow. Centre of Environmental Science (CML). Leiden University, The Netherlands.

ISO. 1997. ISO 14040: Environmental management – Life cycle assessment – Principles and Framework. Geneva, Switzerland.

ISO. 1998. ISO 14041: Environmental management – Life cycle assessment – Goal and Scope Definition and Inventory Analysis. Geneva, Switzerland.

- ISO. 1999. ISO 14042 Environmental management – Life cycle assessment – Life cycle impact interpretation. Geneva, Switzerland
- ISO. 2003. ISO TR 14047. Gestión medioambiental. Análisis del ciclo de vida. Ejemplos para la aplicación de ISO 14042.
- Miettinen P. Hamalainen R.P. 1997. How to benefit from decision analysis in environmental life cycle assessment (LCA). European Journal of Operational Research 102, 279-294.
- Muñoz I. 2006. Seminario Introducción al ACV. Institut de Ciència i Tecnologia Ambientals, UAB. Bellaterra, Barcelona.
- Puig R y colaboradores. 2002. “Libre didàctic de l’anàlisi de cicle de vida”. Dept. Medi Ambient. Publicació electrònica en pdf: <http://www.gencat.net/mediamb/xarxaacv/acv.htm>.
- Udo de Haes H.A. Joliet O. Finnveden G. Hauschild M. Krewitt W. Muller-went R. 1999. Best available practice regarding impact categories and category indicators in life cycle impact assessment – background document for the second working group on life cycle impact assessment of SETAC-Europe (WIA 2). International Journal of Life Cycle Assessment 4 (2).
- TEAM. 1999. Tools for Environmental Analysis and Management. Ecobilan group.

1.3 Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) para el Tratamiento de Aguas Residuales.

En este apartado se describen los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs), que fundamentan un grupo de tecnologías utilizadas para el tratamiento de aguas residuales. De entre ellos se abordan con más detalle los procesos de Fotocatálisis Heterogénea (UV + TiO₂ y UV + TiO₂ + H₂O₂), Reacciones de Fenton (Fe(II) + H₂O₂) y foto-Fenton (UV + Fe(II) + H₂O₂) y el acoplamiento de procesos fotocatalíticos a una etapa biológica en el tratamiento de aguas contaminadas, pues son los procesos que se comparan y evalúan ambientalmente en la segunda parte de este trabajo. Se describieron los aspectos fundamentales de cada proceso, características, ventajas y desventajas.

1.3.1 Introducción

Muchas de las aguas residuales incorporan agentes contaminantes que las hacen inadecuadas para los tratamientos biológicos convencionales, debido a su toxicidad, estabilidad química o dificultad de mineralización completa. Por consiguiente, surge la necesidad de desarrollar tecnologías efectivas para la destrucción de este tipo de contaminantes. Entre ellos destacan los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) (Legrini et al. 1993), estos procesos, aunque utilizan diferentes sistemas de reacción, se caracterizan por la generación en condiciones suaves, de oxidantes químicos muy reactivos como los radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), los cuales pueden degradar una amplia variedad de contaminantes orgánicos en el agua (Irmak et al. 2006, Bolton & Cater, 1994). El término PAO fue acuñado en el año 1987 (Glaze et al. 1991), engloba aquellos procesos químicos basados en la generación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) altamente reactivos, debido a su elevado poder oxidante (ver tabla 1.4). Estos radicales no son selectivos y, por consiguiente, reaccionan con una variada gama de compuestos orgánicos solubles (Andreozzi et al. 1999).

Tabla 1.4. Potencial de oxidación de algunos oxidantes en agua

Substancia	Potencial de oxidación (V(ENH))
Flúor	3.03
Radical Hidroxilo	2.80
Oxígeno atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de Hidrógeno	1.77
Permanganato	1.67
Cloro	1.36
Oxígeno	1.23

Fuente: US.EPA 1998.

Las limitaciones que presentan los tratamientos biológicos convencionales frente a compuestos de elevado peso molecular poco biodegradables, o ante la presencia de compuestos potencialmente tóxicos, no lo son para estas técnicas. La versatilidad de los PAOs se encuentra en el hecho de que ofrecen diferentes maneras de producir los radicales hidroxilo. Así, la generación de radicales hidroxilo se puede acelerar por la combinación de algunos agentes oxidantes como ozono (O_3), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), radiación UV, sales de hierro [Fe(II) y Fe(III)] y catalizadores como dióxido de titanio (TiO_2).

Los PAOs se pueden clasificar en procesos homogéneos y heterogéneos:

- Procesos homogéneos:

- a) Sin irradiación:

- Ozonización en medio alcalino ($O_3/ \cdot OH$)

- Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2) y ($O_3/H_2O_2/ \cdot OH$)

- Peróxido de hidrógeno y catalizador [$H_2O_2/Fe(II)$]

- Electroquímica: Oxidación anódica y Electro-Fenton

- b) Con irradiación:

- b₁) Energía procedente de radiación ultravioleta (UV)

- Ozonización y radiación ultravioleta (O_3/UV)

Peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

Ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

foto-Fenton [$\text{Fe}(\text{II})/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$]

b₂) Energía procedente de ultrasonidos (US)

Ozonización y ultrasonidos (O_3/US)

Peróxido de hidrógeno y ultrasonidos ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$)

▪ Procesos heterogéneos:

a) Sin irradiación:

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

b) Con irradiación:

Ozonización fotocatalítica ($\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$)

Fotocatálisis heterogénea ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$)

Entre los PAOs más ampliamente empleados se incluyen: oxidación fotocatalítica heterogénea con TiO_2 (Yano et al. 2005, Vogna et al. 2004, Balcioglu et al. 2000, Sánchez et al. 1998), tratamiento con ozono (frecuentemente combinado con H_2O_2 , UVA o ambos) (Balcioglu et al. 2000, Malato et al. 1998, Sánchez et al. 1998), sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (Yano et al. 2005, Vogna et al. 2004, Balcioglu et al. 2000) y reacciones tipo Fenton y foto-Fenton (Torrades et al. 2004, Pérez et al. 2002, Balcioglu et al. 2000).

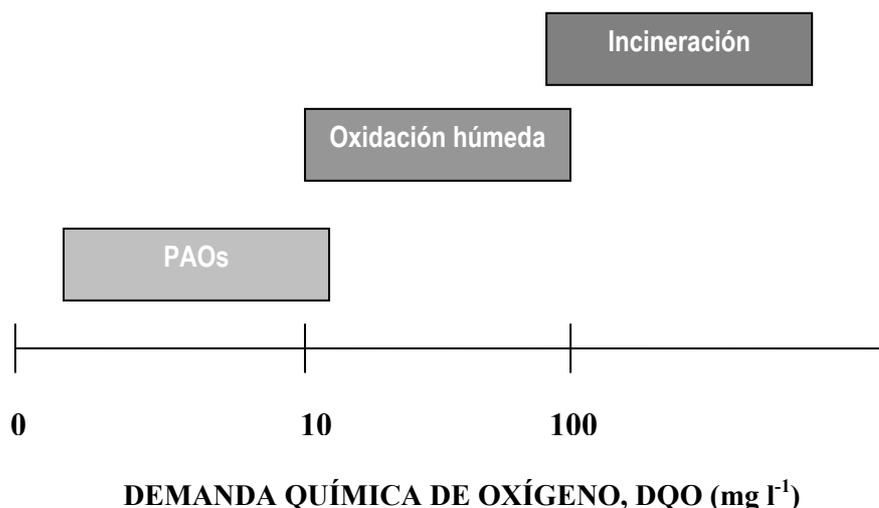


Figura 1.4. Adecuación de diferentes tecnologías de tratamiento de aguas en función de la carga contaminante. Fuente: Andreozzi et al. 1999

Una característica común de todos los PAOs es su eficiencia para tratar efluentes relativamente diluidos, con concentraciones menores de 10 g/L de DQO. Para mayores concentraciones, el elevado consumo de agente oxidante hace preferibles otras técnicas de oxidación directa tales como la oxidación húmeda ó la incineración (ver Figura 1.4).

Una de las consideraciones más importantes al utilizar los PAOs como tratamiento de aguas contaminadas es que la utilización de éstos es costosa y, por consiguiente, es obvio que su aplicación no debe reemplazar, siempre que sea posible, los tratamientos más económicos como la degradación biológica (Pulgarin et al. 1999). Las potencialidades ofrecidas por los PAOs pueden explotarse al integrarse como etapa previa a los tratamientos biológicos.

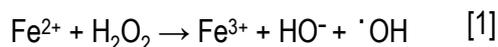
1.3.2 Reacciones de Fenton y foto-Fenton

El reactivo de Fenton se conoce desde el siglo XIX cuando fue descubierto por Henry J.H. Fenton (Fenton 1894) y es en la actualidad objeto de numerosas investigaciones (Irmak et al. 2006). De entre los distintos tipos de PAOs, la reacción de Fenton ha mostrado un potencial considerable para lograr la degradación de numerosos compuestos orgánicos. Además, resulta una técnica de funcionamiento sencillo, alta reactividad y con mínima descarga de oxidantes químicos y/o tóxicos al ambiente (Swaminathan et al. 2003, Bigda 1995).

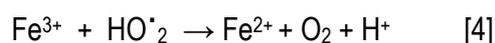
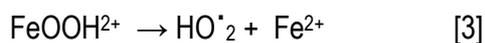
Junto con la reacción de foto-Fenton, con la cual cierra un ciclo catalítico de degradación de materia orgánica, la reacción de Fenton es considerada una de las técnicas más prometedoras en la remediación de aguas contaminadas con compuestos tóxicos no biodegradables (Bossmann et al. 1998). Su efectividad ha sido probada con éxito en la mineralización de compuestos recalcitrantes como PCBs (Huston & Pignatello 1999), herbicidas clorados (Pignatello 1992), clorofenoles (Ruppert et al.1993), y para el tratamiento de efluentes textiles (Pérez et al. 2002) y blanqueo de pastas papeleras (Muñoz et al. 2005).

La utilización secuencial de las reacciones de Fenton y foto-Fenton configura un sistema reactivo catalítico. El mecanismo aceptado se basa en un conjunto de etapas elementales.

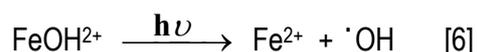
En la Reacción de **Fenton**, la generación de radicales hidroxilo tiene lugar al combinar peróxido de hidrógeno y una sal de hierro [Fe(II)], mezcla denominada reactivo de Fenton. Se trata de una reacción térmica muy rápida que se produce en oscuridad [1]:



El ion férrico formado puede reducirse a través de una serie de etapas, para formar de nuevo ion ferroso. Este segundo conjunto de etapas se denomina *Fenton-like*, es más lento que el proceso de Fenton, y permite la regeneración de Fe(II) (Pignatello 1992). El mecanismo global resulta de carácter catalítico. Para ello, es necesario que el peróxido se encuentre en exceso respecto a la cantidad de hierro añadida [2-4] a 25°C:

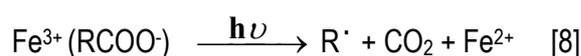
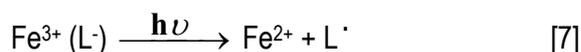


La presencia de una fuente de luz acelera la degradación de contaminantes (Pulgarin et al. 1996). El proceso recibe el nombre de **foto-Fenton** [5-6], y en este caso el reciclaje de Fe(III) es posible a través de un proceso fotorreductor:



Paralelamente, la irradiación de Fe(III) + H₂O₂ (reacción de Fenton-like fotoasistida) da lugar a la formación de intermedios de hierro con alto estado de oxidación, responsables del ataque directo a la materia orgánica (Pignatello et al. 1999, Bossmann et al. 1998). La absorción de luz visible por parte del complejo formado entre Fe(III) y el peróxido parece ser la causa de la formación de tales oxidantes. Aparece, por tanto, una vía alternativa de oxidación de contaminantes al margen del radical hidroxilo.

Por otro lado, se ha demostrado que ciertos compuestos orgánicos generan intermedios de oxidación capaces de formar complejos fotosensibles con Fe(III) y de regenerar así Fe(II) [7] (Hislop & Bolton 1999). Este proceso ha sido probado con éxito en los complejos formados entre Fe(III) y ácidos carboxílicos [8], especies que aparecen como intermedios de degradación de casi todos los contaminantes tratados con las reacciones de Fenton (Brillas et al. 1998). Recientemente, se ha demostrado también que la adición de estos compuestos orgánicos, ligandos (L), junto con el reactivo de Fenton incrementa el rendimiento de las reacciones de oxidación. El oxalato es un ejemplo de este tipo de compuestos (Hislop & Bolton 1999, Safarzadeh et al. 1996).



La efectividad de las reacciones de Fenton depende del pH, sobre todo en la reacción de foto-Fenton (Pignatello et al. 1999). El valor óptimo se encuentra entre 2.8 y 3, donde el Fe(III) existe en solución, mayoritariamente como $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$. A valores de pH inferiores, el Fe(III) aparece como $\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6$ y es mucho menos efectivo en la absorción de luz y en la producción de $\cdot\text{OH}$ (Safarzadeh et al. 1996). Asimismo, a un pH mayor el hierro precipita como hidróxido férrico, desapareciendo de la disolución. Este grupo de reacciones requiere, por tanto, un control riguroso de pH. Bajo las condiciones descritas, hablamos de las reacciones Fenton y foto-Fenton como procesos catalíticos o fotocatalíticos desarrollados en fase homogénea, donde el hierro actúa de catalizador (Andreozzi et al, 1999).

El consumo de reactivos químicos y especialmente la elevada demanda de energía eléctrica, son problemas comunes a todos los PAOs (Bauer & Fallman 1997). Sin embargo, no todos los procesos fotoasistidos exigen luz con la misma energía. La fotólisis directa de O_3 o H_2O_2 requiere fotones de baja longitud de onda ($< 310 \text{ nm}$) (Huston & Pignatello 1999), mientras que procesos como la fotocatalisis con TiO_2 o las reacciones de foto-Fenton emplean radiaciones de hasta 380 y 410 nm respectivamente (Hoffman et al. 1995). A su vez, la mezcla de Fe(III) con H_2O_2 , puede absorber fotones de hasta 550 nm (Pignatello et al. 1999). Por lo tanto, desde el punto de vista económico, los procesos de foto-Fenton presentan ventajas respecto a otros PAOs, ya que para su activación es suficiente disponer de la región visible y UVA del espectro, hecho que permite reducir su coste al poder llevarse a cabo en presencia de luz solar (Safarzadeh et al. 1996). No obstante, se trata de una técnica que necesita un elevado consumo de reactivo, en concreto, H_2O_2 .

La reacción de Fenton ha sido empleada recientemente en diferentes procesos de tratamiento de aguas contaminadas debido a su fácil aplicación, ya que no requiere ni reactivos ni aparatos sofisticados para la producción de radicales (Andreozzi et al. 1999). Además, la mezcla reactiva es considerada también un *reactivo limpio* (Huston & Pignatello 1999). Una vez acabado el tratamiento, el hierro puede eliminarse del medio como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ precipitado, con sólo aumentar el pH. Sin embargo, si la concentración de hierro utilizada en la reacción es pequeña, éste podría perfectamente quedar disuelto en el agua después del tratamiento sin afectar su calidad.

Por otro lado, el peróxido residual se descompone rápidamente en O_2 y H_2O , dejando la solución libre de residuos. Finalmente, destacar que el hierro es muy abundante y no tóxico, mientras que el peróxido de hidrógeno es un reactivo de bajo coste y benigno, además es fácil de transportar y manejar (Safarzadeh et al. 1996).

Por otro lado, la capacidad de estas reacciones de llevar a cabo una mineralización total de los contaminantes genera productos que son constituyentes naturales del medio y no introducen ninguna especie contaminante adicional. En muchos casos, la velocidad de mineralización que se consigue con las reacciones de Fenton supera claramente a la de otros PAOs (Bauer & Fallman 1997). Como el resto de PAOs, opera normalmente a presión y temperatura ambiente (Glaze et al. 1987). Por último, destacar que se trata de una técnica potencialmente aplicable a escala industrial (Oliveros et al. 1997).

1.3.3 Fotocatálisis Heterogénea (FCH)

El término Fotocatálisis se introdujo en la terminología científica a principios de 1930. Cuando al hablar de Fotocatálisis se referencia a una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o sustrato (Braslavsky & Houk 1988). En el caso de Fotocatálisis Heterogénea (FCH), las foto-reacciones transcurren en la superficie del catalizador (en la interfase líquido-sólido ó gas-sólido).

La Fotocatálisis Heterogénea permite la degradación, e incluso la mineralización, de contaminantes orgánicos recalcitrantes presentes en el agua o en el aire, básicamente mediante el uso de un semiconductor, una fuente de irradiación y la presencia de oxígeno en el medio de reacción. Algunas compañías, sobre todo japonesas, han desarrollado varios productos basados en el TiO_2 con estos fines (Anpo 2000). La metodología de destrucción de la contaminación que utiliza el TiO_2 iluminado cumple varios de los principios de la Química Verde. Por ejemplo, el TiO_2 es un semiconductor inocuo que opera a temperatura ambiente, actúa bajo la acción de luz ultravioleta de manera limpia y no agota su fotoactividad tras una única utilización.

Todos los procesos químicos que ocurren bajo irradiación y que utilizan partículas de semiconductor dispersas en un fluido se incluyen en el término Fotocatálisis Heterogénea. En ella se incluyen transformaciones moleculares fotoinducidas o reacciones que tienen lugar en la superficie de un catalizador. Así, dependiendo del sitio donde se produzca la excitación inicial, la fotocatalisis puede dividirse en dos tipos de procesos (Doménech & Peral 2002):

- **Fotoreacción Catalizada:** cuando la fotoexcitación inicial ocurre en la molécula adsorbida en la superficie del catalizador, que es la que interacciona con el catalizador en su estado fundamental.
- **Reacción FotoSensibilizada:** cuando la excitación tiene lugar en el catalizador, de manera que éste es el que transfiere electrones o energía a la molécula adsorbida en estado fundamental.

La reacción fotosensibilizada (Figura 1.5), es el caso más general en los Procesos Fotocatalíticos en fase heterogénea. En esta reacción, es el semiconductor el que se excita al absorber luz suficientemente energética, produciéndose transiciones electrónicas entre la banda de valencia y la de conducción. En este caso, la transferencia electrónica ocurre por donación de un electrón de la banda de conducción del semiconductor a una especie aceptora adsorbida en la superficie del sólido. Simultáneamente, ocurre la transferencia de un electrón de una especie adsorbida con orbitales donadores a la banda de valencia del semiconductor.

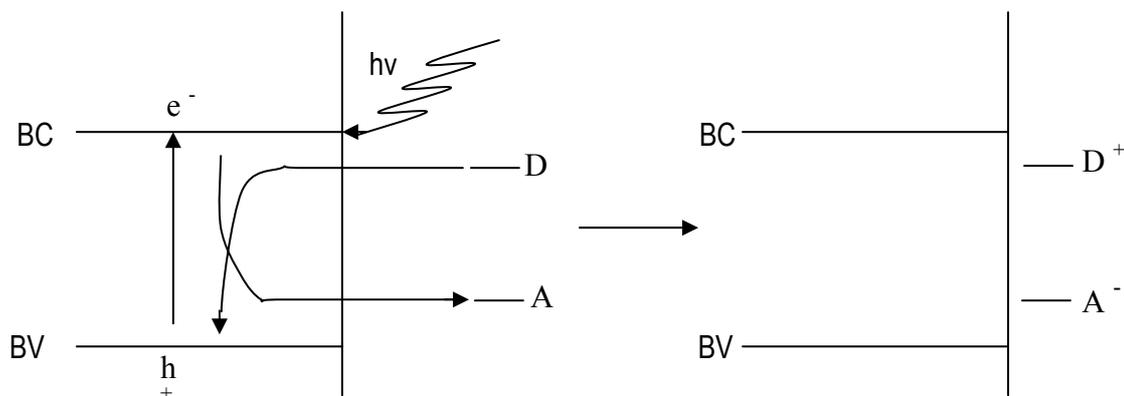


Figura 1.5 Transferencia electrónica en una reacción sensibilizada

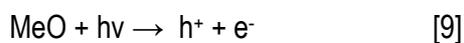
Fuente: Doménech & Peral 2002

Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas como, por ejemplo, TiO₂, ZnO, CdS, óxidos de hierro, WO₃, Zns, etc. Estos materiales son económicamente asequibles e incluso muchos de ellos están presentes en la naturaleza, participando en procesos químicos. Además, muchos de estos materiales se excitan con luz no demasiado energética, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide en la superficie terrestre ($\lambda > 310$ nm), lo cual incrementa el interés de dichos materiales para un posible aprovechamiento de la luz solar incidente. No obstante, los fotocatalizadores más investigados hasta el momento, han sido los óxidos semiconductores y, en concreto, el TiO₂ (Doménech & Peral 2002).

Los procesos que ocurren en la interfaz deben cumplir los principios termodinámicos: los huecos fotogenerados dan lugar a la reacción de oxidación $D + h^+ \rightarrow D^+$, mientras que los electrones de la banda de conducción dan lugar al proceso $A + e^- \rightarrow A^-$ (ver Figura 1.5). Los semiconductores más usuales presentan bandas de valencia con potencial oxidante y bandas de conducción moderadamente reductoras. Así pues, en presencia de especies rédox adsorbidas en la partícula de semiconductor y bajo iluminación, ocurren reacciones de oxidación y de reducción simultáneamente en la misma superficie del semiconductor en un proceso que recuerda la corrosión metálica.

Un aspecto importante del proceso fotocatalítico es la funcionalización previa de la superficie de un semiconductor que ocurre cuando éste se sumerge en una disolución acuosa o bien cuando entra en contacto con vapor de agua en reacciones en fase gas. En concreto, con referencia a un óxido metálico, se produce una hidroxilación, que genera el establecimiento de sitios reactivos para la captura de los portadores de carga (H^+ y E^-). Así, para un semiconductor genérico MeO, los primeros eventos que tienen lugar al iluminar la interfaz semiconductor-electrólito son los siguientes (Doménech & Peral 2002):

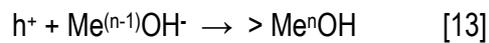
Fotogeneración de cargas



Captura de los portadores en la superficie



Recombinación de cargas en la superficie

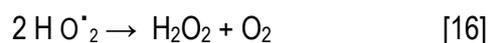


donde $> Me^nOH$, representa la especie activa superficial.

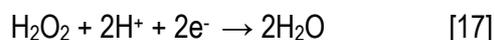
Estos procesos ocurren en fracciones de segundo. Así, por ejemplo, en el caso del TiO_2 la generación de las cargas es del orden de los fs ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$), mientras que su captura está en el intervalo de los ns ($1 \text{ ns} = 10^{-9} \text{ s}$). Finalmente, la recombinación superficial es del orden de los ns: 100 ns para los electrones y 10 ns para los huecos (Hoffmann et al. 1995). Estos tiempos característicos de las diferentes etapas dan cuenta de la posibilidad de que tanto los electrones como los huecos fotogenerados puedan subsistir un tiempo suficiente en los sitios reactivos como para que den lugar a los procesos interfaciales.

Una vez capturados los electrones y los huecos, ocurren otros procesos cuya naturaleza depende de las especies adsorbidas en el semiconductor. Normalmente, en las aplicaciones ambientales los procesos fotocatalíticos se llevan a cabo en ambientes aeróbicos, con lo cual el oxígeno adsorbido es la principal especie aceptora. El oxígeno reacciona con los electrones, para generar en varias etapas H_2O_2 (Harbour et al. 1985):

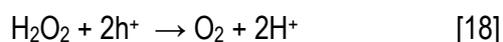




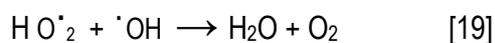
El H₂O₂ formado, puede reducirse por reacción con los electrones capturados:



Así como, también, puede oxidarse por reacción con los huecos capturados en la superficie del semiconductor:



El radical hidroperoxilo HO₂[·] que se forma en la reacción 15, consume radicales [·]OH. Estos procesos descritos hasta ahora tienen lugar en fase adsorbida, si bien algunas de las especies intermedias pueden difundirse hacia la fase fluida dando lugar a una compleja trama de reacciones en fase homogénea (Turchi & Ollis 1990).

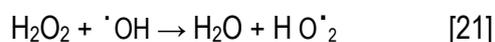


cuya constante cinética a 25°C (6.6 10⁹ mol L⁻¹s⁻¹) es unos tres órdenes de magnitud superior a la de la reacción 16 (8.7 10⁶ mol L⁻¹s⁻¹), con lo que compite desfavorablemente con la generación de H₂O₂. No obstante, esta especie puede formarse también por dimerización de dos radicales [·]OH:



En este caso, la constante cinética es 5.5x10⁹ mol L⁻¹s⁻¹, comparable a la de la reacción 18.

Otro proceso que consume radicales [·]OH es el siguiente:



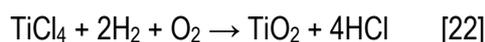
Esta reacción presenta una constante cinética a 25°C de $2.7 \cdot 10^7 \text{ mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$. Estas constantes cinéticas dan una idea de la velocidad de cada uno de estos procesos bimoleculares, si bien su valor dependerá de las concentraciones de cada una de las especies reactivas en el medio.

Bajo ciertas condiciones experimentales, se puede llegar a producir una cantidad estacionaria de H_2O_2 . Para ello, debe utilizarse un fotocatalizador en el que, una vez formada dicha especie, la desorción resulte factible, así como debe utilizarse una sustancia fácilmente oxidable, que impida la oxidación del agua oxigenada generada a través de las reacciones 18 y 21. La reducción del H_2O_2 según la reacción 18 debe neutralizarse con la presencia de oxígeno en disolución. Estas condiciones se pueden lograr utilizando ZnO como semiconductor y un agente sacrificial como el anión oxalato. Por ejemplo, la irradiación con luz UV de una suspensión acuosa aireada de ZnO ($10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) a $\text{pH}=8.5$ produce, al cabo de 60 min., H_2O_2 a una concentración estacionaria de $1.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Doménech & Peral 2002). Si a esta suspensión se le añade ion oxalato (0.01 mol L^{-1}), se produce un incremento en la concentración de agua oxigenada de un 18%. La utilización de TiO_2 como semiconductor en este tipo de experimentos no da lugar a H_2O_2 en disolución, puesto que esta especie queda adsorbida en la superficie del semiconductor, formando peroxocompuestos de titanio muy estables (Doménech & Peral 2002).

El TiO_2 es, por diversos motivos, el semiconductor más utilizado para aplicaciones ambientales (Tahiri et al. 1996). En primer lugar, muchos compuestos orgánicos pueden ser oxidados por los huecos fotogenerados en la banda de valencia del TiO_2 . En segundo lugar, el potencial redox del par $\text{H}_2\text{O}/\cdot\text{OH}$ se encuentra dentro del dominio del salto de banda del material con lo que se fotogeneran radicales $\cdot\text{OH}$. Otros motivos para la gran utilización del TiO_2 son su estabilidad química frente a ácidos y bases fuertes y su estabilidad bajo iluminación (Peiró 2003). Por último, el TiO_2 es químicamente inocuo y barato (Hoffman et al. 1995, Tahiri et al. 1966).

Respecto a la respuesta espectral del TiO₂, cabe mencionar que este material sólo es activo en la región ultravioleta cercana (UVA) debido a que su salto de banda se encuentra entre 3.02 y 3.23 eV (Rajeshwar 1995) según si su estructura cristalina es, respectivamente, rutilo o anatasa. Por este motivo, el TiO₂ sólo puede aprovechar alrededor de un 5% de la intensidad del espectro de la luz solar que es la parte que corresponde a la región ultravioleta que se encuentra por debajo de $\lambda=400$ nm (Gerdes et al. 1997). La estructura cristalina del TiO₂ más estable termodinámicamente es la estructura de rutilo. Sin embargo, la estructura que presenta mayor actividad fotocatalítica es la anatasa, que es la utilizada de manera habitual para aplicaciones de descontaminación ambiental (Hoffman 1995). Dado que la actividad fotocatalítica depende notablemente del polimorfo de TiO₂ utilizado e, incluso, del método de síntesis del mismo, los diferentes grupos de investigación utilizan, para tener un punto de referencia común con el que comparar sus resultados, el TiO₂ P25 de la compañía Degussa (Peiró 2003). Precisamente, este es el semiconductor utilizado en la investigación sobre fotocátalisis heterogénea en esta tesis doctoral.

El TiO₂ Degussa P25 (DP25) se sintetiza a partir de la pirolisis del tetracloruro de titanio en fase gas, en presencia de hidrógeno y oxígeno a una temperatura superior a 1200°C (Mills & Le Hunte 1997):



El óxido consiste en una mezcla 80:20% de las estructuras anatasa y rutilo, respectivamente. Posee una elevada fotoreactividad, que se ha sugerido que es debida, precisamente, a que la presencia de ambas estructuras promueve la separación del par de cargas electrón-hueco, inhibiendo la recombinación. También contiene pequeñas cantidades de otros óxidos (SiO₂ <0.2%, Al₂O₃ <0.3%, Fe₂O₃ <0.01%) y de HCl (<0.3%). Además se trata de un material no poroso (Peiró 2003). Consiste en cristales con un tamaño medio de partícula de 21 nm, que forman agregados de un diámetro aproximado de 0.1 μm (Mills & Le Hunte 1997). Su punto de carga cero es de 6.25 derivado de los pK_a de las dos reacciones ácido-base superficiales que pueden tener lugar, con pK_{a1}=4.5 y pK_{a2}=8 (Mills & Le Hunte 1997).

La interacción con dadores o aceptores de electrones catiónicos se verá favorecida a pH elevado, bajo las condiciones en las que $pH > pH_{zpc}$, mientras que los dadores y aceptores aniónicos se adsorberán preferentemente a pH bajo, en las condiciones en las que $pH < pH_{zpc}$ (Hoffmann 1995).

La Fotocatálisis Heterogénea, es pues un proceso catalítico que consume oxígeno (material renovable) y luz, que puede ser luz solar, para generar radicales $\cdot OH$ en condiciones ambientales. Así pues, este proceso cumple varias de las precisas de la Química Verde. Además de esto, existen otras ventajas que hacen que la aplicación práctica de esta técnica sea interesante. Primero, los sistemas fotocatalíticos que incorporan TiO_2 como catalizador inmovilizado requieren solamente la adición de radiación UV para la generación de las especies reactivas. En segundo lugar, este sistema puede dar lugar a la destrucción completa de los contaminantes orgánicos (mineralización) si se completa un tiempo mínimo de reacción (Ollis 1985). Tercero, el TiO_2 es un catalizador no tóxico, insoluble en agua, fácil de recuperar, foto-estable, y relativamente barato (Hoffmann 1995, Ollis 1985). Cuarto, los recientes avances en la fabricación de fuentes UV artificiales más eficientes y la utilización potencial de luz solar para foto-excitar el TiO_2 (Zhao et al. 1998) dan perspectivas positivas adicionales para la fotocatalisis con TiO_2 . Quinto, el rápido progreso en la preparación de materiales nanoestructurados de TiO_2 (Saadoun et al. 2000) y las incursiones en los aspectos fundamentales de la fotocatalisis- TiO_2 (Cassano & Alfano 2000, Fujishima et al. 1999, Serpone & Khairutdinov 1997) han dado lugar a un progreso significativo en el desarrollo de materiales y dispositivos fotocatalíticos más eficientes.

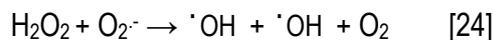
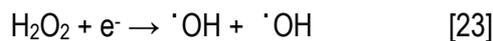
Sin embargo, la fotocatalisis- TiO_2 está limitada, en cierto grado, por las pérdidas significativas de energía debidas al proceso de recombinación electrón-hueco (Hagfeldt & Grätzel 1995). Este efecto de recombinación es perjudicial al proceso fotocatalítico y la energía del fotón se pierde como calor. Por esta razón, el rendimiento cuántico (es decir, el número de etapas químicas primarias generadas por el fotón absorbido) de procesos fotocatalíticos son relativamente bajas (Hoffmann et al. 1995, Legrini et al. 1993). Una manera de contrarrestar parcialmente este problema es utilizar aceptores que inhiban el efecto de recombinación (Hagfeldt & Grätzel 1995, Ollis et al. 1991). En este sentido, y siendo el oxígeno el captador de electrones comúnmente utilizado.

Existe una serie de estudios que han investigado el papel de aceptores de electrón alternativos, incluyendo el peróxido de hidrógeno (Wong & Chu 2003, Wang & Hong 1999, Malato et al. 1998). El persulfato, el peroximonosulfato, el peryodato y otros oxidantes también han sido utilizados como captadores de electrones aunque estos reactivos son menos adecuados desde el punto de vista de la química verde (Poulios et al. 2003, Malato et al. 1998).

El peróxido de hidrógeno se considera ambientalmente inocuo, puesto que su descomposición da lugar a la formación de agua y oxígeno. Debido a su carácter ambientalmente benigno, el peróxido de hidrógeno es de gran interés en el ámbito de la Química Verde (Ghosh et al. 2001). Junto con su aplicación en otras tecnologías avanzadas de oxidación (TAOs), el peróxido de hidrógeno se utiliza a menudo como un aditivo oxidante en los procesos fotocatalíticos-TiO₂ para incrementar las velocidades de reacción fotocatalíticas (Wong & Chu 2003, Wang & Hong 1999, Malato et al. 1998).

El aumento de la eficiencia de los procesos fotocatalíticos que utilizan peróxido de hidrógeno es atribuido a varios factores. Primero, el peróxido de hidrógeno es un mejor aceptor de electrón que el oxígeno (Malato et al. 1998, Ollis et al. 1991). En segundo lugar, la adición de peróxido de hidrógeno puede aumentar la generación de radicales hidroxilo. Ésta puede ser la consecuencia de diversos mecanismos. Uno es la generación de radicales hidroxilo por la fotólisis directa del peróxido de hidrógeno (Kumar & Davis 1997, Ollis et al. 1991). Además, la reacción del peróxido de hidrógeno con intermedios foto-generados podría ser otra posibilidad (Saqib & Muneer 2003). Por último, el peróxido de hidrógeno puede ser también beneficioso en situaciones donde hay disponibilidad limitada de oxígeno (Saqib & Muneer 2003, Ollis et al. 1991).

Varios grupos han investigado previamente el efecto del peróxido de hidrógeno en la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos, utilizando sistemas UV/H₂O₂ y UV/TiO₂/H₂O₂ (Bandala et al. 2002, Madden et al. 1997). En general la velocidad del sistema heterogéneo (UV/TiO₂/H₂O₂) era más alto que los del sistema homogéneo (UV/H₂O₂) (Dillert et al. 1996). Esto es debido a que la adición de H₂O₂ promueve la generación de radicales $\cdot\text{OH}$ vía procesos relacionados con la banda de conducción, tales como (Domènech & Peral 2002):



Con ello no solamente se incrementa la concentración estacionaria de $\cdot\text{OH}$; sino que decrece la velocidad de recombinación $\text{e}^- - \text{h}^+$.

En resumen, estudios anteriores en relación con el papel del peróxido de hidrógeno en la degradación fotocatalítica de contaminantes orgánicos han mostrado, en general, un efecto positivo. En realidad el peróxido de hidrógeno dependiendo de su concentración podría aumentar las velocidades de reacción o causar efectos de inhibición. Los resultados de todos estos estudios sugieren que el efecto del peróxido de hidrógeno está en función de muchos parámetros correlacionados incluyendo las características de radiación (es decir, longitud de onda, intensidad), pH en la solución, propiedades fisicoquímicas del contaminante, el tipo de catalizador (es decir, características superficiales), entre otras.

1.3.4 Combinación de PAOs con tratamiento biológico.

Debido al inconveniente que supone el coste operacional de los PAOs, resulta obvio que su aplicación no debe reemplazar, dentro de lo posible, tratamientos más económicos. Los tratamientos biológicos son actualmente los más baratos y compatibles con el medio ambiente (Sarria et al. 2002), pero no son adecuados para el tratamiento de aguas residuales biorrecalcitrantes y no suponen siempre una alternativa viable (Robinson et al. 2001).

Por esta razón, actualmente se están llevando a cabo numerosos estudios que integran ambos procesos de forma complementaria, aprovechando las potencialidades individuales de cada uno de ellos (Robinson et al. 2001). En este sentido, el PAO se utiliza como etapa previa en el tratamiento de aguas residuales que contengan compuestos biorrecalcitrantes (no biodegradables y/o tóxicos), con la finalidad de producir una oxidación parcial que aumente la biodegradabilidad del efluente para que pueda ser tratado en una etapa biológica posterior (Sarria et al. 2003, Parra et al. 2000).

La mineralización total de los contaminantes mediante PAOs requiere en muchos casos grandes dosis de oxidante y un alto consumo eléctrico. Con la combinación entre PAOs y etapas biológicas la oxidación química es parcial y, consecuentemente, los costes de consumo de reactivos y de energía menores.

Estudios recientes han puesto de manifiesto el potencial de ciertos PAOs acoplados a tratamientos biológicos para la depuración de aguas residuales de procedencia muy diversa (Sarria et al. 2003). En este sentido, es apropiado citar que el primer sistema de este tipo fue el desarrollado por Pulgarin (Pulgarin et al. 1999). Entre los acoplamientos recientemente propuestos, se incluyen secuencias de O₃-tratamiento biológico aerobio (Beltrán-Heredia et al. 2001), tratamiento anaerobio-H₂O₂ y/o O₃ (Sigge et al. 2001), la combinación de tratamientos anóxico-aerobio-O₃ (Krull & Hempel 2001), reactivo de Fenton-tratamiento aerobio (Sarria et al. 2003, Sarria et al. 2002, Parra et al. 2000, Pulgarin et al. 1999) y TiO₂-tratamiento aerobio (Sarria et al. 2002, Parra et al. 2000).

1.3.5 Bibliografía

- Andreozi R. Caprio V. Insola A. Marotta. 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*. 53, 51.
- Anpo M. 2000. *Pure and Applied Chemistry*. 72, 1265-1270.
- Balcioglu I.A. Getoff N. Bekbölet M. 2000. A comparative study for the synergistic effect of ozone on the irradiated and photocatalytic reaction of 4-clorobenzaldehyde. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 135, 229-233.
- Bandala E.R. Gelover S. Leal M.T. Arancibia-Bulnes C. Jiménez A. Estrada C.A. 2002. *Catal. Today*. 76, 189.
- Beltrán-Heredía J. Torregrosa J. García J. Domínguez 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 Sci. Technol.* 44, 103.
- Bigda R.J. 1995. *Chem.Eng.Prog.* 91, 62.
- Bolton J.R. Cater S.R. 1994. Homogeneous photodegradation of pollutants in contaminated water: an introduction. In: *Aquatic and Surface Photochemistry*. Eds. Lewis Publishers, Boca Raton, pp. 467-490.
- Bossmann S.H. Oliveros E. Göb S., Siegwart S. Dahlen E.P. Payawan L. Straub M. Wörner M. Braun A.M. 1998. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *J. Phys. Chem. A* .102, 5542.
- Braslavsky S.E.Houk K.N.1988. *Pure and Applied Chemistry*. 60, 1055-1106.
- Brillas E. Mur E. Sauleda R. Sánchez L. Peral J. Doménech X. Casado J. 1998. Anilina mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton process. *Applied Catalysis B: Environmental*. 16,31.
- Cassano A.E. Alfano O.M. 2000. *Catal. Today*. 58,167.
- Doménech X. Peral J. 2002. *Electroquímica y Electrocatálisis. Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones*. Vol. 1b. Capítulo 12. Aplicación de la fotocatalisis en la eliminación de contaminantes. 239-242.

- Fenton J.H. 1894. Oxidation of tartaric acid in the presence of iron. *J. Chem. Soc.* 65, 899.
- Fujishima A. Hashimoto K. Watanabe T. 1999. *TiO₂ photocatalysis-Fundamentals and Applications*, BKC, Tokio, Japon.
- Gerdes R. Wöhrle D. Spiller W. Scheneider G. Schnurpfeil G. Schulz-Ekloff G. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry.* 111, 65-74.
- Glaze W. Kang J. Chaplin D. 1987. The Chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Sci. Eng.* 9, 335.
- Hagfeldt A. Grätzel M. 1995. *Chem. Rev.* 95, 47.
- Harbour JR. Tromp J. Hair ML. 1985. *Can J Chem.* 63, 204.
- Hislop K.A. Bolton J.R. 1999. The photochemical generation of hydroxyl radicals in the UV-vis/Ferrioxalate/H₂O₂ system. *Environ. Sci. Technol.* 33, 3119.
- Hoffmann M.R. Martin S.T. Choi W. Bahnemann D.W. 1995. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.* 95, 69.
- Huston P.L. Pignatello J. 1999. Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction. *Wat. Res.* 33, 1238.
- Irmak S. Yabuz H.I. Erbatur O. 2006. Degradatio of 4-chloro-2-methylphenol in aqueous solution by electro Fenton and photoelectro-Fenton processes. *Applied Catalysis B: Environmental* 63, 243-248.
- Kumar S. Davis A.P. 1997. *Water Environ. Res.* 69, 1238.
- Krull R. Hempel D.C. 2001. Treatment of dyehouse liquors in a biological sequencing batch reactor with recursive chemical oxidation. *Water Sci. Technol.* 44, 85.
- Legrini O. Oliveros E. Braun A. 1993. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews.* 93, 671-698.
- Madden T.H. Dayte A.K. Fulton M. Prairie M.R. Majumdar S.A. Stange B.M. 1997. *Environ. Sci. Technol.* 31, 3475.
- Malato S. Blanco J. Vidal A. Richter C. Braun B. Maldonado M.I. 1998. *Appl. Catal. B: Environ.* 17, 347.

- Mills A. Le Hunte S. 1997. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*. 83,257-263.
- Muñoz I. Rieradevall J. Torrades F. Peral J. Domènech X. 2005. Environmental assesment of diferent solar driven advanced oxidation processes. *Solar Energy*. 79 (4), 369-375.
- Oliveros E. Legrini O. Hohl M. Müller T. Braun A. M. 1997. Large scale development of a light-enhanced Fenton reaction by optimal experimental design. *Water Sci. Tech.* 35, 223.
- Ollis D. F. 1985. *Environ. Sci. Technol.* 19, 480.
- Ollis D.F. Pelizzetti E. Serpone N. 1991. *Environ. Sci. Technol.* 25, 1523.
- Parra S. Sarria V. Malato S. Péringier P. Pulgarin C. 2000. Photochemical versus coupled photochemical-biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon. *App. Cat. B: Environ.* 27, 153.
- Peiró M.A. 2003. Tesis doctoral: Nuevas aportaciones al desarrollo de metodologías en química verde. Capítulo 2, 19-58. Universitat Autònoma de Barcelona. Barcelona, España.
- Pérez M. Torrades F. Domènech X. Peral J. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. 2002. *Water Research*. 36, 2703-2710.
- Pignatello J. 1992. Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.* 26, 944.
- Pignatello J. Liu D. Huston P. 1999. Evidence for an additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1832.
- Pulgarin C. Invernizzi M. Parra S. Sarriá V. Polania R. Péringier P. 1999. *Catal. Today*. 54, 341.
- Pulgarin C. Kiwi J. 1996. Overview on photocatalytic and electrocatalytic pre-treatment of industrial non-biodegradable pollutants and pesticides. *Chimia*. 50, 50.
- Rajeshwar K. 1995. *Journal of Applied Electrochemistry*. 25, 1067-1082.
- Robinson T. McMullan G. Marchant R. Nigam P. 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*. 77,247.

- Rupper G. Bauer R. Heisler G. 1993. The photo-Fenton reaction – an effective photochemical wastewater treatment process. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 73, 75-77.
- Saadoun L. Ayllón J.A. Jiménez-Becerril J. Peral J. Domènech X. Rodríguez-Clemente R. 2000. *Mater. Res. Bull.* 35,193.
- Safarzadeh-Amiri A. Bolton J.R. Cater S.R. 1996. Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water. *Solar Energy.* 56 (5), 439.
- Sánchez L. Peral J. Domènech X. 1998. Aniline degradation by combined photocatalysis and ozonation. *Applied Catalysis B: Environmental.* 19, 59-65.
- Saqib M. Muneer M. *Desalination.* 2003. 155, 255.
- Sarria V. Kenfack S. Guillod O. Pulgarín C. 2003. An innovative coupled solar-biological system at field pilot scale for the treatment of biorecalcitrant pollutants. *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.* 159, 89.
- Sarria V. Parra S. Adler N. Péringer P. Benitez N. Pulgarin C. 2002. Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds. *Catalysis Today.* 76, 301.
- Serpone N. Khairutdinov. 1997. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 103,417.
- Sigge G.O. Britz T.J. Fourie P.C. Barnardt C.A. Strydom R. 2001. Use of ozone and hydrogen peroxide in the post-treatment of UASB treated alkaline fruit cannery effluent. *Water Sci. Technol.* 44, 69.
- Swaminathan K. Sandhya S. Sophia A.C. Pacchade K. Subrahmanyam. 2003. *Chemosphere* 50, 619.
- Tahiri H. Serpone N. Le Van Mao N. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry.* 93, 199-203.
- Torrades F. García-Montaña J. García-Hortal J.A. Doménech X. Peral J. 2004. Decolorization and mineralization of commercial reactive dyes under solar light assisted photo-Fenton Conditions. *Solar energy.* 77, 573-581.
- Turchi C. Ollis DF. 1990. *J. Catal.* 122,178.

- US.EPA, 1998. Handbook on Advanced Photochemical Oxidation Processes. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio 45268
- Vogna D. Martota R. Andreozzi R. Napolitano A. D'Ischia M. 2004. Kinetic and chemical assesment of the UV/H₂O₂ treatment of antiepileptic drug carbamazepine. Chemosphere. 54, 497-505.
- Wan Y. Hong C.S. 1999. Water Res. 33, 2031.
- Wong C.C. Chu W. 2003. Environ. Sci. Technol. 37, 2310.
- Yano J. Matsuura J. Ohura H. Yamasaki S. 2005. Complete mineralization of propyzamide in aqueous solution containing TiO₂ particles and H₂O₂ by the simultaneous irradiation of light and ultrasonic waves. Ultrasonics Sonochemistry. 12, 197-203.
- Zhao J. Wu T. Wu K. Oikawa K. Hidaka H. Serpone N. Environ. Sci. Technol. 32, 2394.

2. MATERIALES Y METODOS

2.1 Reactivos

En la tabla 2.1, se detallan las características de los reactivos utilizados en este trabajo, los cuales han sido empleados tal y como los ha suministrado la casa comercial.

Tabla 2.1. Reactivos empleados en la realización de los experimentos descritos en esta memoria.

Reactivo	Casa Comercial	Características
Acido Sulfúrico H_2SO_4	Aldrich	95-98%, reactivo ACS, $d=1.840$ g/ml
Acido Salicílico $C_7H_6O_3$	Merck	99% pureza
Dióxido de Titanio TiO_2 DP25	Degussa	80% anatasa, 20% rutilo, Degussa
Hidróxido Sódico NaOH	Probus S.A	Químicamente puro
Peróxido de Hidrógeno H_2O_2	Panreac	33% p/v
Bicarbonato Sódico $NaHCO_3$	Aldrich	99.7% pureza
Bicarbonato de Sodio Na_2HCO_3	Aldrich	99.95% pureza
Sulfato de Níquel Hexahidratado $NiSO_4 \cdot 7H_2O$	Panreac	99-100% pureza
Sulfato Ferroso $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Merck	99.5% pureza

Para todas las disoluciones se utiliza agua destilada calidad Mili-Q (conductividad $< 6 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ y COT $< 0.1 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

El dióxido de titanio (TiO_2) es el material utilizado como fotocatalizador. El óxido consiste en una mezcla 80:20 de las estructuras anatasa y rutilo, respectivamente. Posee una elevada fotoreactividad, que se ha sugerido que es debida, precisamente, a que la presencia de ambas estructuras (anatasa y rutilo) promueve la separación de cargas electrón-hueco, inhibiendo su recombinación (Bickley et al. 1991). Se trata de un material no poroso, con una densidad de $3.7 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, un área superficial de BET de $55 \pm 15 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y punto de carga cero de 5 (Peiró 2003).

En el presente trabajo se ha seleccionado como compuesto modelo de análisis y de estudio, ácido salicílico (AS) al ser un compuesto que se encuentra en aguas residuales, debido a su frecuente utilización en industrias farmacéuticas y en la producción de aditivos de tintes (Dubus et al. 2001). Para la preparación del efluente sintético, se empleó AS disponible comercialmente, proporcionado por Merck y utilizado sin ninguna purificación. Para simular un efluente real, se preparó una solución acuosa de AS (0.5 L; $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) en agua desionizada (Millipore Mili-Q). La concentración elegida fue seleccionada atendiendo al límite de detección de las técnicas analíticas utilizadas.

2.2 Métodos Analíticos

El grado de mineralización de los compuestos en estudio se monitoriza con un analizador Shimadzu TOC- V_{CSH} de acuerdo a la metodología estándar (Standard Methods 1999), con una solución de concentración conocida de ftalato potásico como estándar de calibración. Para el análisis, todo el carbono existente en la muestra es convertido en CO_2 promedio de una combustión catalizada y posteriormente arrastrado hasta un detector infrarrojo no dispersivo (NDIR). Shimadzu TOC- V_{CSH} analyser.

El analizador de COT no diferencia entre el carbono de diferentes compuestos químicos, pero sí lo hace entre orgánico e inorgánico. Un horno a 680°C asegura una total combustión catalizada del carbono orgánico (CO) en la muestra, mientras que el carbono inorgánico es volatilizado por acidificación de la solución. El COT, expresado en mg.L^{-1} de C, se obtiene por diferencia de las medidas de carbono total (CT) y carbono inorgánico (CI). Todas las muestras analizadas fueron previamente filtradas y cuantificadas por duplicado.

El calibrado del COT se efectúa con cuatro patrones de biftalato de potasio en concentraciones de 100 a 10 mg.L^{-1} , partiendo de una disolución estándar de 1000 mg.L^{-1} de COT. Para el calibrado de CI, se ha de utilizar una disolución estándar con una concentración de 1000 mg.L^{-1} de CI, preparada a partir de 3.5 g de NaHCO_3 y de 4.41 g de Na_2CO_3 en volumen de un litro. A partir de esta disolución, se preparan los cuatro patrones de CI para calibrar el equipo, con concentraciones de 100 a 10 mg.L^{-1} (Franch M.I. 2001).

Las medidas de absorbancia UV-visible para el análisis de AS se efectuaron en un espectrofotómetro Shimadzu UV-1603 de doble haz. Las celdas de 10 mm de camino óptico eran de cuarzo, y el barrido espectral se realizó en el rango de 200 a 800 nm. En la Figura 2.1 se muestra el espectro UV-Vis de una disolución de AS ($3 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹) en función de la intensidad de radiación, de este gráfico se observa la máxima absorción de AS en agua a 297 nm, que corresponde a un máximo bien definido.

El pH de todas las muestras y disoluciones fue medido a temperatura ambiente con un electrodo de vidrio (Crison), haciendo uso de un pH-metro Crison modelo pH 2002, y homogenizando la disolución mediante agitación magnética.

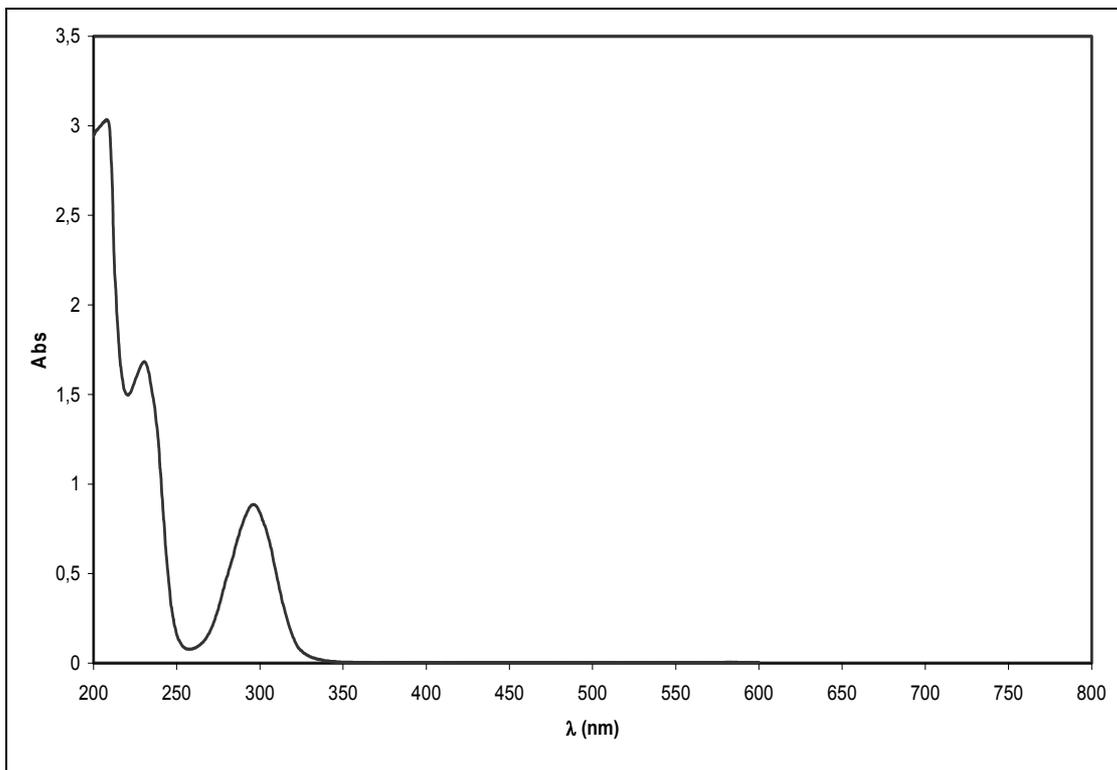


Figura 2.1. Espectro UV-Vis de una disolución de ácido salicílico ($3 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹).

2.3 Caracterización de la fuente de irradiación

En todos los ensayos realizados en presencia de luz, la fuente de irradiación empleada fue una lámpara de vapor de Hg de media presión, Philips HPK125. El espectro de emisión de la lámpara, Figura 2.2, comprende longitudes de onda entre los 200 nm y el visible. Del total de la radiación emitida sólo son aprovechables los fotones con energías comprendidas entre los 300 y los 380 nm. El límite inferior corresponde al límite superior de absorción del vidrio Pyrex, material constituyente del cuerpo de inmersión de la lámpara en el reactor. El límite superior corresponde a la energía mínima necesaria para la creación de un par e^-/h^+ en el semiconductor.

Para medir la intensidad de luz total que incide en la disolución contenida en el reactor se ha empleado un luminómetro UVA-UV, Lutrom UVA-365.

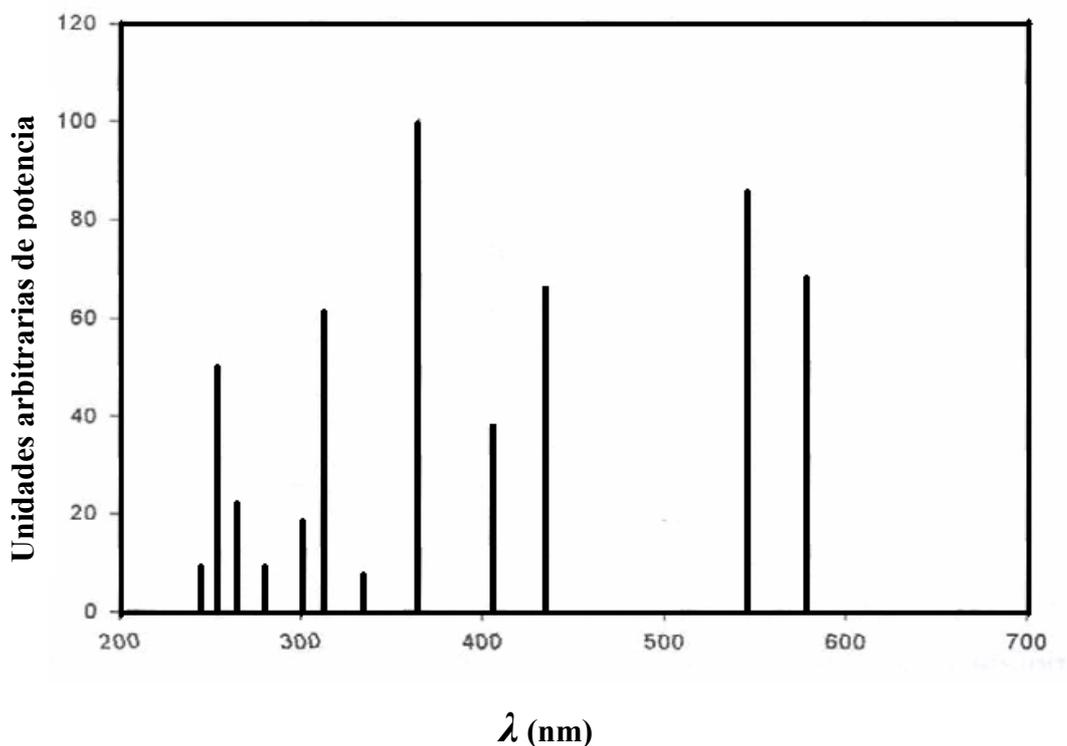


Figura 2.2. Espectro de emisión de la lámpara de Hg de media presión

Fuente: Calvert & Pitts, 1996.

2.4 Experimentos de Fotocatálisis con TiO₂

2.4.1 Diseño del sistema Fotocatalítico

La Figura 2.3 presenta la configuración del sistema experimental empleado en los ensayos de fotocatalisis. El reactor, en detalle en la Figura 2.4, es de Pyrex, con una camisa de refrigeración conectada a baño termostatzado (TECTRON 3473100 de P SELECTA) la temperatura en todos los experimentos se ha mantenido a 25.0 ± 0.1 °C. Tal como muestra el esquema, el reactor consta de un cuerpo de inmersión, provisto también de una camisa de refrigeración, donde se coloca la lámpara. Las funciones de esta camisa son: a) evitar el sobrecalentamiento del sistema, debido a la radiación emitida por la lámpara, y b) filtrar las radiaciones IR, las cuales son absorbidas por el agua de refrigeración, cabe señalar que la radiación emitida por la lámpara de longitud de onda inferior a 300 nm, es absorbida por el vidrio Pyrex.

La disolución contenida en el reactor se ha mantenido bajo un régimen de aireación constante, haciendo burbujear aire a través de ella mediante un difusor. El aire burbujead a la disolución contiene una cierta proporción de CO₂, pudiendo interferir en las medidas de Carbono Total (CT) y Carbono Inorgánico (CI) en disolución. Para poder evitarlo, el aire se hace pasar a través de una trampa de CO₂ que contiene una solución acuosa de NaOH en concentración 1M. La corriente de aire suministrado permite tener una disolución saturada de oxígeno y además contribuye a la agitación de ésta última. Para poder asegurar un transporte de materia lo bastante eficiente, y evitar la aglomeración de las partículas de TiO₂, se efectúa una agitación magnética complementaria.

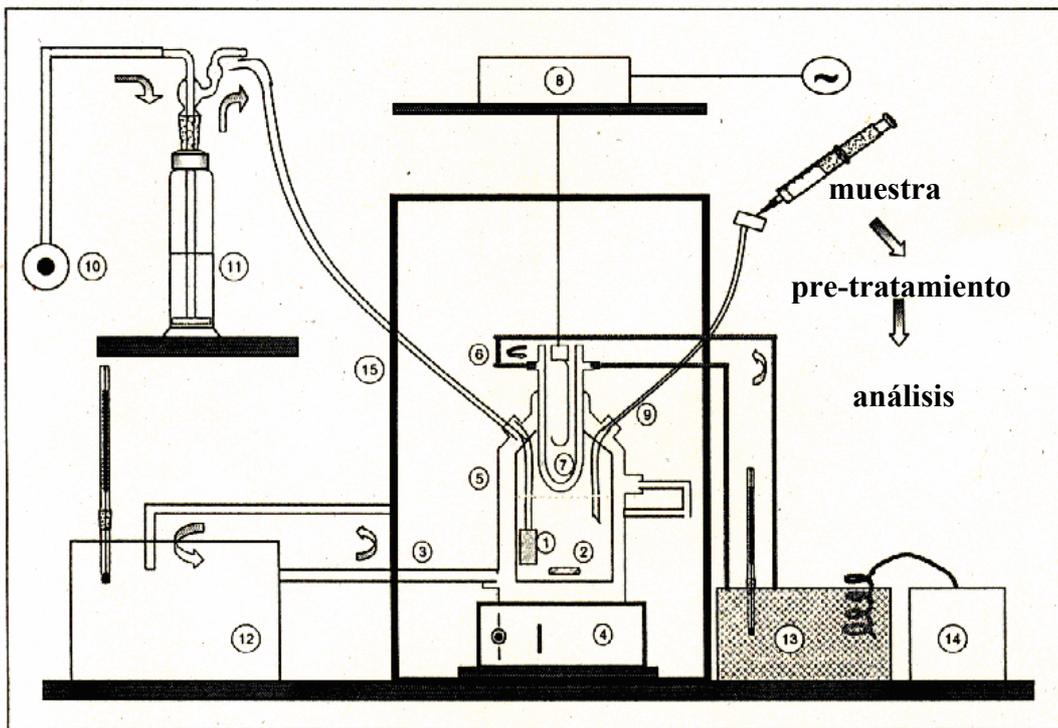


Figura 2.3. Diseño experimental del sistema fotocatalítico: 1.Difusor de aire. 2.Núcleo magnético. 3.Entrada de agua a la camisa de termostización del reactor. 4.Agitador magnético. 5.Camisa del reactor termostático. 6.Sistema de enfriamiento de la lámpara. 7.Lámpara de vapor de Hg. 8.Corriente eléctrica para la fuente de irradiación. 9. Tubo para la extracción de muestras. 10. Salida de aire de la red de distribución. 11.Trampa de CO₂. 12 y 13.Baños termostáticos. 14.Sistema refrigerante. 15.Caja aislante de radiación.

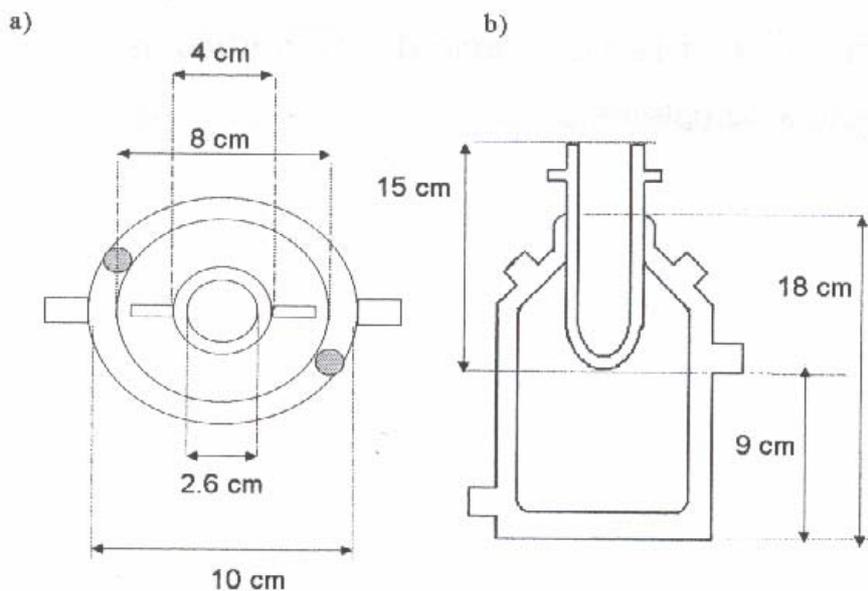


Figura 2.4. Reactor fotoquímico. a) Vista superior, b) Vista frontal.

Fuente: Maria Isabel Franch 2001.

2.4.2 Procedimiento experimental de los ensayos fotocatalíticos.

Los experimentos se realizaron en el reactor descrito en el apartado 2.4.1. Hay que tener en cuenta que en este estudio, no contribuyen significativamente a la eliminación del AS su arrastre por medio del aire burbujeado en disolución ni la fotólisis directa.

Para los experimentos de Fotocatálisis Heterogénea es necesario disponer de suspensiones homogéneas del catalizador TiO_2 . Por consiguiente, al inicio del experimento se requiere que la disolución del efluente sintético esté agitada magnéticamente durante todo el proceso de adición del catalizador. El pH se ajusta a 6.0 una vez añadido el catalizador (1.5 g de TiO_2) en la solución acuosa de AS (0.5 L), en este caso se ha empleado H_2SO_4 y NaOH para los ajustes de pH. La suspensión con TiO_2 se introduce en un equipo de ultrasonidos durante 10 minutos y posteriormente, al reactor donde se mantiene en oscuridad durante 30 minutos tiempo en el que se asume se ha alcanzado el equilibrio de adsorción. Después de esto, se enciende la luz UVA, iniciándose la cinética de fotodegradación. La solución se agita continuamente a 500 rpm durante todo el proceso de degradación. Para el seguimiento de la evolución de la concentración de sustrato en función del tiempo de irradiación, se extraen alícuotas del reactor a intervalos de 15 minutos. Las muestras se extraen del reactor con una jeringuilla de PVC y se filtran antes del análisis para detener el proceso fotocatalítico, usando un filtro de nylon con un tamaño de poro de $0.45 \mu\text{m}$ y un diámetro de 25 mm. Inmediatamente después, cada muestra se analiza para seguir el grado de mineralización alcanzado en el sistema fotocatalítico en función del tiempo de irradiación. Para efectuar este seguimiento se ha empleado un analizador de COT, con las condiciones y la metodología descrita en el apartado 2.2.

Las condiciones óptimas para el tratamiento dependen de la composición de cada efluente (Bossmann S.H et al. 1998). Por lo tanto, el pH y las concentraciones de TiO_2 y H_2O_2 seleccionadas en este estudio, son las concentraciones óptimas para la degradación fotocatalítica del efluente sintético, que se han obtenido según se detalla en el capítulo 3.1.

Se han realizado estudios siguiendo el procedimiento experimental y utilizando las condiciones óptimas de funcionamiento del sistema fotocatalítico, para medir la eficiencia del proceso fotocatalítico en función de la intensidad de luz incidente en el fotorreactor y así poder desarrollar un análisis de sensibilidad con respecto al consumo energético. Para llevarlo a cabo se emplearon disoluciones acuosas de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, que es un filtro óptico empleado frecuentemente para el aislamiento de la luz monocromática en lámparas de mercurio de media presión.

2.5 Experimentos foto-Fenton

2.5.1 Procedimiento experimental de los ensayos de foto-Fenton

Los experimentos tuvieron lugar en el reactor empleado en el apartado 2.4.1 (ver Figura 2.3), en el cual se introduce la muestra y el reactivo de Fenton. La reacción de este último marca el inicio de la reacción.

En cada experimento el fotorreactor se carga con el efluente sintético preparado a partir de una disolución de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y H_2O_2 (33% p/v). El pH de la solución se ajusta previamente a 3.0, usando H_2SO_4 y NaOH . Después se añade $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de Fe(II)), y se agita profusamente con un agitador magnético para asegurar la disolución de todas las partículas. Finalmente, se añade la dosis correspondiente de H_2O_2 a la solución, momento en que se enciende la lámpara y se inicia la cinética de degradación. La solución permanece agitada continuamente a 500 rpm durante todo el proceso de degradación. Para el seguimiento de la evolución de la concentración de sustrato en función del tiempo de irradiación, se extraen alícuotas del reactor en intervalos de 15 minutos. Las muestras se extraen del reactor con una jeringuilla de PVC y se filtran antes del análisis para detener el proceso de foto-degradación, usando un filtro de nylon con un tamaño de poro de $0.45 \mu\text{m}$. Inmediatamente después, cada muestra ha de ser analizada para seguir el grado de mineralización, en función del tiempo de irradiación. Para efectuar este seguimiento, se ha empleado un analizador de COT, con las condiciones y la metodología descrita en el apartado 2.2.

Siguiendo el mismo procedimiento, se efectuaron estudios experimentales para medir la eficiencia del proceso foto-Fenton en función de la intensidad de luz incidente en el fotorreactor, tal y como se describe en el apartado 2.4.2.

Las proporciones entre la cantidad de H_2O_2 , $Fe(II)$ y contaminante utilizadas en los muchos trabajos publicados hasta hoy sobre la destrucción de contaminantes con foto-Fenton son muy variadas (Ruppert G et al.1993, Chamarro et al. 2001). Parece difícil acordar un criterio común para todos los substratos cuando los caminos e intermedios de reacción son diferentes en cada caso. Las condiciones óptimas del tratamiento dependen de la composición de cada efluente (Bossmann S.H et al. 1998). En todo caso la concentración de $Fe(II)$ debe estar por debajo de la concentración de H_2O_2 ; ha de ser una cantidad pequeña pero suficiente para llevar a cabo la labor de catalizador en el mecanismo de Fenton (García-Montaña J 2004).

Específicamente en el caso del H_2O_2 , la dosis empleada en los experimentos es la cantidad mínima necesaria para degradar el AS a partir de la concentración del efluente sintético. En el caso de $Fe(II)$ los cálculos de la dosis óptima se basaron en estudios previos desarrollados por el grupo de investigación (García-Montaña J et al. 2006). Se prepararon ensayos experimentales a diferentes concentraciones, en un rango de 5 a 10 $mg.L^{-1}$, obteniéndose mejores resultados de eliminación de COT a una dosis de 5 $mg.L^{-1}$ (ver capítulo 3.1).

2.6 Análisis del Ciclo de Vida. Metodología y herramientas utilizadas.

El ACV ha sido utilizado en este trabajo para comparar, desde el punto de vista ambiental, diferentes procesos a escala laboratorio para el tratamiento de aguas residuales.

El ACV es una herramienta de gestión que sirve para evaluar el comportamiento ambiental de un producto o un proceso a lo largo de todo su ciclo de vida. Eso quiere decir que el estudio incluye, además de la fabricación de este producto, la producción de sus materias primas, su uso y mantenimiento y la gestión del residuo una vez ha acabado su vida útil.

Los estudios de ACV utilizan una metodología muy concreta (ver apartado 1.2.2), constituida de 4 fases: *definición de objetivos y alcance* del estudio, realización de un *inventario* de los consumos (de materia y energía) y las emisiones de cada una de las etapas del ciclo de vida, *evaluación de los impactos* que estos consumos y emisiones pueden provocar sobre el medio ambiente y finalmente una *interpretación* de los resultados obtenidos. La metodología utilizada en la presente tesis doctoral está de acuerdo según lo descrito en la norma ISO 14040 (ISO.1997).

Se ha seleccionado para la evaluación de ACV el software SimaPro 7.0. Simapro contiene distintas bases de datos, de las cuales se han utilizado las siguientes en el presente estudio:

BUWAL 250 (2000): Base de datos suiza, contiene datos inventariados entre los años 1995 y 2000, la información corresponde a datos sobre materiales de empaquetado (plástico, cartón, papel, cristal, acero, aluminio), energía, transporte y tratamiento de residuos. Estos datos corresponden a la situación suiza.

IVAM (2005): Base de datos holandesa, contiene datos inventariados entre 1996 y 2005, la información corresponde a datos sobre materiales, transporte, energía y tratamiento de residuos. Centrado sobre todo en datos holandeses.

ECOINVENT V1.2 (2005): Base de datos europea que contiene datos actualizados del ICV para más de 2500 procesos relacionados con la industria de la energía, transporte, materiales de construcción, químicos, papel y madera, agricultura y residuos. Es la única base de datos que incluye datos de incertidumbre. Esta base de datos es el resultado de un tremendo esfuerzo de parte de institutos suizos para actualizar e integrar las bases de datos ETH-ESU 96, BUWAL 250 y otras bases de datos. Los datos corresponden principalmente a Suiza y Europa Occidental (www.ecoinvent.ch).

Por otro lado, Simapro 7.0 contiene múltiples métodos para la valoración de impactos ambientales en ACV, como por ejemplo: Ecopuntos, Coordinador 95, Coordinador 99, CML, entre otros. En la presente tesis doctoral se emplea la metodología CML 2 BASELINE 2000 del Instituto de Medio Ambiente de Holanda. La metodología propuesta por CML 2000 es una adaptación de uno de los primeros trabajos sobre desarrollo de metodología para ACV (CML 1992).

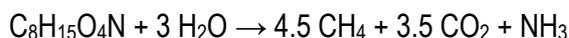
Los datos inventariados correspondientes a las entradas y salidas del sistema, se han clasificado en las diferentes categorías de impacto incluidas en el método CML 2 baseline 2000 (Guinée et al. 2002). Este método incluye las siguientes categorías de impacto: Potencial de Agotamiento de los recursos abióticos (ADP*), Potencial de Calentamiento global (GWP*), Potencial de Agotamiento del Ozono estratosférico (ODP*), Potencial de Acidificación (AP*), Potencial de Eutrofización (EP*), Potencial de Toxicidad Humana (PTH), Potencial de Toxicidad Acuática (FATP*), Potencial de Ecotoxicidad Marina (MAEP*), Potencial de Ecotoxicidad Terrestre (TEP*) y Potencial de Oxidación Fotoquímica (POP*).

* Corresponde a siglas en inglés.

2.7 Modelo ORWARE

El modelo ORWARE ha sido utilizado en este trabajo, específicamente en el capítulo de resultados (ver apartado 3.2) para cuantificar las cargas ambientales asociadas a la etapa de estabilización en el vertedero de los fangos procedentes de la etapa previa de tratamiento biológico del efluente. Este modelo, se emplea para cuantificar las cargas ambientales como consecuencia de la biodegradación de fangos en un vertedero. En concreto se utiliza para el análisis de la descomposición del fango en el vertedero para la cuantificación de las emisiones e identificación de la naturaleza química de éstas mismas (Mingarini 1996). ORWARE (ORganic WAste REsearch) es un modelo computacional que calcula flujos de materiales utilizando técnicas de análisis de ciclo de vida. El modelo se complementa con hipótesis y datos de otras fuentes, que se especifican en cada caso. Los flujos de sustancias se describen cuantitativamente desde su recolección, transporte, arribo a las instalaciones para el tratamiento y después hasta las tierras de cultivo, o su descarga al agua o al aire.

Por medio de este modelo, se obtiene la distribución de los diferentes elementos presentes en las distintas fases aire/agua/suelo del vertedero. Una entrada al modelo es el periodo de años para la estabilización bioquímica de los fangos en el vertedero, en este caso se asume un periodo de 100 años. Otra entrada es la composición del lodo: $C_8H_{15}O_4N$ (composición empírica de un lodo típico de una planta de tratamiento de aguas residuales, Tchobanoglous et al. 1993). Se considera que el lodo es anaerobicamente degradado según la reacción (Tchobanoglous et al. 1993):



Se asume que los lodos generados del tratamiento biológico del efluente se envían a vertedero y se generan emisiones brutas, es decir aquellas que se producen en el interior del vertedero de manera natural, antes de ser modificadas mediante ningún tipo de tratamiento (biogás y lixiviados).

El modelo considera que el biogás generado en el vertedero (55% CH₄ y 45% CO₂) se recupera y es totalmente quemado en una antorcha (Domènech et al.1997). Durante la combustión se produce óxidos de nitrógeno (NO_x), estimándose en 7.5 g de óxidos en forma de NO₂ por kg de carbono orgánico volátil quemado (Mingarini 1996). El restante biogás que no es captado, fluye hacia la superficie del vertedero, donde en parte es oxidado a CO₂. Se estima en un 10% el metano oxidado, mientras que el resto escapa a la atmósfera (Mingarini 1996). Se asume un 50% de eficacia en la captura para el biogás (Nielsen & Hauschild 1998) y 90% para los lixiviados (Bez et al. 1998). Se considera una producción de biogás de 200 m³ por tonelada de residuo (Domènech et al. 1997).

Con relación al lixiviado, se considera que un 90% es captado por el sistema de drenado (Bez et al. 1998). Estos lixiviados son tratados *in situ* en una planta de tratamiento antes de ser liberados al medio. Se ha considerado que para el tratamiento de los lixiviados se ha aplicado una depuración biológica, en la que se produce la eliminación del 90% de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y un 80% para NH₄⁺ (Nielsen & Haulschild 1998), el cual se transforma a nitrato (Mingarini 1996, Bez et al. 1998). Se considera que en la etapa de desnitrificación, se transforma a nitrógeno molecular la mitad de los nitratos formados (Nielsen & Haulschild 1998).

Por otra parte, se han excluido en el inventario las emisiones a la atmósfera y el manejo de los lodos generados en el tratamiento de los lixiviados. Con respecto a los requerimientos de energía, se considera 1.8 L de consumo de diesel por tonelada de lodo fresco vertido, que es necesario para el funcionamiento de la maquinaria del vertedero (Domènech et al. 1997). El consumo de energía para el tratamiento de lixiviados se ha cuantificado en función de la DBO y de NH₄⁺ eliminado, siguiendo la metodología ORWARE. Se considera que el consumo de electricidad por bombear el biogás es de 0.013 Kwh./m³. Este dato ha sido determinado indirectamente de la base de datos BUWAL 250 (Habersatter 1996).

2.8 Bibliografía

- Bez J. Goldhan G. Heyde M. 1998 Waste treatment in product specific life cycle inventories. An approach of material-related modelling. Part II: Sanitary Landfill. En: International Journal of Life Cycle Assessment 3 (2) pp 100-105. Ed. Ecomed Publishers. Landsberg, Germany.
- Bickley R.I. González-Carreno T. Lees J.S. Palmesano L. Tilley R.J.D. 1991. Journal of solid state chemistry. 92, 178-190.
- Bossmann S.H. Oliveros E. Göb S. Siegwart S. Dahlen E.P. Payawan L. Straub M. Wörner M. Braun A.M. 1998. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. J. Phys.Chem. A. 102, 5542.
- Calvert J.G. Pitts J.N. 1996. J.Photochemistry. Willey and Sons.
- Chamarro E. Marco A. Espulgas S. 2001. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. Wat.Res. 35, 1047.
- CML. 1992. Environmental Life Cycle Assessment of Products. Guide and Backgrounds. Leiden University, The Netherlands.
- Dalemo M. 1997. The ORWARE simulation model. Anaerobic digestion and sewage plant sub-models. Licentiate thesis. Swedish Institute of Agricultural Engineering, Swedish University of Agricultural Sciences (SLU), Uppsala. AFR-report 152, Swedish Environmental Protection Agency.
- Domènech X. Rieradevall J. Fullana P. 1997. Application of Life Cycle Assessment to Landfilling. En: International Journal of Life Cycle Assessment, 2 (3) pp 141-144. Ecomed publishers, Landsberg, Germany.
- Dubus I.G. Barrioso E. Calvet R. 2001. Chemosphere. 45, 767.
- Franch M.I. Estudi de la degradació fotocatalítica en fase heterogènia d'ácids carboxílics alifàtics de cadena curta. Trabajo de Investigación. Universidad Autónoma de Barcelona.
- Franch M.I. Peral J. Domènech X. Ayllón A. 2004. Aluminium (III) adsorption: a soft and simple method to prevent TiO₂ deactivation during salicyc acid photodegradation. Communication the royal society of chemistry 2005.

- García-Montaño J. 2004. Degradación y aumento de la biodegradabilidad de disoluciones de colorantes textiles mediante procesos de Fenton y Foto-Fenton. Trabajo de Investigación. Universidad Autónoma de Barcelona.
- García-Montaño J. Torrades, F. García-Hortal, J.A. Domènech, X. Peral, J. 2006. Degradation of procion Red H-E7B reactive dye by coupling a photo-fenton system with a sequencing batch reactor. *Journal of Hazardous Materials*, B134, 220-229.
- Guinée JB. Gorree M. Heijungs R. Huppes G. Kleijn R. Udo de Haes HA. Van der Voet E. Wrisberg M.N. 2002. *Life Cycle Assessment. An operational guide to ISO standards*. Vol 1, 2, 3. Centre of Environmental Science, Leiden University (CML), The Netherlands.
- Habersatter K. 1996. *koinventare für Verpackungen*. Bundesamt Für Umwelt, Wald, Und Landschaft. Schriftenreihe Umwelt 250, Bern.
- ISO. 1997. ISO 14040: Environmental management – Life cycle assessment – Principles and Framework. Geneva, Switzerland.
- ISO. 1999. ISO 14.042 Environmental management – Life cycle assessment – Life cycle impact interpretation. Geneva, Switzerland
- Mingarini K. 1996. *Systems Analysis of Organic waste with Emphasis on Modelling of the Incineration and the Landfilling Process*. Licentiate Thesis, Dept. of Environmental Technology and Work Science, KTH, SCOTkholm.
- Nielsen P. Hauschild M. 1998. Product specific emissions from municipal solid waste landfills. Part I: Landfill model. En: *International Journal of Life Cycle Assessment* 3 (3) pp 158-168 (1998). Ed. Ecomed Publishers. Landsberg, Germany.
- Peiró M. 2003. *Nuevas aportaciones al desarrollo de metodologías en química verde*. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona.
- Ruppert G. Bauer R. 1993. The photo-Fenton reaction-an effective photochemical wastewater treatment process. *J. Photochem.Photobiol.A: Chem.* 73, 75.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 5310B, 1999.
- Tchobanoglous G. Theisen H. Vigil, S. 1993 *Integrated Solid Waste Management: Engineering Principles and Management Issues*. McGraw-Hill, Singapore.

www.ecoinvent.ch

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Parte 1: Análisis ambiental comparativo entre los procesos de Fotocatálisis Heterogénea y foto-Fenton.

3.1 Resultados experimentales

Los experimentos realizados tienen como principal objetivo encontrar las condiciones experimentales óptimas que dan lugar a la degradación del AS en disolución acuosa por medio de la aplicación de los procesos de Fotocatálisis Heterogénea y foto-Fenton. Estos resultados servirán de base para llevar a cabo el análisis ambiental comparativo por medio de la aplicación del ACV.

3.1.1 Experimentos Fotocatálisis Heterogénea

Se llevaron a cabo estudios con el fin de probar la eficiencia del sistema y encontrar las dosis óptimas de reactivos del sistema fotocatalítico, variando la masa del fotocatalizador, pH, intensidad de luz y dosis de H_2O_2 . Previamente, se realizaron experimentos en blanco preliminares para cerciorarnos de si existen otros procesos de eliminación de AS, además del fotocatalítico.

3.1.1.1 Estudios preliminares

La eficiencia de un sistema fotocatalítico requiere la confluencia de tres elementos: el catalizador, el oxígeno disuelto y la irradiación con luz de energía adecuada. Cada uno de estos elementos puede eliminar el sustrato del medio acuoso por medio de un mecanismo independiente al proceso fotocatalítico. En consecuencia antes de analizar el efecto fotocatalítico, se requiere conocer si existen otros procesos, tanto en fase homogénea como heterogénea, que contribuyan a la disminución de la concentración del sustrato que se quiere degradar.

Estos procesos son:

- a) Eliminación por arrastre de una corriente de aire.
- b) Eliminación por procesos fotolíticos en fase homogénea.
- c) Eliminación por adsorción sobre la superficie del catalizador.

Los procesos a) y c) no corresponden a una eliminación del sustrato propiamente dicha, sino que se limitan a una transferencia de fase. Ninguno de los dos es modulable, una vez que se han fijado las condiciones experimentales. Por otro lado, la eliminación fotoquímica (proceso b), sí puede considerarse un proceso de eliminación del sustrato.

De acuerdo con esto, se llevaron a cabo una serie de estudios con el objetivo de evaluar las posibles contribuciones de procesos de tipos a), b) y c) en la eliminación del AS del medio acuoso.

Efecto de la aireación

Algunos sustratos orgánicos, si son lo suficientemente volátiles, pueden ser eliminados de la disolución simplemente por la aplicación de una corriente de aire (Peiró et al. 2001). Se realizaron ensayos de monitorización de la concentración de AS en oscuridad y en ausencia de catalizador para aislar la contribución de la corriente de aire aplicada al sistema, la concentración de AS es de $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ y el pH igual a 6. Los ensayos se realizaron en las condiciones citadas en el apartado 2.4.2. El experimento se mantuvo, durante 105 minutos y en oscuridad, con agitación y haciendo pasar una corriente de aire del mismo caudal que el empleado en los experimentos de fotocátalisis heterogénea. En este caso no se observó reducción de la concentración de AS respecto al valor inicial.

Efecto de la irradiación

Se realizó un experimento de fotólisis directa por medio de un blanco para estudiar la influencia de la radiación de la luz artificial en la velocidad de eliminación del AS. Las disoluciones (concentración inicial de AS = $3 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹, 3 g.L⁻¹ TiO₂ y pH = 6) fueron irradiadas durante 105 minutos. En la Figura 3.1, se muestra el efecto de la fotólisis directa sobre las disoluciones de AS. Tal como se observa, al cabo de 105 minutos de irradiación se produce, un 3.6% de eliminación de AS. En consecuencia y atendiendo la eficiencia de degradación del AS al aplicar fotocatalisis heterogénea y foto-Fenton (ver apartado 3.1.2.1), la fotólisis puede despreciarse en el análisis cinético.

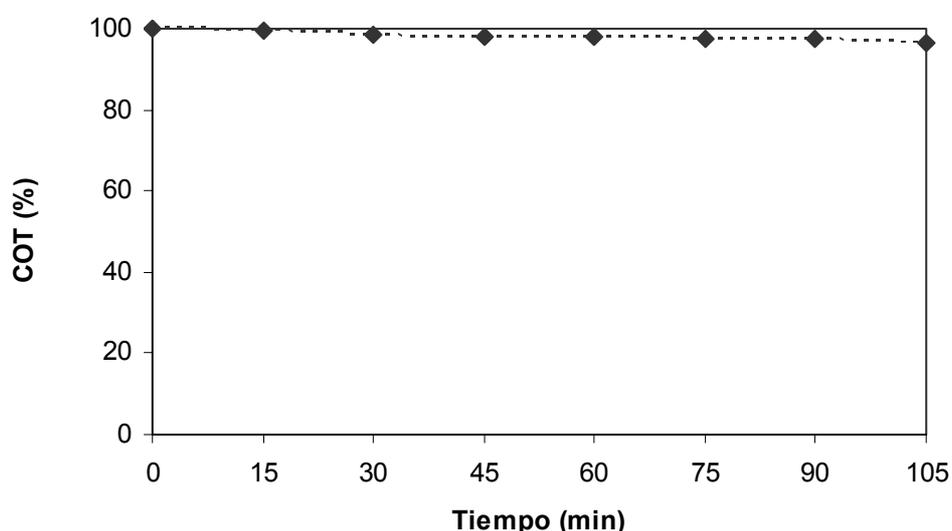


Figura 3.1 Efecto de la fotólisis directa en la mineralización de AS. $[AS]_0 = 3 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹.

Efecto de la adsorción

Los experimentos de adsorción sobre el TiO₂ en suspensión en oscuridad, permiten estudiar la extensión en que ésta tiene lugar y el tiempo necesario en que se logra el equilibrio de adsorción. La metodología experimental fue la descrita para los experimentos de fotocatalisis (ver apartado 2.4.2), pero en ausencia de luz. Las disoluciones (concentración inicial de AS = $3 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹, 3 g.L⁻¹ TiO₂ y pH = 6) fueron irradiadas durante 90 minutos.

La Figura 3.2 presenta la evolución de la concentración del AS en función del tiempo. Estos resultados muestran que la adsorción sobre la superficie del TiO_2 es un proceso rápido, de manera que un período de 90 minutos es ampliamente suficiente para asegurar la pre-equilibración del sistema. De acuerdo con la Figura 3.2, puede considerarse que a los 75 minutos, se alcanza un valor límite de adsorción, con un porcentaje de adsorción de AS sobre el TiO_2 de 9 %.

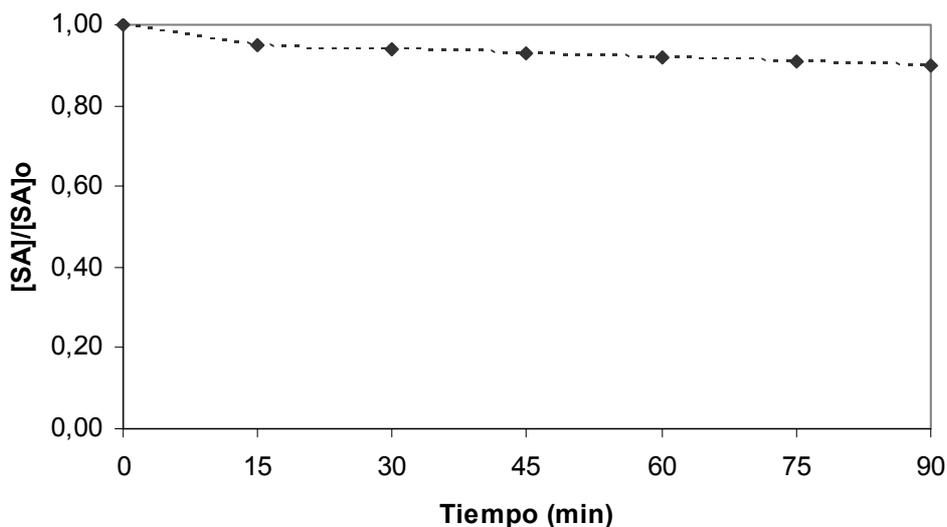


Figura 3.2 Evolución de la concentración en disolución del AS, durante el ensayo de adsorción en oscuridad.

3.1.1.2 Dosis óptimas de reactivos y de pH

Los procesos de Fotocatálisis Heterogénea permiten tratar contaminantes recalcitrantes. Con el propósito de alcanzar el mayor rendimiento en la degradación del AS, deben establecerse las mejores condiciones de trabajo. Un paso importante para la optimización del método es la determinación de la dosis adecuada de los reactivos (TiO_2 y H_2O_2) y un valor adecuado de pH.

Los estudios de optimización se realizaron a partir de disoluciones acuosas de AS a una concentración de $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ sometidas a irradiación durante 90 minutos y una temperatura constante de 25°C .

Efecto de la masa de TiO_2

Basándonos en estudios previos desarrollados por el grupo de investigación (Franch M.I et al. 2004), se llevaron a cabo experimentos a pH = 6 y con las siguientes concentraciones de TiO_2 : 1, 2 y 3 g.L⁻¹, obteniéndose mejores resultados de degradación con una dosis de catalizador de 3 g.L⁻¹ (ver Figura 3.3). Esta cantidad supone la concentración a la cual la solución es degradada en más de un 80% de su totalidad, todo ello en el menor tiempo posible. No obstante debe señalarse que la diferencia de rendimientos es pequeña entre la dosis 2 y 3 g.L⁻¹ de TiO_2 , asumiéndose que a partir de 3 g.L⁻¹ no deben existir aumentos significativos de rendimiento.

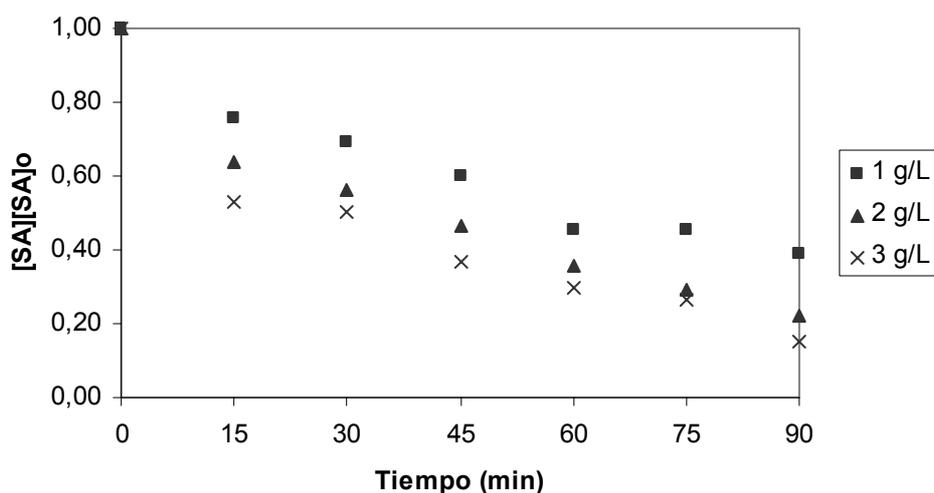


Figura 3.3 Evolución de la concentración en disolución del AS, a diferentes dosis de catalizador (TiO_2).

Efecto del pH inicial

Se han realizado ensayos a diferentes pH iniciales, a partir de disoluciones iniciales de AS en presencia de TiO_2 (3 g.L^{-1}). En la Figura 3.4 se presenta la evolución de la eficiencia de eliminación de AS con el tiempo de irradiación. Tal como se observa, se producen diferencias significativas del rendimiento a partir de los 30 minutos de irradiación y para pH menor a 6, disminuyendo la eficiencia del proceso al disminuir el pH. A partir de $\text{pH} = 6$, las diferencias no son significativas. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Abhaya K.D et al. (1995). En consecuencia se ha optado por el $\text{pH} = 6$ para realizar los experimentos posteriores, puesto que es el pH más cercano a la disolución natural de AS.

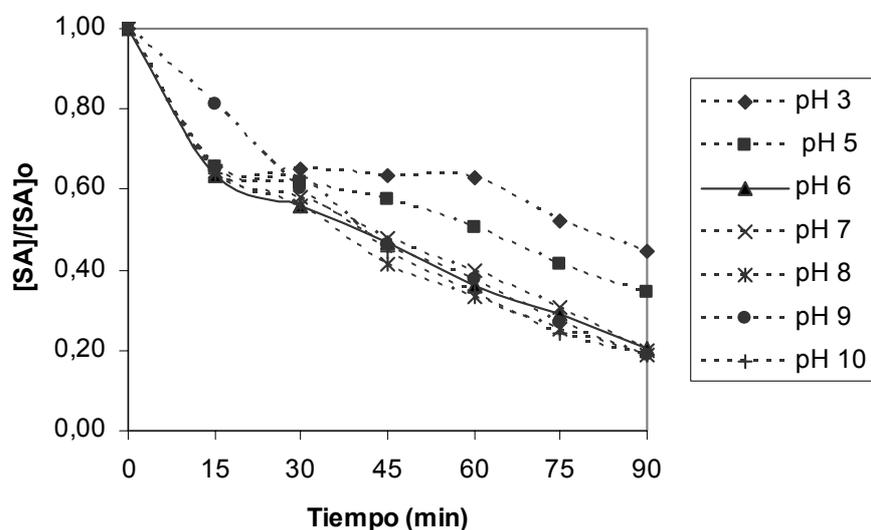


Figura 3.4 Evolución de la concentración en disolución del AS, a diferentes valores de pH.

Efecto de la concentración de H_2O_2

La cantidad teórica de H_2O_2 necesaria para degradar el AS a partir de la concentración del efuente sintético es de $142,8 \text{ mg.L}^{-1}$. Se utilizó esta concentración como punto de partida para determinar la concentración óptima. Para ello, se realizaron experimentos con disoluciones de trabajo a concentraciones de H_2O_2 por debajo y por encima de la concentración teórica: 50, 100, 200 y 500 mg.L^{-1} . La dosis de TiO_2 utilizada fue de 3 g.L^{-1} y el pH de 6.

En la Figura 3.5, se muestra la variación de la eficiencia de eliminación del AS con el tiempo de irradiación a distintas concentraciones iniciales de H_2O_2 . Tal como puede observarse, la eficacia del proceso aumenta con el incremento de la concentración de H_2O_2 , hasta alcanzar un valor límite a una dosis de $142.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a partir de la cual la eficacia prácticamente no varía.

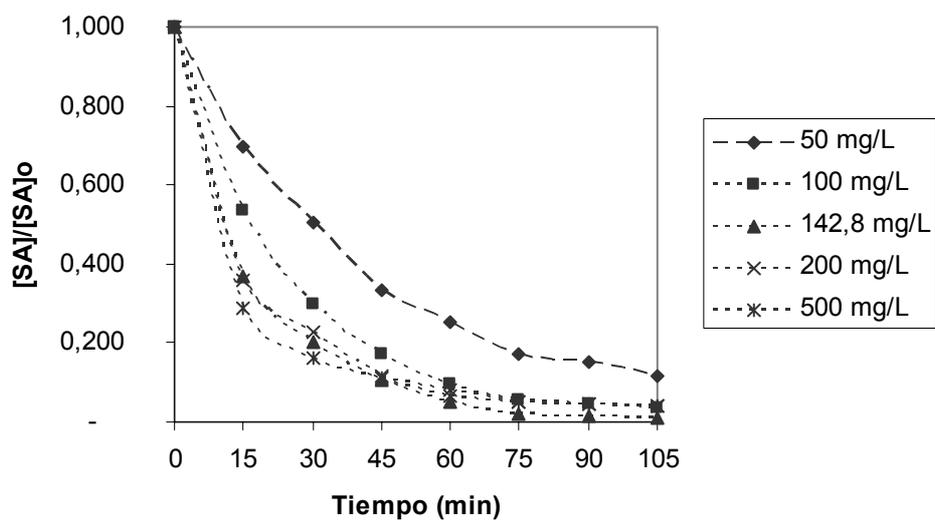


Figura 3.5 Evolución de la concentración en disolución del AS, a diferentes concentraciones de H_2O_2 .

3.1.1.3 Degradación Fotocatalítica del AS

Se estudió la degradación fotocatalítica de AS a las condiciones óptimas de funcionamiento del sistema. Para la elaboración del análisis se siguió el procedimiento experimental mencionado en el apartado 2.4.2.

La Figura 3.6 muestra la evolución temporal de la degradación de AS de la solución acuosa en presencia de TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$, bajo iluminación UV.

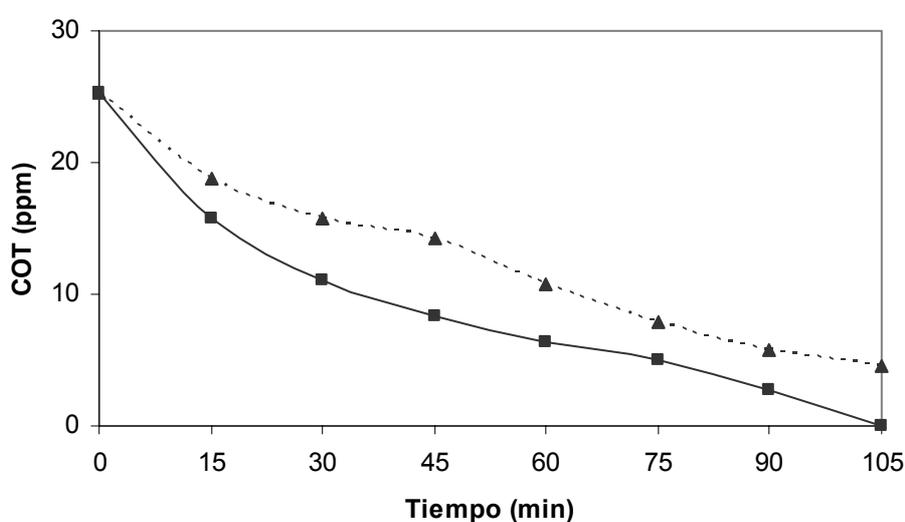


Figura 3.6 Medidas del Carbono Orgánico Total (COT) a lo largo del tiempo de irradiación UV durante la degradación fotocatalítica del AS ($\text{COT}_0 = 25.3$ ppm) en presencia de TiO_2 (3 g.L^{-1}) y H_2O_2 (142.8 mg.L^{-1}) y $\text{pH} = 6$: (▲) $\text{TiO}_2 + \text{UV}$; (■) $\text{TiO}_2 + \text{UV} + \text{H}_2\text{O}_2$.

Los resultados que se desprenden de la Figura 3.6, claramente muestran que el sistema heterogéneo $\text{TiO}_2 + \text{UV} + \text{H}_2\text{O}_2$ es más eficiente en la degradación del AS que el sistema $\text{TiO}_2 + \text{UV}$, principalmente en la primera hora del experimento, a pesar de ello, la ventaja de un sistema a otro no difiere mucho en porcentajes de eliminación. El análisis ambiental por medio de ACV es el que determinará la existencia o no de beneficios ambientales como consecuencia de la adición de H_2O_2 al sistema (ver apartado 3.1.3).

Un factor determinante en la evaluación ambiental de un proceso, es el consumo energético y las cargas ambientales asociadas. Para ello se analizó la eficiencia del proceso fotocatalítico en función de la intensidad de luz incidente en el fotorreactor. Estos experimentos consistieron en colocar un filtro óptico de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en disolución acuosa (absorben en el rango de 240 a 330 nm, que es la zona sensible para los procesos fotocatalíticos) entre la lámpara de mercurio empleada en el montaje experimental (ver Figura 2.3) y la disolución de AS. Para ello, se trabajó con disoluciones acuosas de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a las siguientes concentraciones: 3, 9, 30 y 90 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. La disolución acuosa se agrega en el baño termostatzado haciendo circular la solución a través de la camisa de refrigeración de la lámpara en circuito cerrado. Los experimentos se desarrollaron para los dos sistemas fotocatalíticos: $\text{TiO}_2 + \text{UV}$ y $\text{TiO}_2 + \text{UV} + \text{H}_2\text{O}_2$. La Figura 3.7 muestra la variación de la intensidad incidente en el fotorreactor en presencia de las disoluciones de AS a las condiciones óptimas de funcionamiento de los sistemas $\text{TiO}_2 + \text{UV}$ y $\text{TiO}_2 + \text{UV} + \text{H}_2\text{O}_2$.

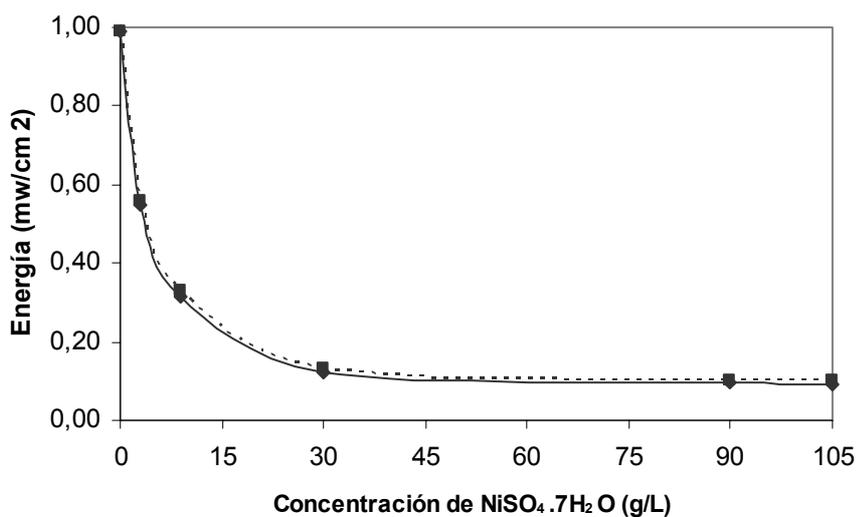


Figura 3.7 Intensidad de luz emitida por la lámpara de mercurio dentro del fotorreactor en presencia de disoluciones de AS para los sistemas fotocatalíticos: $\text{TiO}_2 + \text{UV}$ (▲) y $\text{TiO}_2 + \text{UV} + \text{H}_2\text{O}_2$ (-■-).

Se ha seguido la evolución temporal del COT en disolución hasta alcanzar una eliminación del 80% de este parámetro a distintas intensidades de luz. Este porcentaje de eliminación es escogido para definir la unidad funcional en el estudio ambiental del apartado 3.1.3. En las Figuras 3.8 y 3.9 se muestran los resultados obtenidos para los sistemas $\text{TiO}_2 + \text{UV}$ y $\text{TiO}_2 + \text{UV} + \text{H}_2\text{O}_2$, respectivamente.

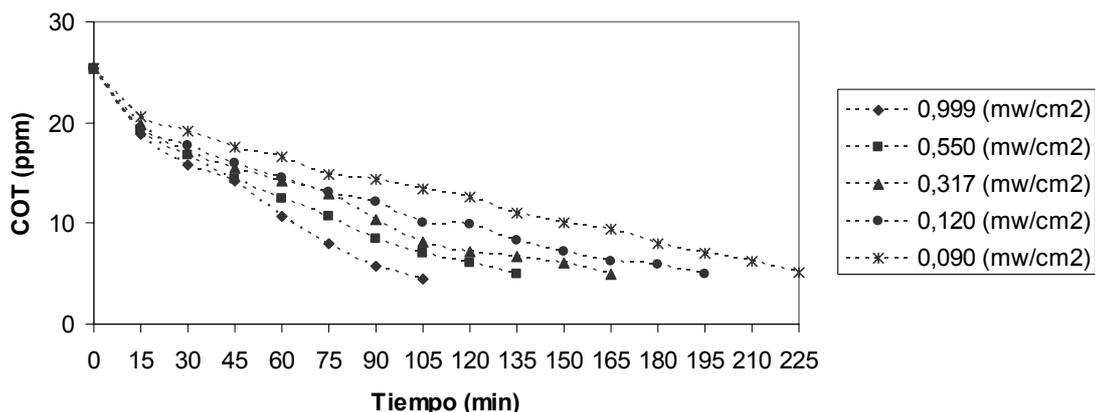


Figura 3.8 Evolución del COT en la degradación de AS, en el sistema $\text{TiO}_2 + \text{UV}$, utilizando filtros ópticos a diferentes concentraciones de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $[\text{AS}]_0 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{TiO}_2 = 3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ y $\text{pH}=6$.

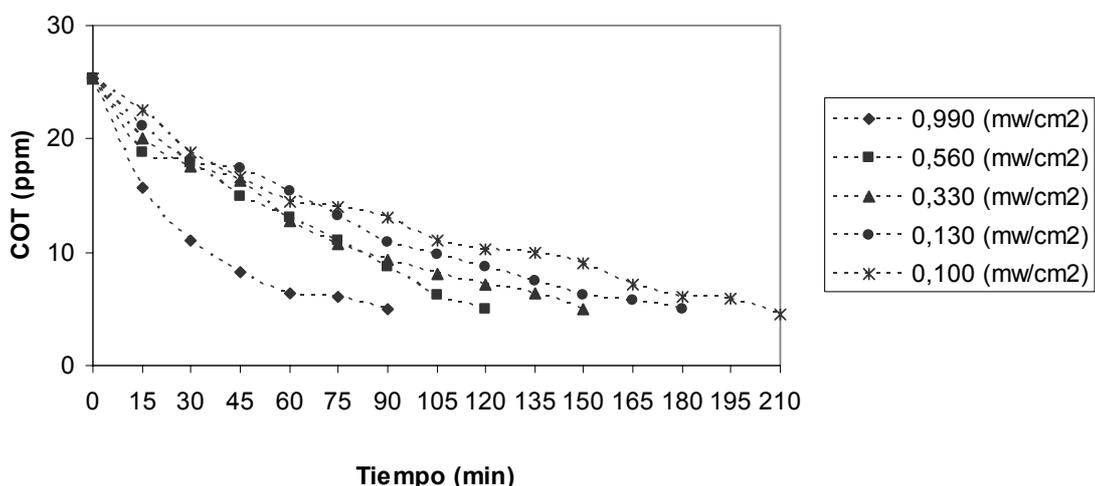


Figura 3.9 Evolución del COT en la degradación de AS en el sistema $\text{TiO}_2 + \text{UV} + \text{H}_2\text{O}_2$, utilizando filtros ópticos a diferentes concentraciones de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $[\text{AS}]_0 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{TiO}_2 = 3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 142.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ y $\text{pH}=6$.

Tal como se observa de los resultados mostrados en las Figuras 3.8 y 3.9, el tiempo requerido para eliminar el 80% de TOC de la disolución es mayor cuanto menor es la intensidad de la luz incidente. En la Figura 3.10 y 3.11 se representan los valores de energía lumínica incidente en el fotorreactor respecto al tiempo necesario para lograr el 80% de degradación de AS, para los sistemas $\text{TiO}_2 + \text{UV}$ y $\text{TiO}_2 + \text{UV} + \text{H}_2\text{O}_2$, respectivamente. Estos datos, sirven de base para determinar la incidencia de una reducción del consumo energético, el cuál implica un beneficio ambiental a pesar de la disminución de la eficacia del proceso fotocatalítico (ver apartado 3.1.1.2).

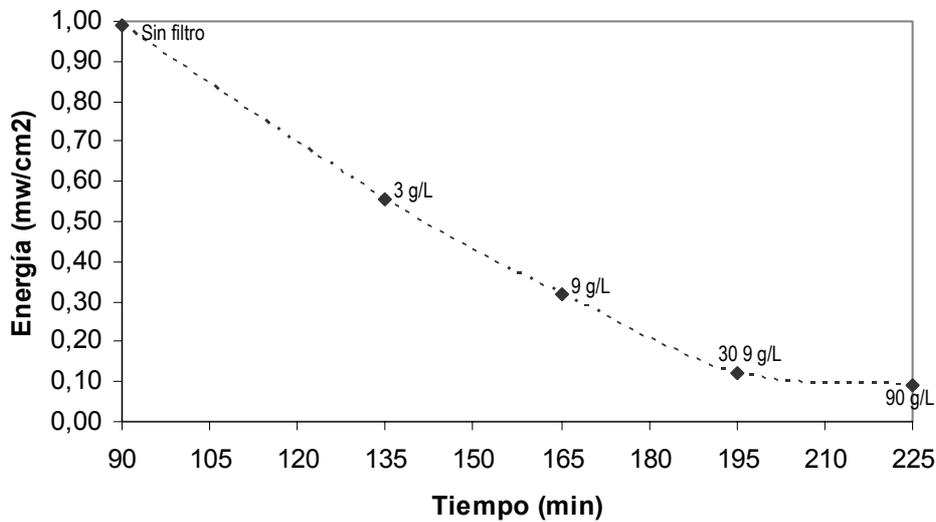


Figura 3.10 Tiempos requeridos para eliminar el 80% de AS en función de la intensidad emitida por la lámpara de mercurio en la degradación de AS utilizando filtros ópticos a diferentes concentraciones de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $[\text{AS}]_0 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{TiO}_2 = 3 \text{ g.L}^{-1}$ y $\text{pH}=6$.

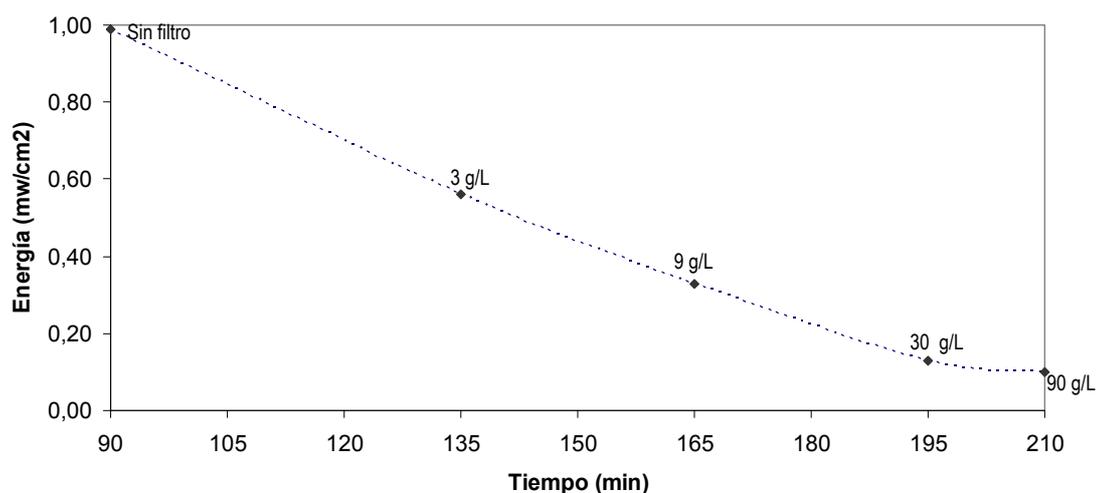


Figura 3.11 Tiempos requeridos para eliminar el 80% de AS en función de la Intensidad emitida por la lámpara de mercurio en la degradación de AS utilizando filtros ópticos a diferentes concentraciones de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $[\text{AS}]_0 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{TiO}_2 = 3 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 142.8 \text{ mg.L}^{-1}$ y $\text{pH}=6$.

3.1.2 Experimentos foto-Fenton

Se realizaron estudios preliminares para determinar la eficiencia del sistema y encontrar las dosis óptimas de reactivos a emplear en los experimentos foto-Fenton. Se han analizado las condiciones que permiten mineralizar el AS en medio acuoso y por último, se han efectuado ensayos para medir la eficiencia del proceso de foto-Fenton con relación a la intensidad de la luz emitida por la lámpara.

3.1.2.1 Estudios preliminares

Se realizó un experimento de fotólisis directa por medio de un blanco en ausencia de sal de Fe(II) para conocer la influencia de la radiación de la luz artificial en la eliminación de AS en el proceso de foto-Fenton. Las disoluciones de concentración de $\text{AS} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ y $\text{pH} = 3$ fueron irradiadas durante 105 minutos.

En la Figura 3.12 se muestra el efecto de la fotólisis directa sobre las disoluciones de AS, observándose como resultado, un 6 % de degradación al cabo de 105 minutos de irradiación. Por lo tanto, la fotólisis directa a las condiciones probadas no es un método eficaz para la degradación de AS en agua.

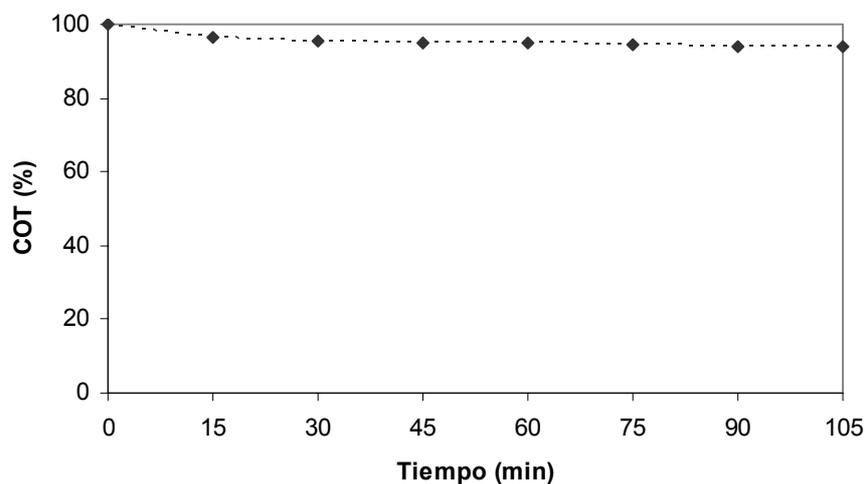


Figura 3.12 Efecto de la fotólisis en la degradación de AS. $[AS]_0 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ y $\text{pH} = 3$.

Los procesos de Fenton permiten tratar contaminantes recalcitrantes. Con el propósito de alcanzar el mayor rendimiento en la degradación de AS, deben establecerse las mejores condiciones de trabajo. Para ello, se realizó un estudio para determinar la dosis adecuada del reactivo de Fenton, para lograr un 80% de eliminación de COT de AS en medio acuoso. La metodología experimental fue la descrita en el apartado 2.5.1, pero en ausencia de luz. Se realizaron experimentos con disoluciones acuosas de AS, con la siguiente composición: $[AS]_0 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Fe(II)}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y $\text{pH} = 3$. El experimento tuvo una duración de 60 minutos, tiempo en el cual el porcentaje de eliminación de COT se estabilizó. Los resultados experimentales se presentan en la Figura 3.13.

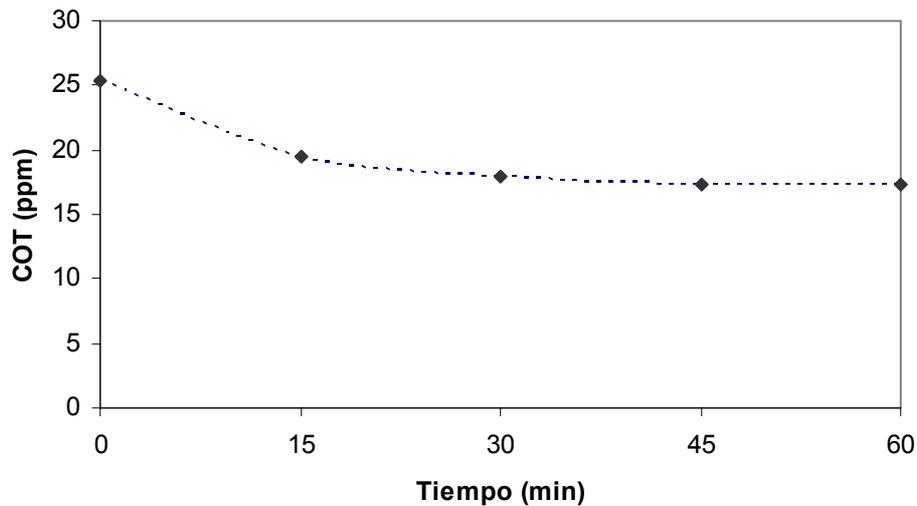


Figura 3.13 Evolución del COT durante el ensayo de Fenton ($COT_0 = 25.3$ ppm).

Tal y como se observa en la Figura 3.13 no se logra alcanzar el porcentaje de COT elegido a las condiciones experimentales propuestas, esto ocurre porque el Fe(II) presente en la disolución acuosa de AS reacciona completamente en un tiempo igual a 45 minutos. Posteriormente se realizaron experimentos aumentando la dosis de Fe(II) en un rango de 6 a 10 $mg.L^{-1}$ ($[AS]_0 = 3 \cdot 10^{-4} mg.L^{-1}$, $H_2O_2 = 50 mg.L^{-1}$ y $pH = 3$); obteniéndose similares resultados que los observados en la Figura 3.13; en el caso de la dosis de 10 $mg.L^{-1}$, no se pudieron apreciar resultados para un 80% de eliminación de COT, debido a que la mineralización del COT se producía en un tiempo muy rápido (menor a 10 minutos), por lo que no se podía realizar un seguimiento adecuado con la analítica empleada. Posteriormente se realizaron experimentos con luz (Proceso foto-Fenton, ver apartado 3.1.2.3) con la finalidad de acelerar la degradación del contaminante (Pulgarin & Kiwi 1996).

3.1.2.2 Dosis óptimas de reactivos y pH

Como hemos mencionado anteriormente (ver apartado 1.3.1) el pH en una disolución es un factor determinante en las reacciones de Fenton y foto-Fenton, siendo el pH óptimo para estos procesos de 3 (García-Montaña J et al. 2006).

En lo referente a la dosis de Fe(II) la concentración elegida en este estudio es de 5 mg.L⁻¹, basándonos en los estudios preliminares realizados (ver apartado 3.1.2.1). Como se ha comentado anteriormente (ver apartado 2.5.1), su concentración debe estar por debajo de la concentración de H₂O₂; ha de ser una cantidad pequeña pero suficiente para llevar a cabo la labor de catalizador en el mecanismo de Fenton. Este hecho es importante sobre todo en aplicaciones industriales, donde interesa evitar o minimizar la separación de las sales de hierro después del tratamiento (Ruppert & Bauer 1993, Pérez et al. 2002). Además, un exceso de hierro podría competir con la materia orgánica por los radicales hidroxilo reduciendo la eficiencia del PAO (Rodríguez et al. 2002, Sun & Pignatello 1993).

Específicamente en el caso del H₂O₂, la dosis empleada en los experimentos es la cantidad mínima necesaria para degradar el AS a partir de la concentración del efluente sintético, correspondiente a 50 mg.L⁻¹, esto debido a la rápida degradación del COT al aumentar las dosis de peróxido, lo cual no permitía analizar el COT a través del tiempo.

3.1.2.3 Fotodegradación de AS

Se estudió la fotodegradación de AS con las condiciones óptimas de funcionamiento del sistema ($[AS]_0 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe(II), $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 , $\text{pH}=3$). Para ello, se siguió el procedimiento experimental mencionado en el apartado 2.5.1. La Figura 3.14 muestra la evolución temporal de la degradación de AS en solución acuosa en presencia de Fe(II) y H_2O_2 , bajo irradiación UV.

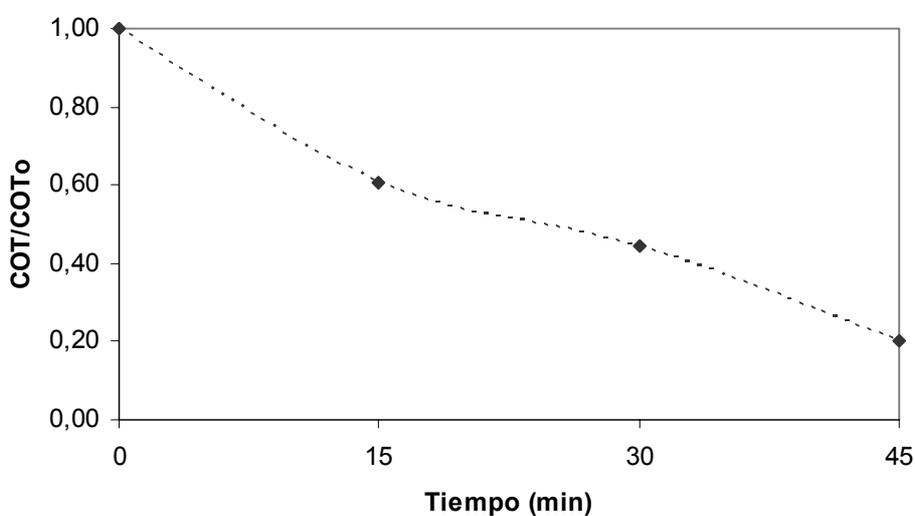


Figura 3.14 Evolución del COT en la fotodegradación de AS a las condiciones óptimas del proceso Foto-Fenton ($\text{COT}_0 = 25.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

En este caso, bajo irradiación, las curvas de degradación presentan un perfil muy distinto al obtenido en oscuridad (ver Figura 3.13). La radiación permite que se produzca la reacción de foto-Fenton a través de la fotólisis directa del ión férrico, produciendo radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) adicionales y proporcionando la cantidad de Fe(II) requerida en la reacción de Fenton.

Por otro lado, se analizó la eficiencia del proceso foto-Fenton en función de la intensidad de luz incidente en el fotorreactor, siguiendo las especificaciones del apartado 3.1.1.3. La Figura 3.15 muestra la variación de la intensidad incidente en el fotorreactor en presencia de una disolución a las condiciones óptimas.

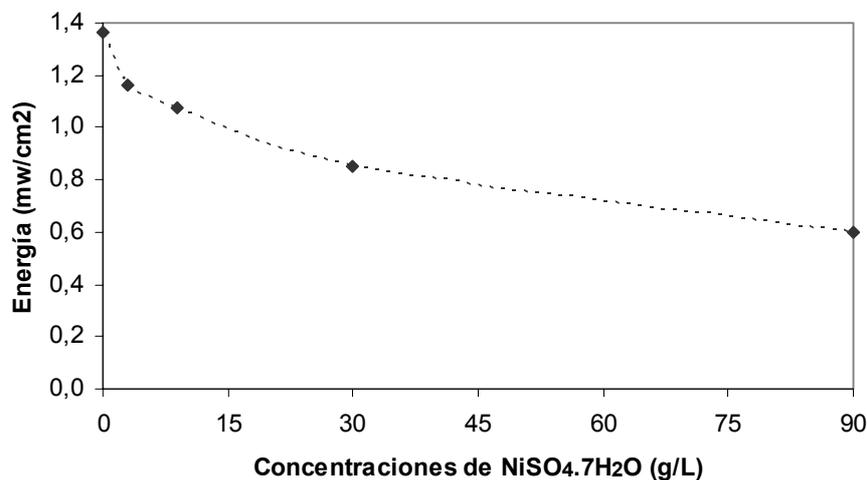


Figura 3.15 Intensidad de luz emitida por la lámpara de mercurio en la fotodegradación de AS a diferentes concentraciones de NiSO₄.7H₂O para el proceso foto-Fenton.

Se ha seguido la evolución temporal de COT en disolución hasta alcanzar una eliminación del 80% de este parámetro a distintas intensidades de luz. En la Figura 3.16 se muestra los resultados obtenidos.

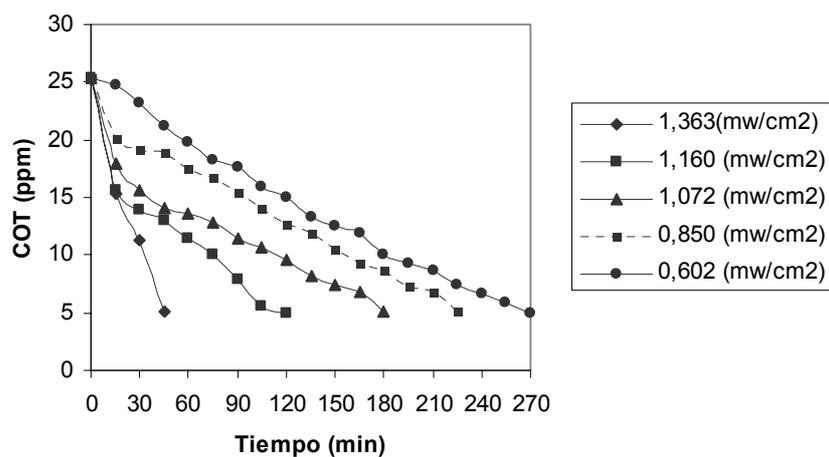


Figura 3.16 Evolución de COT en la fotodegradación de AS utilizando filtros ópticos a diferentes concentraciones de NiSO₄.7H₂O, [AS]₀ = 3 · 10⁻⁴ mol.L⁻¹, Fe(II) = 5 mg.L⁻¹ y pH=3.

Tal como se observa de los resultados mostrados en la Figura 3.16, el tiempo requerido para eliminar el 80% de COT de la disolución es mayor cuanto menor es la intensidad de la luz incidente. En la Figura 3.17 se representan los valores de energía lumínica incidente en el fotorreactor respecto al tiempo necesario para lograr el 80% de degradación de AS, para el proceso foto-Fenton. Estos datos, se utilizan, igual que en el caso anterior para determinar el posible beneficio ambiental de una reducción de la intensidad de la radiación del proceso foto-Fenton (ver apartado 3.1.2.2).

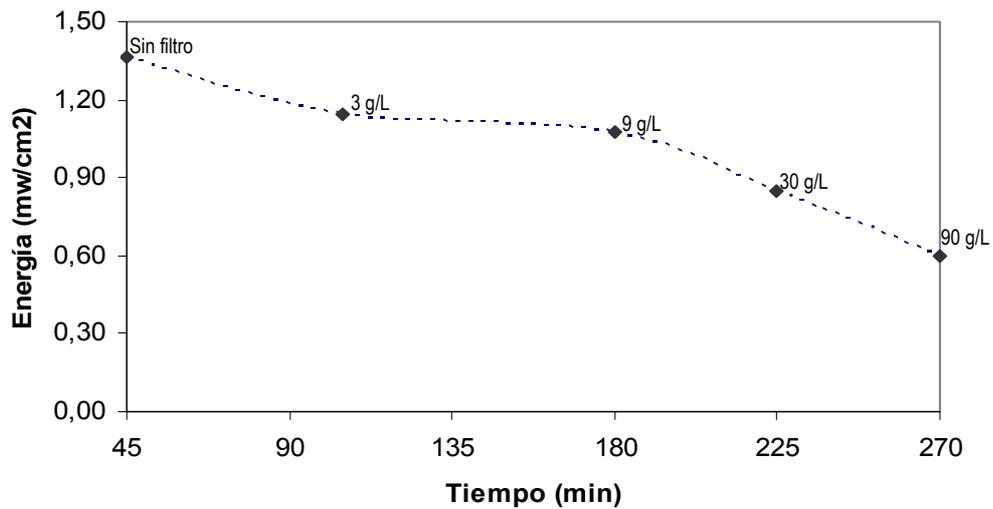


Figura 3.17 Tiempos requeridos para eliminar el 80% de COT en la disolución de AS en función de la intensidad emitida por la lámpara de mercurio en la degradación de AS mediante el proceso foto-Fenton, a diferentes concentraciones de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

3.1.3 Análisis del Ciclo de Vida de los procesos foto-Fenton y Fotocatálisis Heterogénea.

3.1.3.1 Introducción

En este apartado se va a realizar el análisis ambiental de los procesos de foto-Fenton y Fotocatálisis Heterogénea aplicados a la mineralización de un contaminante orgánico, tomándose como modelo el ácido salicílico en disolución acuosa. Para ello, se utilizarán los datos experimentales obtenidos en los ensayos de depuración del ácido salicílico por los dos procesos mencionados y que se recogen en los apartados 3.1.1.3 y 3.1.2.3.

3.1.3.2 Objetivo del ACV

El objetivo específico del presente estudio es la evaluación ambiental de los procesos de Fotocatálisis Heterogénea y foto-Fenton aplicado a la degradación de AS, con la finalidad de comparar ambientalmente ambos procesos, así como determinar las etapas o aspectos de mayor impacto ambiental para cada uno de los procesos analizados.

3.1.3.3 Alcance del sistema

Unidad Funcional

Con el fin de alcanzar el objetivo propuesto, se define en el presente estudio la función del sistema como:

"Degradación de la carga orgánica persistente en la solución acuosa de AS."

El punto inicial de este ACV es la serie de experimentos realizados en el apartado 3.1, por consiguiente, la hipótesis, metodología, así como los resultados obtenidos en ese trabajo, tienen que ser tomados en cuenta para definir la unidad funcional, es decir, la unidad a la cuál se evaluarán los impactos ambientales y que será la base para comparar las diferentes tecnologías de PAOs .

El problema principal para definir la unidad funcional con los datos disponibles se refiere a las diferencias en las eficiencias de eliminación de COT logradas por los diferentes tratamientos incluidos en los experimentos. Esto implica que pueden rechazarse dos posibles maneras de definir la unidad funcional:

1. Un cierto volumen de disolución de AS que entra en el sistema: por ejemplo, un metro cúbico de disolución de AS en una determinada concentración. Si los diferentes tratamientos logran diferentes eficiencias de eliminación del COT, el agua purificada tendría una calidad diferente en cada caso, lo cuál hace difícil la comparación entre los tratamientos.
2. Una cierta cantidad de contaminante eliminado: por ejemplo un kg de COT eliminado. En este caso, cuando las eficiencias de eliminación del COT son diferentes, el volumen de agua necesario para lograr la misma cantidad de contaminante eliminado sería diferente.

En base a lo anterior, se ha de definir la unidad funcional en base al mismo volumen tratado (0.5 L) y la misma cantidad de contaminante degradado. Para hacer esto, se debe definir un porcentaje de eliminación de COT, el cuál sea posible alcanzar sin complicaciones por todos los tratamientos considerados. Con ello es posible comparar los PAOs. Por lo tanto, la unidad funcional que se ha considerado en el presente estudio ha sido definida como:

“Eliminación 80% COT en 0.5 L de efluente sintético, a partir de una concentración de $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de AS”.

En la Figura 3.18 se muestra la evolución temporal de la degradación de AS respecto a los tiempos necesarios para lograr el 80% de COT en cada escenario.

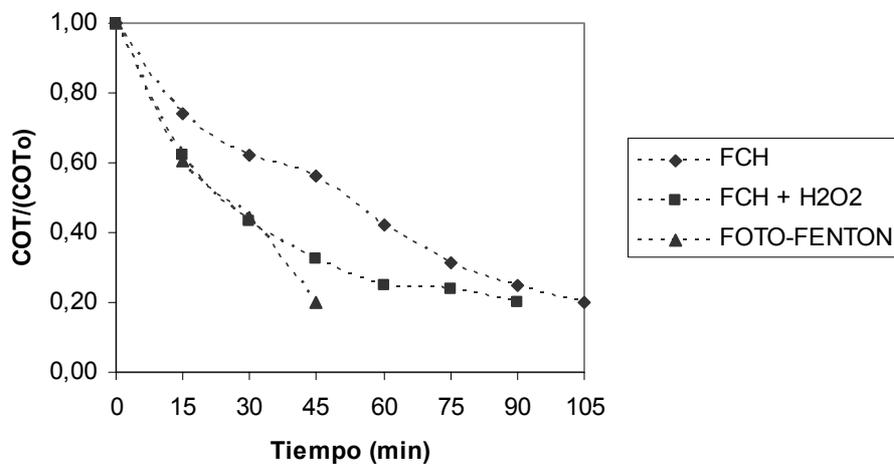


Figura 3.18 Tiempos requeridos para eliminar el 80% COT en la disolución de AS en los tres escenarios.

Escenarios considerados

Para realizar el estudio ambiental, se han considerado tres escenarios; que corresponden a tres PAOs distintos: Fotocatálisis Heterogénea, Fotocatálisis Heterogénea combinado con peróxido de hidrógeno y foto-Fenton. En la tabla 3.1 se indican los reactivos utilizados y su composición, de acuerdo con los ensayos de optimización realizados (ver apartados 3.1.1.2 y 3.1.2.2).

Tabla 3.1. Tratamientos (PAOs) incluidos en el ACV y acrónimos asignados

Tratamiento (PAO)	Acrónimo
Fotocatálisis Heterogénea (3 g.L ⁻¹ TiO ₂)	FCH
Fotocatálisis Heterogénea + peróxido (3 g.L ⁻¹ TiO ₂ + 142.8 mg.L ⁻¹ H ₂ O ₂)	FCH + H ₂ O ₂
Foto-Fenton (50 mg.L ⁻¹ H ₂ O ₂ + 5 mg.L ⁻¹ Fe)	FF

Límites del sistema

En esta sección, se identifican los procesos excluidos y los incluidos en el estudio, así como las razones para su inclusión o exclusión. El diagrama de flujo general muestra los límites del sistema de los escenarios incluidos en el estudio (Figura 3.19).

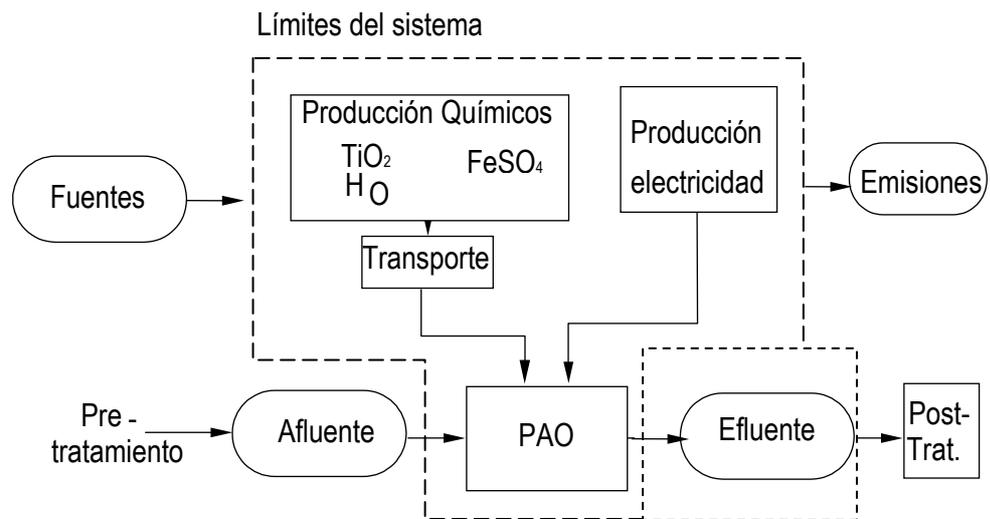


Figura 3.19 Diagrama de flujo general y límites del sistema.

▪ Procesos excluidos

Infraestructura y equipos: La infraestructura y equipos para los diferentes tratamientos no se incluyen en el ACV. La infraestructura y equipo empleado en el laboratorio no se consideran representativos.

Pre-tratamientos y post-tratamientos físicos y químicos: Se omiten los tratamientos con H_2SO_4 y NaOH para los ajustes de pH porque su contribución al impacto ambiental de todo el ciclo de vida es despreciable. Por la misma razón se excluyen los reactivos, productos de limpieza, energía y combustibles utilizados de forma secundaria en todas las etapas del sistema.

Efectos ambientales en la eliminación de H₂O₂, y Fe(II) residual, TiO₂: No se tienen en cuenta los efectos ambientales de la eliminación de H₂O₂ en el agua, ya que el peróxido residual se descompone rápidamente en O₂ y H₂O, dejando el efluente libre de residuos. También se omite el efecto ambiental del Fe(II) que se libera en el efluente (5 mg.L⁻¹) ya que según la legislación vigente (Real Decreto 606/2003), se encuentra dentro de los límites permisibles (2-10 mg.L⁻¹) de vertido al río. Además se excluye la eliminación de TiO₂ en el efluente final ya que es recuperado después de su utilización y enviado a vertedero.

- Procesos incluidos

Consumo de energía eléctrica: Se considera el consumo de energía eléctrica utilizada en las distintas etapas en los tres escenarios considerados. Este subsistema comprende la extracción de recursos, transporte, producción de electricidad y las emisiones generadas por la generación del producto.

Producción de los compuestos químicos: Se incluye la producción de los reactivos químicos consumidos en los tres escenarios incluidos en el sistema. Este subsistema comprende la extracción de los recursos, transportes, el consumo de energía, la producción y las emisiones generadas por la generación del producto específico.

Efectos ambientales de la producción de CO₂ y COT en el efluente final: Se tienen en cuenta las emisiones de CO₂ producidas por la mineralización del COT, además se considera el efecto ambiental del COT residual en el efluente final.

Hipótesis y Limitaciones

A continuación se consideran las principales hipótesis y se presentan y discuten brevemente las limitaciones que hay tener en cuenta.

COT eliminado: El COT se usa como indicador de la eliminación de contaminación de agua en todos los escenarios. En principio, la toxicidad debería ser el parámetro a tener en cuenta. No obstante, como los tres escenarios se basan en PAOs, que se basan en el mismo mecanismo de degradación (oxidación de radicales $\cdot\text{OH}$), el seguimiento del COT es una buena aproximación para comparar el estado final del efluente después de cada tratamiento (Muñoz et al. 2006).

Transporte: Se asume que todos los compuestos químicos son producidos en España y entregados al laboratorio desde una distancia de 50 km.

Energía y reactivos químicos consumidos: Para calcular la energía y el consumo de químicos empleados por los diferentes PAOs se utilizaron los siguientes procedimientos:

- El consumo de electricidad para la radiación UVA ha sido calculada en base al tiempo exigido para alcanzar 80% de reducción de COT y la potencia de la lámpara.
- Los consumos de FeSO_4 , TiO_2 , y H_2O_2 se han calculado en base a la dosis aplicada en cada tratamiento. Se asume que el H_2O_2 es eliminado totalmente después de alcanzar el 80% de eliminación del COT. En cuanto al TiO_2 se asume que tiene lugar una pérdida del 10% de material en cada ciclo de utilización (Malato et al. 2003).

Escala Laboratorio: Una de las limitaciones más importantes de este estudio se encuentra en que los datos experimentales han sido obtenidos con sistemas a escala laboratorio. En este caso los reactores y equipos utilizados no han sido optimizados como correspondería si la aplicación de los PAOs fuese a gran escala. No obstante cabe mencionar, que el interés del estudio se centra en el diseño de la estrategia de aplicación de los PAOs y la incorporación del vector cambiante no en la evaluación de su aplicación industrial.

Calidad y recogida de datos

Pueden distinguirse dos niveles de fuentes de datos en el estudio: el primer nivel corresponde a los datos determinados a las entradas de la tecnosfera al sistema, y el segundo nivel son los datos considerados para las intervenciones ambientales relacionadas con esas entradas del sistema.

Entradas de la tecnosfera: Corresponden a los datos derivados del estudio a escala laboratorio, entradas de reactivos químicos y energía al sistema.

Intervenciones ambientales relacionadas con las entradas a la tecnosfera: Una vez determinados la cantidad de reactivos químicos y la energía relacionada a la unidad funcional, la fase de inventario exige convertir estos consumos en entradas de la naturaleza al sistema (consumo de recursos) y salidas del sistema a la naturaleza (emisiones al ambiente), derivadas del funcionamiento aguas arriba.

Como se menciona en el apartado 2.6 de la presente tesis doctoral se han utilizado tres bases de datos (Buwal 250, IVAM, Ecoinvent 1.2) incluidas en Simapro 7.0. En este caso particular todos los datos de inventario del ACV se han extraído de la base de datos Ecoinvent 1.2. En la tabla 3.2 se listan los datos utilizados para el inventario y se describen brevemente; todos ellos son datos representativos de Europa.

Tabla 3.2 Datos extraídos de Ecoinvent 1.2 y empleados en la fase de inventario.

Datos inventariados	Referencia	Descripción
FeSO ₄ , proveniente de la planta de producción.	Dones et al. 2004	El sulfato de hierro es un subproducto de la fabricación de dióxido de titanio. Los datos sólo incluyen una estimación del consumo de electricidad empleado para la purificación de derivados. No contiene datos de infraestructura ni emisiones.
H ₂ O ₂ , 50% en H ₂ O proveniente de la planta de producción.	Althaus et al. 2004	Este módulo contiene entradas de materiales y energía, además de emisiones derivadas de la producción de peróxido de hidrógeno a partir del proceso de antraquinona. Se incluyen datos estimados de transporte e infraestructura. Los datos provienen de un estudio realizado por EMPA y Boustead Consulting, comisionados por CEFIC.
TiO ₂ , producción mixta.	Althaus et al. 2004	Teóricamente es una mezcla, compuesta de 50% TiO ₂ por el proceso de sulfato y 50% por el proceso de cloruro. Este proceso incluye todo tipo de materiales auxiliares, precursores, transportes e infraestructura.
Electricidad, bajo voltaje, producción UCTE, proveniente de la red.	Dones et al. 2004	Electricidad producida por los países miembros de UCTE (Union for the Coordination of Transmission of Electricity). Estos datos describen la transformación de medio a bajo voltaje, la distribución de electricidad es a bajo voltaje. Incluye las pérdidas de electricidad y las emisiones SF ₆ . Características de producción de energía UCTE año 2000 (mezcla de la producida por los países miembros): Energía térmica convencional 47%, energía nuclear 37% y energía hidráulica 16% (www.ucte.org).
Transporte.	Spielmann et al. 2004.	Estos datos incluyen el funcionamiento del vehículo (camión 16t); la producción, mantenimiento y disposición de vehículos; la construcción y mantenimiento y disposición de camino.

Metodología de ACV

El objetivo del Inventario de Análisis de Ciclo de Vida (IACV) es determinar los potenciales impactos ambientales de un sistema, empleando los indicadores de categoría derivados de los resultados del ICV. La fase de IACV proporciona la información de la fase de interpretación (ISO. 1999). En el presente estudio se han utilizado los siguientes elementos de IACV:

- Selección de las categorías de impacto, indicadores de impacto y modelos
- Asignación de resultados de ICV (clasificación)
- Cálculo de indicador de la categoría resultante (caracterización)

Por consiguiente, el IACV se basa principalmente en los elementos obligatorios definidos por la norma ISO 14042 (ISO. 1999).

- Selección de categorías de impacto, clasificación y caracterización

Para la evaluación ambiental se han seleccionado las siguientes categorías de impacto, todas ellas están relacionadas con problemáticas ambientales de carácter global (ver anexo I):

Potencial de Agotamiento de los recursos abióticos (ADP*),

Potencial de Calentamiento global (GWP*),

Potencial de Agotamiento del Ozono estratosférico (ODP*),

Potencial de Acidificación (AP*),

Potencial de Eutrofización (EP*),

Potencial de Toxicidad Humana (PTH),

Potencial de Toxicidad Acuática (FATP*),

Potencial de Ecotoxicidad Marina (MAEP*),

Potencial de Ecotoxicidad Terrestre (TEP*)

Potencial de Oxidación Fotoquímica (POP*).

* Siglas en inglés.

3.1.3. 4 Análisis de inventario

En el IACV, los datos reunidos se atribuyen a las entradas y salidas de los procesos. La agregación de los datos finalmente muestran los resultados en una lista de entradas y salidas ambientales del producto o proceso, denominada, tabla de inventario. En este apartado se resumen los datos ambientales pertinentes para cada subsistema.

Energía eléctrica

En los escenarios analizados, todos los PAOs considerados en los tres escenarios consumen electricidad para el funcionamiento de la lámpara UVA. La energía consumida para cada tratamiento ha sido calculada en base al poder nominal del equipo (125 w) y el tiempo necesario para lograr un 80% de eliminación de COT en los experimentos, que es distinto para cada escenario. En la tabla 3.3 se indican los consumos requeridos por unidad funcional para los tres escenarios.

Tabla 3.3. Consumo de electricidad para cada tratamiento y por unidad funcional

PAO	t _{80%} (horas)	Electricidad (Kwh.)*
FCH	1.75	2.00 10 ⁻²
FCH + H ₂ O ₂	1.50	1.75 10 ⁻²
FF	0.75	3.13 10 ⁻³

* Energía consumida para un reactor de 0.5 litros de capacidad

Reactivos

Los reactivos consumidos por los diferentes PAOs son, el peróxido de hidrógeno, sulfato ferroso y dióxido de titanio.

Producción de H_2O_2 : Para los cálculos de las cargas ambientales asociadas al H_2O_2 , se ha considerado que se produce a partir de la oxidación de la antraquinona. En la Figura 3.20, se muestra el esquema de producción del H_2O_2 (Grayson et al. 1981).

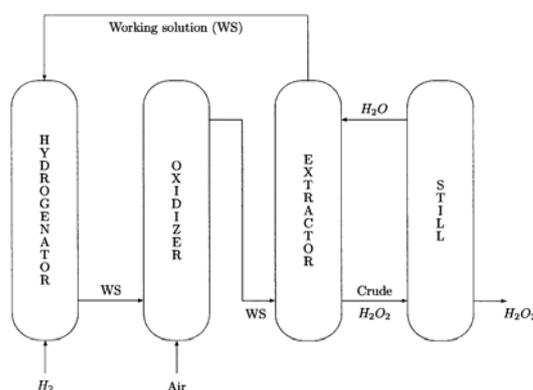


Figura 3.20. Proceso de producción de H_2O_2 (Proceso Riedfl-Pfleiderer).

Fuente: Grayson et al. 1981.

Producción de $FeSO_4$: El sulfato ferroso, es un subproducto de la fabricación de dióxido de titanio; lo cuál significa que es un residuo, por lo tanto sólo se asocian las cargas ambientales correspondientes a la energía utilizada para su purificación (Ecoinvent 2005).

Producción de TiO_2 Degussa P25: El dióxido de titanio (TiO_2) utilizado en este estudio proviene de una producción mixta (método cloro y método sulfato). La producción por medio de cloro consiste en la síntesis del TiO_2 a partir de la hidrólisis de tetracloruro de titanio en fase gas, en presencia de oxígeno a una temperatura superior a $1200^\circ C$. La producción por medio de sulfato consiste en la síntesis de TiO_2 a partir de la evaporación e hidrólisis de sulfato de titanilo (Ecoinvent 2005). En la tabla 3.4 se muestra el inventario correspondiente al consumo de reactivos por unidad funcional de los tres escenarios considerados.

Tabla 3.4 Cantidad de reactivos consumidos en cada tratamiento y por unidad funcional

PAO	H ₂ O ₂ (g)*	TiO ₂ (g)*	FeSO ₄ .7H ₂ O (g)*
FCH		0.15	
FCH + H ₂ O ₂	7.14 10 ⁻²	0.15	
FF	2.50 10 ⁻²		1.24 10 ⁻⁵

* Dosis calculada para un reactor de 0.5 litros de capacidad

Transporte

La distancia entre la planta y el laboratorio que se ha considerado es de 50 Km., y el transporte se ha asumido que se ha realizado por un camión de 16 toneladas. El peróxido de hidrógeno se comercializa diluido a un 30%. Lo cual se ha tenido en cuenta para determinar el peso transportado. En esta sección las unidades de transporte se expresan en toneladas por km (tkm). Los datos de transporte para los tres escenarios se muestran en la tabla 3.5.

Tabla 3.5 Valores correspondientes al servicio de transporte y por unidad funcional

PAO	H ₂ O ₂ (tkm)	TiO ₂ (tkm)	FeSO ₄ .7H ₂ O (tkm)
FCH		7.5 10 ⁻¹¹	
FCH + H ₂ O ₂	7.14 10 ⁻⁶	7.5 10 ⁻¹¹	
FF	1.25 10 ⁻⁶		6.2 10 ⁻¹³

Emisiones

Las emisiones correspondientes a los datos inventariados no se detallan en este apartado, ya que estas se encuentran consideradas en la base de datos Ecoinvent 1.2. Se incluyen las emisiones de CO₂ generadas como consecuencia de la degradación del COT en los PAOs y el COT final del efluente sintético. En la Tabla 3.6 se presentan las emisiones de CO₂ y el COT eliminado en el efluente sintético para cada tratamiento y por unidad funcional.

Tabla 3.6. Emisiones de CO₂ y COT eliminado durante la degradación de AS.

PAO	CO₂ (g)	COT (g)
FCH	7.46 10 ⁻²	5.0 10 ⁻³
FCH + H ₂ O ₂	7.45 10 ⁻²	5.0 10 ⁻³
FF	7.35 10 ⁻²	5.0 10 ⁻³

3.1.3.5 Evaluación de impactos del ciclo de vida

Una vez que se han obtenido las tablas de inventario, se clasifican las cargas ambientales en diferentes categorías de impacto y posteriormente se aplican los factores de caracterización, dando así lugar al perfil ambiental para cada PAO. En los siguientes apartados, se analizan los resultados a nivel de caracterización para todos los escenarios desarrollados. Para facilitar la interpretación de los resultados se han utilizado las siglas descritas en el apartado 2.6.

Análisis de las contribuciones

Este primer análisis identifica los subsistemas críticos para cada escenario y categoría de impacto. Para este propósito se emplean los resultados de caracterización, desagregando la contribución en subsistemas referentes a los productos químicos (TiO_2 , H_2O_2 y $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), electricidad, transporte y emisiones generadas por el efluente final (CO_2 y COT).

La Figura 3.21 muestra para cada escenario, las contribuciones relativas. Cada categoría de impacto se expresa como 100%, siendo la contribución de cada subsistema una fracción del total. En el anexo II, se recogen los valores numéricos expresados con las correspondientes unidades, de las distintas contribuciones y para los tres escenarios analizados.

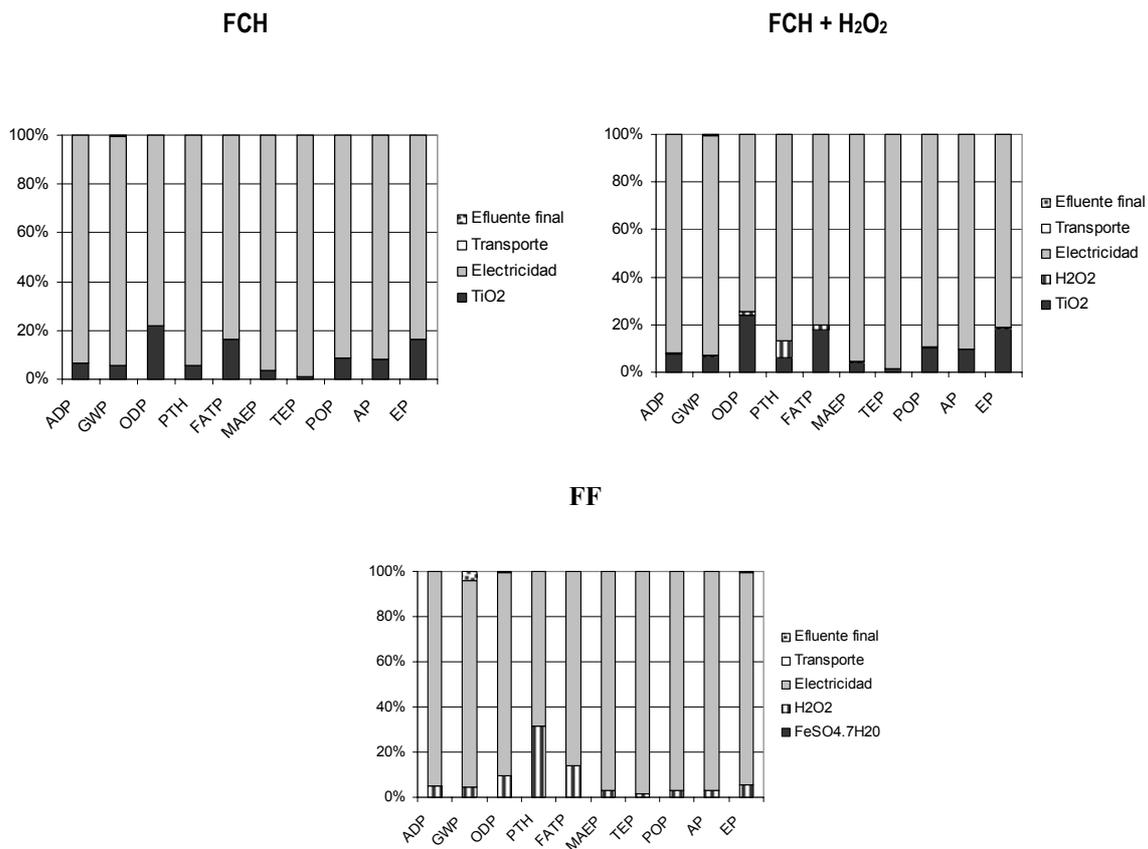


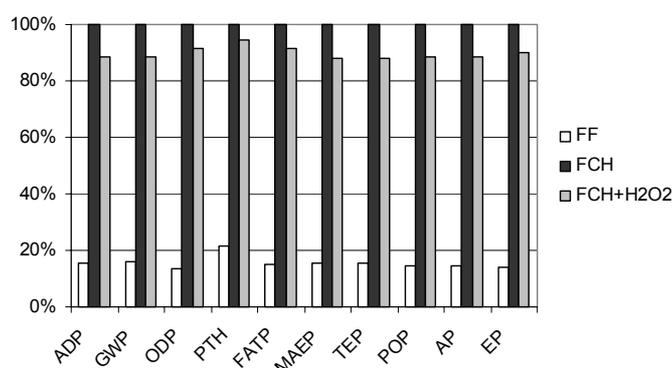
Figura 3.21 Contribución de los sub-sistemas en los resultados de caracterización en cada escenario.

De la Figura 3.21 puede resaltarse la producción de electricidad como el subsistema más crítico en los tres escenarios analizados, la electricidad corresponde a la energía consumida por la lámpara UVA en cada uno de los procesos fotocatalíticos. En alguno de los escenarios la electricidad es responsable de casi el 90% de la contribución; el impacto es notable a causa de la intensidad de energía necesaria para realizar los PAOs y las características de producción de electricidad UCTE, la cual necesita una magnitud considerable de combustibles fósiles para su producción. La contribución de reactivos es baja y en algunos casos despreciable. En los procesos FCH y FCH + H₂O₂, la producción de TiO₂ contribuye en todas las categorías de impacto, las mayores contribuciones, en ambos escenarios, tiene lugar en los potenciales de eutrofización, toxicidad acuática y agotamiento del ozono estratosférico, los cuales contribuyen alrededor de un 20%.

Para los otros impactos la contribución es inferior al 10%. Estos bajos impactos ambientales son consecuencia de la posibilidad de reciclado de buena parte del catalizador. En el caso del escenario FF, el subsistema H_2O_2 produce la mayor contribución al potencial de toxicidad humana, la cual contribuye aproximadamente con un 35% del impacto total. También cabe señalar la contribución de este subsistema al potencial de toxicidad acuática (16%). La causa de estas contribuciones se debe a las emisiones de COVs, NOx y SOx en el proceso de producción del H_2O_2 a partir del proceso de antraquinona. El $FeSO_4$ no contribuye apreciablemente a ninguna categoría de impacto debido a las bajas dosis aplicadas (5 mg.L^{-1}). Finalmente, en todos los escenarios descritos, el transporte de los reactivos al laboratorio y las emisiones producidas asociadas al efluente final no producen impactos significativos comparados con la producción de electricidad, TiO_2 y H_2O_2 , a excepción de la contribución del efluente final en el escenario FF, donde se destaca una cierta contribución relativa del CO_2 mineralizado en el sistema al potencial de calentamiento global, debe señalarse, que las contribuciones debidas al efluente final (CO_2 y COT) son las mismas en los tres escenarios (ver tabla 3.6), si bien las contribuciones relativas son distintas. En resumen, puede decirse que la principal contribución en los PAOs es la generada por el uso intensivo de la energía (subsistema electricidad), lo cual conlleva un impacto ambiental proporcional al consumo de energía global de cada tratamiento.

Análisis comparativo

La Figura 3.22 representa el perfil ambiental de los tres escenarios en términos relativos: en cada categoría de impacto se adjudica el valor 100 para el escenario con un valor mayor, relativizándose los valores de los dos restantes escenarios. Pueden encontrarse los datos numéricos de estos gráficos en el anexo II.



	ADP	GWP	ODP	PTH	FATP	MAEP	TEP	POP	AP	EP
FF	15%	16%	14%	21%	15%	15%	16%	15%	15%	14%
FCH	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
FCH+H ₂ O ₂	89%	89%	91%	95%	91%	88%	88%	89%	89%	90%

Figura 3.22 Resultados de caracterización para todos los escenarios analizados.

Los resultados representados en la Figura 3.22, muestran que el escenario FCH es el que presenta los mayores impactos ambientales en todas las categorías. Por otra parte, la adición de H₂O₂ al sistema de fotocatalisis heterogénea, mejora el impacto ambiental en todas las categorías de impacto alrededor de un 10%, lo cual indica que el impacto negativo de la adición del H₂O₂ queda contrarrestado por un ahorro energético producto de un menor tiempo de funcionamiento de la lámpara para alcanzar el 80% de degradación de AS. No obstante, con diferencia, el escenario que presenta menor impacto ambiental en todas las categorías de impacto es el proceso foto-Fenton, el cual produce, como máximo un 21% de los impactos ambientales frente a la fotocatalisis heterogénea.

3.1.3.6 Análisis de sensibilidad

Para realizar una mejor interpretación del ACV y ver la influencia de las variables que más pueden afectar al resultado final, se recomienda efectuar el análisis de sensibilidad durante la aplicación de la técnica (ISO. 1997). El análisis de sensibilidad, tal y como se define en la Norma ISO 14041 (ISO.1998), indica en qué medida los cambios, por ejemplo, de los resultados del ICV, de los modelos de caracterización, etc., influyen en los resultados de los indicadores. Del mismo modo, puede examinarse en qué grado las modificaciones de los métodos de cálculo influyen sobre el perfil de la EICV (ISO. 1999). Principalmente se analiza la sensibilidad de las variables identificadas más importantes. En los análisis de sensibilidad, se comprueba normalmente cómo influyen sobre los resultados, cambios en las hipótesis de partida ó variaciones en los datos de entrada, en un rango, por ejemplo, de $\pm 25\%$. La sensibilidad puede expresarse como un porcentaje de cambio o como una desviación absoluta de los resultados. En este contexto se ha realizado un análisis de sensibilidad variando dos de los parámetros que afectan a los distintos escenarios, como son la energía (intensidad de la lámpara), que afecta a los tres escenarios, y el consumo de H_2O_2 que afecta a los escenarios FCH + H_2O_2 y FF, sobre todo al último.

Reducción de la intensidad de luz

A continuación se presenta el análisis de inventario y la evaluación del ACV para el análisis de sensibilidad en los tres escenarios analizados; el análisis de sensibilidad se basa en los datos de inventario relativos al consumo energético de la lámpara UVA empleada en el sistema y los datos experimentales de los apartados 3.1.1.3 y 3.1.2.3. Para el desarrollo del análisis de sensibilidad se ha tenido en cuenta los criterios definidos en los apartados 3.1.3.1 – 3.1.3.3. Para realizar este análisis de sensibilidad, se ha optado por utilizar los datos experimentales de eliminación del COT, correspondientes a la situación de menor intensidad de luz para cada uno de los escenarios FF, FCH, FCH + H_2O_2 , respectivamente, con respecto a la intensidad de luz utilizada para realizar el análisis ambiental anterior (ver Figuras 3.8, 3.9 y 3.16).

- Análisis de inventario para el análisis de sensibilidad

En la tabla 3.7 se recogen los valores de tiempo necesarios para alcanzar el 80% de eliminación de AS y la electricidad consumida en cada proceso. Hay que tener en cuenta que los datos referentes a reactivos químicos, transporte y emisiones permanecen constantes (ver tabla 3.4, 3.5 y 3.6).

Tabla 3.7. Consumo de electricidad para cada tratamiento y por unidad funcional

PAO	t_{80%} (horas)	Electricidad (Kwh.)**
FCH*	3.25	1.19E-04
FCH + H ₂ O ₂ *	3.50	1.11E-04
FF*	4.50	9.53E-04

** Energía consumida para un reactor de 0.5 litros de capacidad.

Con estos nuevos datos de consumo de electricidad se ha obtenido el perfil ambiental de los tres escenarios (ver figura 3.23).

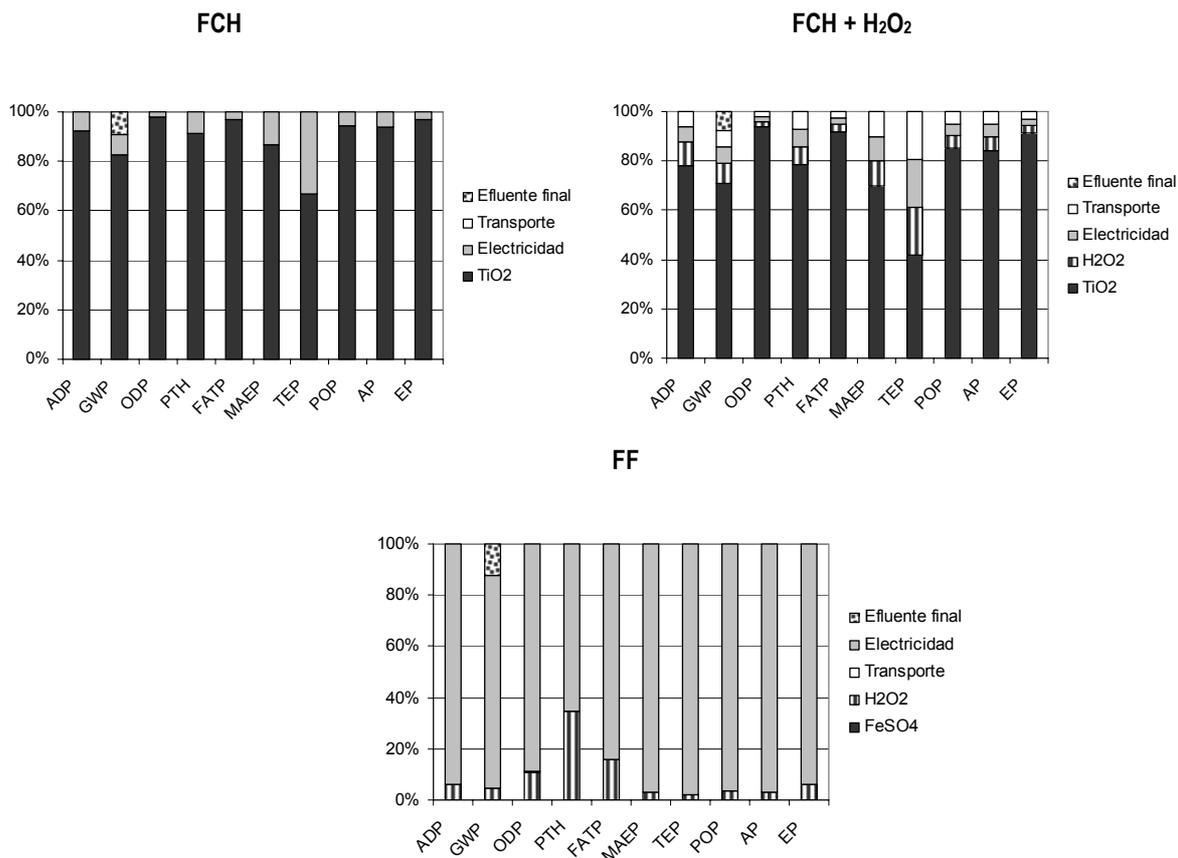


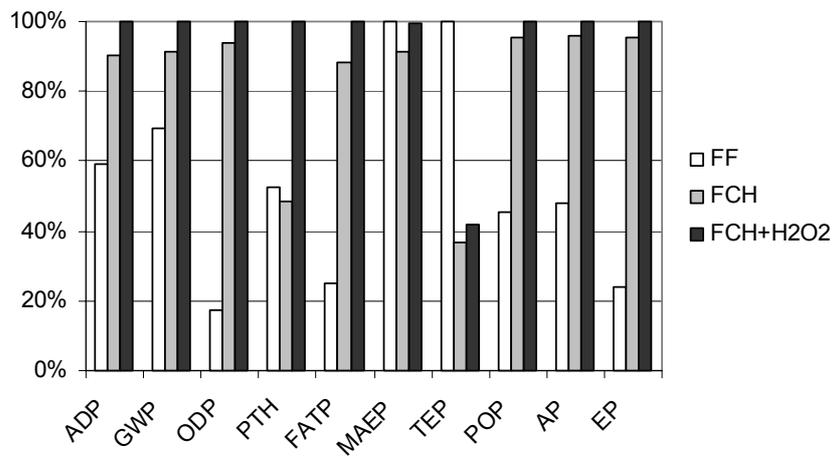
Figura 3.23 Contribución de los sub-sistemas en los resultados de caracterización en cada escenario.

Tal como se observa en la Figura 3.23, hay un cambio sustancial en los perfiles ambientales de los escenarios FCH y FCH + H₂O₂, mientras que analíticamente en el escenario FF no se producen diferencias significativas en el consumo de electricidad, no obstante a su reducción, este subsistema sigue siendo el que más contribuye a todos los impactos analizados. Solamente se observa un incremento significativo de la contribución del efluente final al potencial de calentamiento global.

En lo que respecta a los escenarios FCH y FCH + H₂O₂, en este nuevo marco de reducción de la intensidad de la lámpara, el subsistema ambientalmente más impactante es el TiO₂ en ambos casos y para todas las categorías de impacto.

Cabe señalar que la electricidad sólo presenta una contribución relevante en el potencial de ecotoxicidad terrestre en la que contribuye un significativo 35%. Para la misma categoría de impacto pero para el escenario FCH + H₂O₂, se observa contribuciones relevantes para la electricidad, H₂O₂ y transporte, cada uno de ellos con contribuciones de un 20%, aproximadamente. Es importante destacar que el escenario FCH + H₂O₂ es el único donde el subsistema transporte (donde están agregados los transportes de los reactivos desde las factorías al punto de consumo) aparece con una cierta contribución modesta en todas las categorías de impacto. Así pues, los procesos de separación y recuperación del catalizador (TiO₂) en los escenarios FCH y FCH + H₂O₂ con bajo consumo de energía, adquieren relevancia especial para disminuir el consumo de catalizador y a su vez el impacto ambiental.

En la Figura 3.24 se muestran conjuntamente los perfiles ambientales de los tres escenarios en la situación de baja intensidad de luz, representando las contribuciones relativas al escenario con más impacto en cada categoría.



	ADP	GWP	ODP	PTH	FATP	MAEP	TEP	POP	AP	EP
FF	59%	69%	18%	52%	25%	100%	100%	45%	48%	24%
FCH	90%	91%	94%	48%	88%	91%	37%	95%	96%	96%
FCH+H ₂ O ₂	100%	100%	100%	100%	100%	99%	42%	100%	100%	100%

Figura 3.24 Resultados de caracterización en la comparación de los escenarios en el análisis de sensibilidad.

Los perfiles de los tres escenarios son muy distintos a los obtenidos en la situación de intensidad máxima de la lámpara, tal como se observa al comparar las Figuras 3.22 y 3.24. En el caso de bajo consumo energético (Figura 3.24), el escenario ambientalmente más impactante corresponde al FCH + H₂O₂ en todas las categorías de impacto, salvo para el potencial de ecotoxicidad terrestre, para el que el peor escenario es FF; en este último caso el análisis más detallado de las cargas ambientales indica que este impacto es debido al efecto de la incorporación de las sales de Fe (II) en el suelo. También las sales de Fe (II) son las responsables del impacto del escenario FF en el potencial de ecotoxicidad marina, en el que los escenarios FF y FCH + H₂O₂ son los que presentan mayor contribución.

Al contrario de lo que sucede en el escenario de mayor consumo energético, la FCH no es el peor escenario desde el punto de vista ambiental. Incluso, en algunas categorías de impacto el escenario FCH es el que menos impacta, como es el caso de los potenciales toxicidad humana y ecotoxicidad terrestre. En la mayoría de las categorías de impacto (ADP, GWP, ODP, FATP, POP, AP y EP), el escenario FF continua siendo el menos impactante.

El aspecto principal de la utilización de una menor intensidad de luz, a pesar de aumentar el tiempo de irradiación, es que globalmente se reducen sustancialmente los impactos ambientales en los tres escenarios. En la Figura 3.25, se muestran los perfiles ambientales de los tres escenarios en situación de alto y bajo consumo energético. Las contribuciones son relativas al escenario que más impacta en las diferentes categorías de impacto. Lo más significativo es la drástica reducción observada en todas las categorías de impacto para los escenarios relativos al TiO₂: FCH y FCH + H₂O₂, observándose reducciones superiores al 90% en la mayoría de las categorías de impacto para el escenario FCH, del 70 al 90% para FCH + H₂O₂.

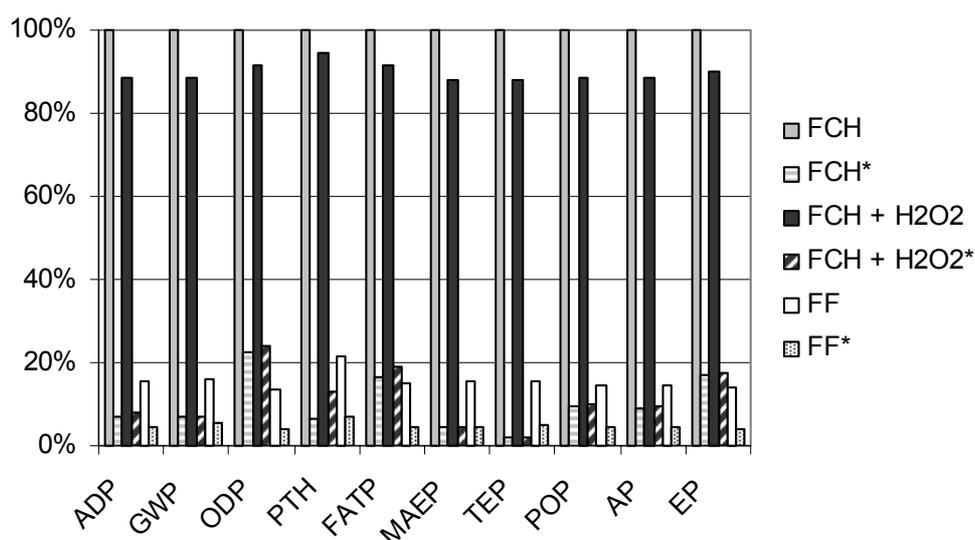


Figura 3.25 Comparación de los resultados de caracterización entre todos los escenarios analizados.

Nota: Los escenarios con asterisco corresponden a la situación de bajo consumo energético.

Variación del consumo de H₂O₂

En este apartado se estudian los cambios de otra variable como es el consumo de H₂O₂, que es importante en la comparación ambiental de los escenarios FF y FCH + H₂O₂. Para realizar el análisis de sensibilidad se consideran dos situaciones:

1. Reducción de la dosis de peróxido a 50 mg.L⁻¹ en el caso de FCH + H₂O₂.
2. Aumento en la dosis de peróxido a 142.8 mg.L⁻¹ en el caso del escenario FF.

En las siguientes tablas se presentan los datos de inventario correspondientes para ambos escenarios.

Tabla 3.8. Consumo de electricidad para cada tratamiento por unidad funcional.

PAO	t _{80%} (horas)	Electricidad (Kwh.)*
FCH + H ₂ O ₂	3.50	1.88 10 ⁻²
FF	0.25	7.92 10 ⁻⁶

* Energía consumida para un reactor de 0.5 litros de capacidad

Tabla 3.9. Cantidad de reactivos consumidos en cada tratamiento por unidad funcional.

PAO	H ₂ O ₂ (g)*	TiO ₂ (g)*	FeSO ₄ .7H ₂ O (g)*
FCH + H ₂ O ₂	2.50 10 ⁻²	0.15	
FF	7.14 10 ⁻²		1.24 10 ⁻⁵

* Dosis calculada para un reactor de 0.5 litros de capacidad

Tabla 3.10 Valores correspondientes al servicio de transporte por unidad funcional.

PAO	H ₂ O ₂ (tkm)	TiO ₂ (tkm)	FeSO ₄ .7H ₂ O (tkm)
FCH + H ₂ O ₂	1.25 10 ⁻⁶	7.5 10 ⁻¹¹	
FF	7.14 10 ⁻⁶		6.2 10 ⁻¹³

Tabla 3.11. Emisiones de CO₂ y COT eliminado durante la degradación de AS por unidad funcional.

PAO	CO ₂ (g)	COT (g)
FCH + H ₂ O ₂	7.45 10 ⁻²	5.0 10 ⁻³
FF	7.45 10 ⁻²	5.0 10 ⁻³

A partir de los datos de inventario, se ha realizado la correspondiente caracterización. La Figura 3.26 muestra el perfil ambiental para esta nueva situación derivada de la variación de consumo de H_2O_2 para los escenarios FF y FCH + H_2O_2 . Los resultados se expresan de forma análoga a los mostrados en la Figura 3.20.

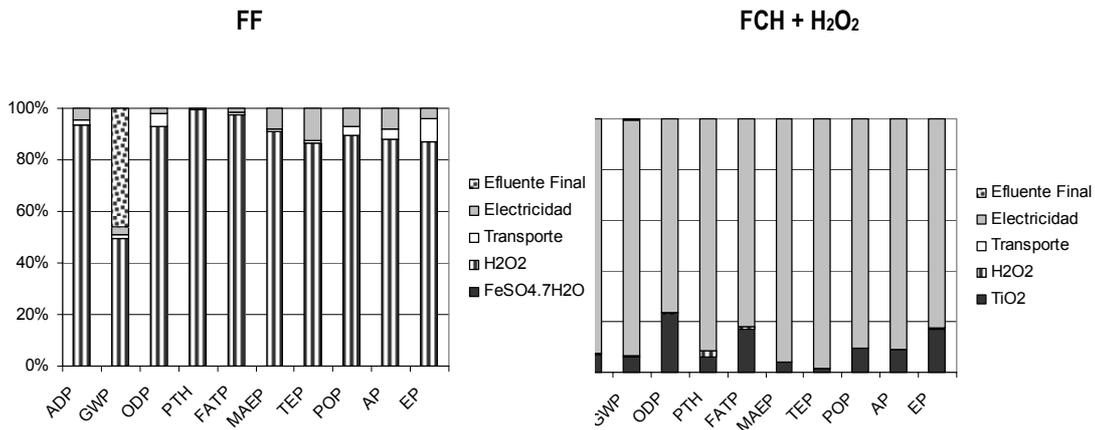


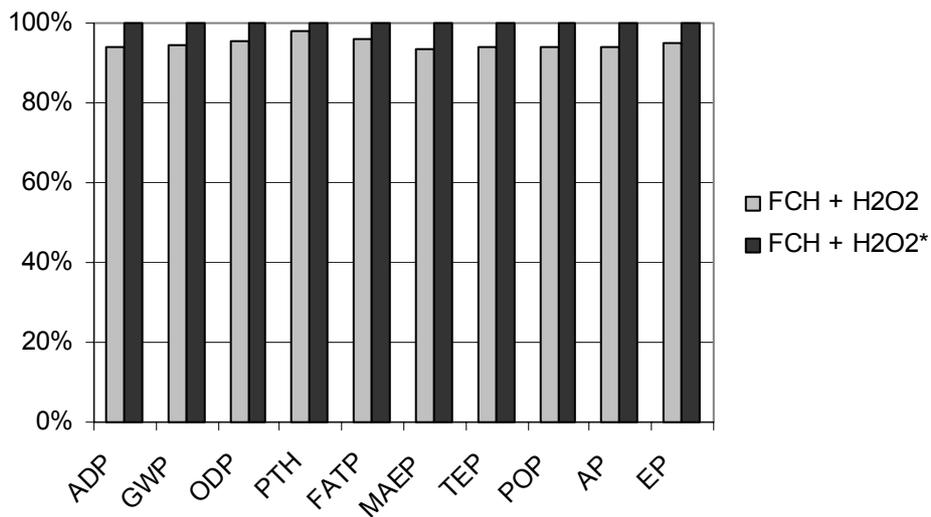
Figura 3.26 Contribución de los sub-sistemas en los resultados de caracterización en cada escenario.

El perfil de las contribuciones relativas correspondientes al escenario FCH + H_2O_2 , prácticamente no varía con respecto a la situación de consumo elevado de H_2O_2 (ver figura 3.21), siendo el consumo energético el principal subsistema que contribuye a todas las categorías de impacto. Como es lógico esperar la contribución del subsistema H_2O_2 , prácticamente desaparece, haciendo algo más relevante el impacto del subsistema TiO_2 en las diferentes categorías, con respecto a la situación de elevado consumo de H_2O_2 .

En el escenario correspondiente a FF, el cambio de perfil ambiental con respecto a la situación de bajo consumo de H_2O_2 (Figura 3.20) sí que es bastante relevante. En el presente caso, la contribución del subsistema H_2O_2 aumenta de manera considerable en todas las categorías de impacto debido al aumento del consumo de H_2O_2 , que a su vez provoca una reducción en el consumo energético. En consecuencia, la contribución de la electricidad es prácticamente despreciable en todas las categorías de impacto, siendo solamente significativas para los potenciales de eutrofización, acidificación y ecotoxicidad marina, que contribuyen alrededor de un 10% en las respectivas categorías de impacto.

Por otra parte, y con relación al escenario de menor consumo de H₂O₂ (ver Figura 3.21), se observa ahora una importante influencia del efluente final en el potencial de calentamiento global, alcanzando una contribución, prácticamente de un 50%, debido al CO₂ generado durante la mineralización del AS. También cabe señalar el papel incipiente del subsistema transporte en diferentes categorías de impacto y, en particular en el potencial de eutrofización, para el que alcanza una contribución de un 10%.

A continuación se muestra un análisis comparativo entre los escenarios FCH + H₂O₂ en las situaciones de alto y bajo consumo de H₂O₂. En la Figura 3.27, se representa cada uno de los escenarios en términos relativos, como porcentaje del escenario más importante, para el que se le atribuye un valor de 100.



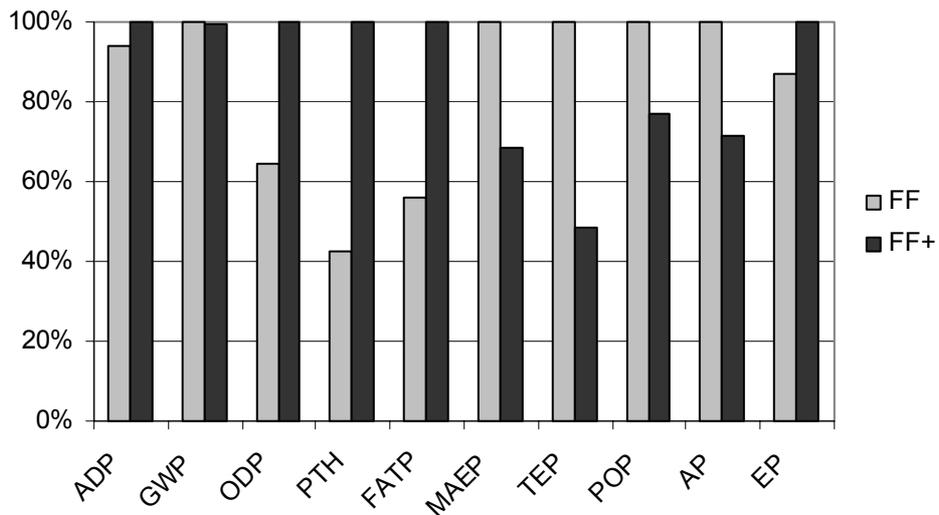
	ADP	GWP	ODP	PTH	FATP	MAEP	TEP	POP	AP	EP
FCH + H ₂ O ₂	94%	94%	96%	98%	96%	94%	94%	94%	94%	95%
FCH + H ₂ O ₂ *	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%

Figura 3.27 Resultados de caracterización en la comparación de los escenarios FCH + H₂O₂ para el análisis de sensibilidad.

Nota: Los escenarios con asterisco corresponden a situación de bajo consumo de H₂O₂

Los resultados que se desprenden de la Figura 3.27, muestran que la variación del consumo de H_2O_2 tiene un efecto muy moderado sobre el perfil ambiental, observándose variaciones comprendidas entre un 2 a un 6% entre las situaciones de bajo y alto consumo de H_2O_2 . A pesar de ello, se observa de forma clara, que la disminución del consumo de H_2O_2 , provoca un aumento del impacto ambiental en todas las categorías de impacto. Esto significa que, el beneficio ambiental que corresponde al menor consumo de H_2O_2 , no compensa el mayor consumo de electricidad como consecuencia del mayor tiempo de tratamiento necesario para alcanzar el 80% de mineralización del AS.

En la Figura 3.28 se muestra un análisis comparativo entre los escenarios FF en las situaciones de alto y bajo consumo de H_2O_2 . Las contribuciones son relativas al escenario que más impacta en las diferentes categorías de impacto.



	ADP	GWP	ODP	PTH	FATP	MAEP	TEP	POP	AP	EP
FF	94%	100%	65%	43%	56%	100%	100%	100%	100%	87%
FF+	100%	99%	100%	100%	100%	68%	48%	77%	71%	100%

Figura 3.28 Resultados de caracterización en la comparación de los escenarios FF para el análisis de sensibilidad.

Nota: FF+ corresponde a la situación de alto consumo de H_2O_2

La variación del consumo de H_2O_2 en el escenario FF, produce cambios relevantes en el perfil ambiental. Así, para algunas categorías de impacto, como los potenciales de ecotoxicidad marina y terrestre, oxidación fotoquímica y acidificación, se obtienen mejores resultados ambientales en la situación de alto consumo de peróxido de hidrógeno, mientras que para los potenciales de agotamiento de ozono, toxicidad humana y acuática y eutrofización, se obtienen mejores resultados en la situación de bajo consumo de agua oxigenada. Para los potenciales de calentamiento global y agotamiento de recursos abióticos, prácticamente no se observa variación con respecto a las dos situaciones. Esta variabilidad causada de los impactos ambientales al variar la dosis de H_2O_2 indica que para diseñar el proceso desde el punto de vista ambiental, deberá tenerse en cuenta una evaluación más afinada de la variación de este parámetro, lo cual seguramente dependerá, además, de otros parámetros de diseño, como la intensidad de luz o la concentración de catalizador.

3.1.3.7 Conclusiones y recomendaciones

En el presente ACV se han analizado tres opciones de oxidación avanzada para la degradación de AS:

- Fotocatálisis Heterogénea (Escenario FCH)
- Fotocatálisis Heterogénea en combinación con peróxido de hidrógeno (Escenario FCH + H₂O₂)
- foto-Fenton (Escenario FF)

A continuación se resumen los resultados más relevantes de la caracterización ambiental realizada:

Subsistemas

- ✓ Los PAOs hacen uso intensivo de la energía. Por esta razón, el principal impacto ambiental es causado generalmente por la electricidad consumida, siendo la principal contribuidora en todas las categorías de impacto analizadas.
- ✓ Los productos químicos contribuyen moderadamente a las diferentes categorías de impacto:
 - ⇒ El dióxido de titanio (TiO₂) contribuye en todas las categorías de impacto de los escenarios FCH y FCH + H₂O₂, especialmente en los potenciales de agotamiento de ozono estratosférico, eutrofización y toxicidad acuática, con contribuciones que están alrededor de un 20%.
 - ⇒ El peróxido de hidrógeno (H₂O₂) en el caso del escenario FF afecta a todas las categorías de impacto, en especial al potencial de toxicidad humana que contribuye en un 36% y al potencial de toxicidad acuática, con una contribución cercana al 16%. Por el contrario la contribución del H₂O₂ en el escenario FCH + H₂O₂, puede considerarse despreciable en todas las categorías de impacto analizadas.

- ⇒ El sulfato de hierro (FeSO_4) empleado como catalizador en el escenario FF, prácticamente no contribuye a ninguna categoría de impacto, debido a las bajas dosis aplicadas ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).
- ✓ En los tres escenarios, los subsistemas de transporte y efluente final no producen impactos significativos en las diferentes categorías de impacto, comparados con los subsistemas de electricidad, TiO_2 y H_2O_2 .

Escenarios

- ✓ Desde el punto de vista ambiental se ha identificado al proceso foto-Fenton como el mejor PAO entre los incluidos en el estudio.
- ✓ Por el contrario, la Fotocatálisis Heterogénea es la que presenta mayor impacto ambiental en todas las categorías de impacto analizadas.
- ✓ La adición de H_2O_2 al sistema de Fotocatálisis Heterogénea, disminuye el impacto ambiental del subsistema electricidad en todas las categorías de impacto, si bien de forma moderada (reducción de aproximadamente 5%).

En cuanto al análisis de sensibilidad y específicamente con relación a la disminución en el consumo energético, se llega a las siguientes conclusiones:

- ✓ La reducción de la intensidad de la irradiación emitida por la lámpara da lugar a un cambio significativo en el perfil ambiental en los escenarios FCH y FCH + H_2O_2 , para los cuales el subsistema TiO_2 pasa a ser el más impactante para todas las categorías de impacto.
- ✓ En esta situación de bajo consumo energético el escenario más impactante es FCH + H_2O_2 en todas las categorías de impacto, excepto para el potencial de ecotoxicidad terrestre, en que el escenario más impactante es FF. Los dos escenarios anteriores, y con respecto al potencial de ecotoxicidad marina presentan ambos la mayor contribución.

Respecto a la variación en el consumo de H_2O_2 en el análisis de sensibilidad se concluye que:

- ✓ La situación de bajo consumo de H_2O_2 (50 mg.L^{-1}) en el escenario FCH + H_2O_2 , hace prácticamente irrelevante la contribución del subsistema H_2O_2 en las diferentes categorías de impacto analizadas, mostrando un efecto muy moderado sobre el perfil ambiental respecto a la situación de alto consumo.
- ✓ La disminución de la dosis de H_2O_2 en el escenario FCH + H_2O_2 , aumenta, aunque moderadamente, el impacto ambiental en todas las categorías de impacto. Consecuentemente, el beneficio ambiental que corresponde del menor consumo de H_2O_2 , no compensa el mayor consumo de electricidad como consecuencia del mayor tiempo de tratamiento necesario para alcanzar el 80% de mineralización del AS.
- ✓ La situación de alto consumo de H_2O_2 (142.8 mg.L^{-1}) en el escenario FF, hace prácticamente irrelevante el impacto del consumo de electricidad en casi todas las categorías de impacto. No obstante, cabe señalar la contribución del efluente final al potencial de calentamiento global (cercano a un 50%). En cuanto a la comparación con la situación de bajo consumo de H_2O_2 el incremento de la dosis de H_2O_2 da lugar a la obtención de mejores resultados en los potenciales de ecotoxicidad marina y terrestre, oxidación fotoquímica y acidificación, respecto a la situación de bajo consumo, para la que se obtienen mejores resultados en las restantes categorías de impacto. En el caso del potencial de calentamiento global, prácticamente no hay diferencia en el impacto ambiental, de manera que el aumento del impacto correspondiente al incremento en la dosis de reactivo, compensa la disminución del consumo de electricidad debido a un menor tiempo de tratamiento.

Recomendaciones

El objetivo del presente estudio ha sido introducir de manera preliminar el empleo del ACV como una herramienta adecuada para el análisis ambiental de PAOs, para evaluar cuáles son los reactivos más impactantes o el subsistema del proceso que más incide en el coste ambiental, así como también para comparar los distintos PAOs desde el punto de vista ambiental. A pesar de ser un estudio preliminar, ha sido posible obtener algunas conclusiones en la última sección, por lo que también es factible realizar las siguientes recomendaciones:

- ✓ El presente estudio ha mostrado al subsistema de producción convencional de energía eléctrica como la principal fuente de los impactos ambientales en los PAOs estudiados, por lo tanto, el criterio ambiental más importante a tener presente por parte de investigadores e ingenieros es aumentar al máximo la eficiencia de la energía convencional ó la implementación de energías alternativas en la aplicación de los PAOs a escala productiva.
- ✓ Los procesos de recuperación de TiO_2 en los escenarios basados en Fotocatálisis Heterogénea adquieren mucha importancia, en aquellas situaciones en que el consumo de energía está optimizado.
- ✓ La variación de la dosis de H_2O_2 no produce cambios significativos en el impacto ambiental en el escenario FCH + H_2O_2 , con lo cual, desde el punto de vista ambiental no es un parámetro relevante a considerar. Respecto al escenario FF la variación en la dosis de H_2O_2 produce cambios relevantes en el impacto ambiental del escenario, lo que indica que es un parámetro a tenerse en cuenta para diseñar el proceso desde el punto de vista ambiental.
- ✓ Deben realizarse estudios similares con PAOs a escala laboratorio aplicando el uso de la energía solar para llevar a cabo una evaluación ambiental y poder realizar ajustes ó recomendaciones antes de la aplicación a escala industrial.
- ✓ Conviene efectuar estudios análogos a PAOs desarrollados en plantas piloto y escala industrial, para aproximarse a las condiciones reales de trabajo y así realizar una evaluación ambiental más precisa.

3.1.4 Bibliografía apartado 3.1

Abhaya K.D. Georg Riegel. James R.B. Min Huang. Michael R.P. 1995. Microestructural Characterization of a Fumed Titanium Dioxide Photocatalyst. *Journal of solid state chemistry*. 115, 236-239.

Althaus H.J. Chudacoff M. Hischer R. Jungbluth N. Primas A. Osses M. 2004. Life Cycle Inventories of Chemicals. Final report ecoinvent 2000 No. 8, Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Duebendorf, Switzerland.

Anastas P. Warner J. 1998. *Green Chemistry Theory and Practice*. Oxford University Press. Oxford.

Bossmann S.H. Oliveros E. Göb S. Siegwart S. Dahlen E.P. Payawan L. Straub M. Wörner M. Braun A.M. 1998. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *J. Phys. Chem. A*. 102, 5542.

Chamarro E. Marco A. Esplugas S. 2001. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Wat. Res.* 35, 1047.

CEFIC: www.cefic.org/sector/peroxy/ecohydro/1.htm

CML. 2001. Centre for Environmental Studies (CML), University of Leiden, 2001.

Constable J C. Curzons A. D. Cunningham V. L. 2002. *Green Chemistry*. 4, 521-527.

Curzons A. D. Constable J. C. Mortimer D. N. Cunningham V. L. 2001. *Green Chemistry*. 3, 1-6.

Dones R. Bauer C. Burger B. Faist M. Frischknecht R. Heck T. Jungbluth N. Röder A. 2004. Sachbilanzen von Energiesystemen: Grundlagen für den ökologischen Vergleich von Energiesystemen und den Einbezug von Energiesystemen in Ökobilanzen für die Schweiz. Final report ecoinvent 2000 No. 6, Paul Scherrer Institut Villigen, Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Switzerland.

Ecoinvent 2005. www.ecoinvent.ch . Base de datos en línea del centro suizo para inventarios del Ciclo de Vida.

Eissen M. Metzger J. O. 2002. *Chemistry – A European Journal*. 8, 3580-3585.

- Fernandez-Ibañez P. Blanco J. Malato S. De la Nieves F.J. 2003. Application of the colloidal stability of TiO₂ particles for recovery and reuse in solar photocatalysis. *Water Research*. 37, 3180-3188.
- García-Montaña J. 2004. Degradación y aumento de la biodegradabilidad de disoluciones de colorantes textiles mediante procesos de Fenton y Foto-Fenton. Trabajo de Investigación. Universidad Autónoma de Barcelona.
- García-Montaña J. Torrades F. García-Hortal J.A. Domènech X. Peral J. 2006. Degradation of procion Red H-E7B reactive dye by coupling a photo-fenton system with a sequencing batch reactor. *Journal of Hazardous Materials*.
- Grayson M. et al. 1981: Kirk – Othmer. *Encyclopedia of chemical technology*. 3rd edition.
- Hauschild M, Wenzel H. 1998. *Environmental Assessment of Products*. Vol. 2: Scientific background. Chapman & Hall.
- Heijungs R. Guinée J. Huppes G. Lankreijer R.M. Udo de Haes E. Wegener A. Anselms A. Eggels P.G. Van Duin R. Goede H.P. 1992. *Environmental Life Cycle Assessment of Products. Guide and Backgrounds*. Centre of Environmental Science, Leiden University (CML), Leiden University, The Netherlands.
- Hoffmann V. H . Hungerbühler K. Mc Rae G. J. 2001. *Ind.Eng.Chem.Res.* 40, 2513-4524.
- IChemE. 2002. The sustainability metrics. Sustainable development progress metrics. Institution of Chemical Engineers. www.icheme.org/sustainability/
- IPCC. 1997. IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Three Volumes. www.ipcc.ch
- ISO. 1997. ISO 14040: Environmental management – Life cycle assessment – Principles and Framework. Geneva, Switzerland.
- ISO. 1998. ISO 14041: Environmental management – Life cycle assessment – Goal and Scope Definition and Inventory Analysis. Geneva, Switzerland.
- ISO. 1999. ISO 14.042 Environmental management – Life cycle assessment – Life cycle impact interpretation. Geneva, Switzerland

- Malato S. Blanco J. Maldonado M.I. Fernández-Ibañez P. Campos A. 2000. Optimising solar photocatalytic mineralisation of pesticides by adding inorganic oxidising species; application to the recycling of pesticide containers. *Applied Catalysis B: Environmental*, 28, pp. 163-174.
- Malato S. Cáceres J. Fernández-Alba A R. Piedra L. Hernando M D. Agüera A. Vidal J. 2003. Photocatalytic treatment of diuron by solar photocatalysis: evaluation of main intermediates and toxicity. *Environmental Science and Technology*. 37, 2516-2524.
- Muñoz I. Rieradevall J. Torrades F. Peral J. Domènech X. 2006. *Chemosphere*. 62, 9-16.
- Narodowski M. Krotscheck C. 2000. *Waste Management*. 20, 599-603.
- Peele C. 2005. Substance Flow Analysis and Material Flow Accounts. Workshop "Framing a Future Chemicals Policy". Chemicals Policy Initiative of the Lowell Center for Sustainable production. Boston, april 28-29.
- Peiró A.M. Ayllon J.A. Peral J. Domènech X. 2001. *Applied Catalysis B: Environmental*. 30, 359-373.
- Pérez M. Torrades F. Domènech X. Peral J. 2002. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Wat. Res.* 36, 2703.
- Pignatello J. Liu D. Huston P. 1999. Evidence for an additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1832.
- Pulgarin C. Kiwi J. 1996. Overview on photocatalytic and electrocatalytic pre-treatment of industrial non-biodegradable pollutants and pesticides. *Chimia*. 50, 50.
- Ruppert G. Bauer R. 1993. The photo-Fenton reaction-an effective photochemical wastewater treatment process. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 73, 75.
- Rodríguez M. Sarria V. Esplugas S. Pulgarin C. 2002. Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 151, 129.
- Spielmann M. Kägi T. Tietje O. 2004. Life Cycle Inventories of Transport Services. Final report ecoinvent 2000 No. 14, Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Duebendorf, Switzerland.
- Sun Y. Pignatello J. 1993. Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/H₂O₂/UV. *Environ. Sci. Technol.* 27, 304.

WMO. 1992. Scientific assessment of ozone depletion: 1991. Report n° 25. Geneva.

WMO. 1995. Scientific assessment of ozone depletion: 1994. Report n° 37. Geneva.

WMO. 1998. Scientific assessment of ozone depletion: 1998. Report n° 44. Geneva.

www.ecoinvent.ch

www.ucte.org

Parte 2. Análisis ambiental comparativo de los procesos foto-Fenton y foto-Fenton combinado con depuración biológica.

En la primera parte del capítulo de resultados de la presente tesis doctoral se ha realizado un análisis ambiental entre tres PAOs distintos: Fotocatálisis Heterogénea, Fotocatálisis Heterogénea combinado con peróxido de hidrógeno y foto-Fenton, todos ellos aplicados a la degradación de AS. Del anterior análisis se ha concluido que el mejor PAO desde el punto de vista ambiental es el proceso foto-Fenton. Partiendo de esta base, en esta segunda parte se intenta encontrar un diseño aún menos impactante, por medio de la combinación secuencial de un proceso de foto-Fenton con un tratamiento biológico. Para ello, se ha hecho uso de los resultados experimentales obtenidos previamente en el laboratorio por nuestro grupo de investigación, acerca de la mineralización de un colorante (Procion Red H-E7B) en disolución acuosa (García-Montaña et al. 2006). El análisis ambiental se ha realizado aplicando el Análisis de Ciclo de Vida (ACV) a dos escenarios: foto-Fenton y foto-Fenton acoplado a tratamiento biológico, con el fin de llevar a cabo el correspondiente estudio comparativo.

3.2 Análisis del Ciclo de Vida de los procesos foto-Fenton y foto-Fenton combinado con depuración biológica aplicado a la decolorización del tinte reactivo Procion Red H-E7B.

3.2.1 Introducción

El vertido de aguas residuales al medio ambiente por parte de la industria textil, es una problemática habitual en muchos países (Grau 1991). A parte de los problemas estéticos creados por estos vertidos, a causa del color que imparten en las corrientes de agua naturales, se dificulta la absorción de la luz solar y por lo tanto impiden la actividad fotosintética de las plantas acuáticas amenazando así el ecosistema (Kuo 1992).

La mayoría de los tintes utilizados es de naturaleza no-biodegradable y el tratamiento biológico directo de efluentes coloreados no es eficaz (Uygur & Kök 1999). Por consiguiente, tienen que utilizarse tratamientos químicos para degradar el tinte completamente o para producir un efluente parcialmente degradado, que haga posible un tratamiento biológico secundario. Entre estos tratamientos podemos mencionar la utilización de los PAOs, los cuales tal como se comentado en la introducción se utilizan para mineralizar contaminantes orgánicos recalcitrantes. No obstante, un inconveniente general es el requisito de grandes cantidades de energía y/o reactivos utilizados (Bauer & Fallmann 1997), que como se ha visto en el apartado anterior son los subsistemas que más contribuyen al impacto ambiental. Por este motivo, actualmente se realizan estudios, donde se combinan los PAOs con tratamientos biológicos secundarios, con el fin de lograr el mismo resultado, pero reduciendo la cantidad de energía y reactivos a utilizar.

En este sentido, el propósito del presente estudio es evaluar ambientalmente la utilización del proceso foto-Fenton y a la vez la combinación de este mismo con acoplamiento biológico, para lograr la decolorización del tinte reactivo Procion Red H-E7B, empleando datos experimentales obtenidos en investigaciones previamente estudiadas, basándonos específicamente en el artículo de García-Montaño et al. 2006.

3.2.2 Sistema experimental

El Dpto. de Química de la Universidad Autónoma de Barcelona (UAB) y el Dpto. de Química de la Universidad Politécnica de Cataluña (UPC) Campus Terrassa, han trabajado juntos durante varios años en el campo de tratamiento de aguas residuales utilizando PAOs (Montserrat Pérez et al. 1997, Torrades et al. 2004). En concreto, recientemente se realizó un artículo donde se trató el estudio de PAOs combinado con una etapa biológica; el estudio se finalizó en mayo de 2005 y en él se evaluó la degradación del tinte reactivo Procion Red H-E7B (C.I.141), empleando reacciones foto-Fenton y posteriormente un acoplamiento biológico por medio de un Reactor Secuencial en Discontinuo (RSD, ver tabla 3.12), apropiado para el tratamiento de pequeños caudales de aguas residuales (adaptado a escala laboratorio).

Los resultados demostraron que las reacciones foto-Fenton acopladas al tratamiento biológico son eficientes para la decolorización y mineralización de soluciones acuosas del tinte Procion Red H-E7B (García-Montaña et al. 2006). Sin embargo, para que estos resultados sean totalmente satisfactorios deberían incluir información ambiental, para conocer si estos procesos son realmente beneficiosos desde el punto de vista ambiental o si por el contrario son un inconveniente. Como consecuencia, se ha seleccionado la metodología de ACV (ver apartado 1.2.2) como la herramienta adecuada para complementar el estudio. Por lo anteriormente expuesto, el estudio que ha realizado García-Montaña et al. 2006, constituye el punto de arranque del presente ACV, y se ha empleado como fuente principal de información.

Tabla 3.12. Descripción de las diferentes fases de funcionamiento de un Reactor Secuencial en Discontinuo (RSD).

Fase de funcionamiento	Descripción
Llenado	El objetivo de esta fase es la adición de sustrato (agua residual bruta o efluente primario) al reactor. Esta fase permite que el nivel del líquido en el depósito ascienda desde cerca del 25 por 100 de la capacidad (al final de la fase inactiva) hasta el 100 por 100 de su capacidad.
Reacción	El propósito de esta fase es que se completen las reacciones iniciadas durante la fase de llenado. Suele ocupar el 35 por 100 del total del ciclo.
Sedimentación	El objetivo de esta fase es permitir la separación de sólidos, para conseguir un sobredenante clarificado como efluente.
Vaciado ^b	El propósito de la fase de vaciado es la extracción del agua clarificada del reactor. El tiempo que se dedica al vaciado del reactor puede variar entre el 20 y el 50 por 100 de la duración total del ciclo (entre 15 minutos y 2 horas), siendo 45 minutos una duración típica.
Fase inactiva ^b	El objetivo de la fase inactiva en un sistema de múltiples tanques es permitir que un reactor termine su fase de llenado antes de conectar otra unidad. Puesto que no es una fase necesaria, en algunos casos se omite.

^b La purga de los fangos suele tener lugar durante la fase de sedimentación o la fase inactiva, aunque puede llevarse a cabo durante cualquier fase, dependiendo del modo de operación.

Fuente: Metcalf & Hedí 1996

Metodología Experimental

A continuación se muestra una breve descripción metodológica del trabajo experimental realizado por García-Montaña et al. 2006, el cual ha sido empleado para llevar a cabo el presente ACV.

Preparación del efluente sintético

Para la preparación del efluente sintético, se empleó el tinte reactivo Procion Red H-E7B (Fórmula empírica $C_{52}H_{34}O_{26}S_8Cl_2N_{14}$, ver Figura 3.29), disponible comercialmente, proporcionado por Dystar y utilizado sin ninguna purificación. La concentración inicial para todos los experimentos fue de 250 mg.L^{-1} , un valor que se encuentra entre las concentraciones típicas de tinte en efluentes reales de aguas residuales textiles (Neamtu 2002). Para simular un efluente textil real, se preparó una solución sintética del colorante de 250 mg.L^{-1} en agua desionizada (Millipore Mili-Q). Posteriormente fueron ajustadas a $\text{pH}=10.6$ e hidrolizadas. La hidrólisis del colorante Procion Red H-E7B tiene lugar a 80°C bajo reflujo durante 6 horas. Una vez preparado, el efluente sintético se mantiene a 4°C y a $\text{pH} = 2.8-3$ hasta su utilización.

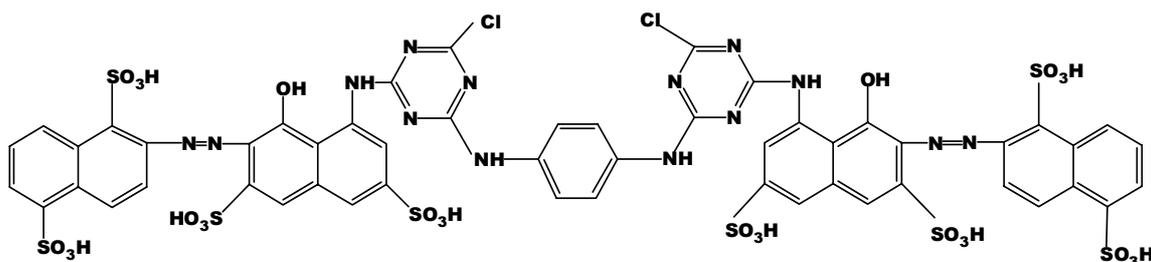


Figura 3.29. Fórmula molecular del colorante Procion Red H-E7B.

Reactivo de Fenton

El radical hidroxilo $\cdot\text{OH}$ es generado *in situ* mediante la adición de los siguientes productos en solución acuosa: Peróxido de Hidrógeno: H_2O_2 , 33% p/v, Sulfato Ferroso: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Merck, 99.5%.

Reactor foto-Químico

La oxidación foto-Fenton se realizó en un reactor de 0.3 L de capacidad ($T = 23 \pm 1$ °C), equipado con un agitador magnético para proporcionar al reactivo de Fenton una buena mezcla dentro del reactor. El volumen de la mezcla de la solución sintética del colorante era de 0.25 L. Se empleó como fuente de luz artificial una lámpara fluorescente de luz negra Philips de 6 W, la cual emite principalmente a 350 nm. Se prefiere esta fuente de luz a otras ya que se trata de una lámpara de bajo consumo y que se adapta a las necesidades de la reacción de foto-Fenton (que emplea λ en el UV y hasta 410 nm).

Biomasa RSD

Posteriormente se realizó el acoplamiento biológico en un Reactor Secuencial en Discontinuo de 2 L de capacidad, para ello se incorporó una cierta cantidad de lodos activos (0.3 L) que provienen de la fase de recirculación de la planta de tratamiento de aguas residuales municipales, de Manresa (Cataluña, España). El volumen de operación del RSD es de 1.5 L y el tiempo de retención hidráulico (TRH) es de 48 horas.

Análisis de la Muestra

El análisis de Carbono Orgánico Total (COT) se determinó por medio de un analizador COT Shimadzu- V_{CSH} . La Demanda Química de Oxígeno (DQO) se realizó mediante colorimetría por el método de reflujo cerrado con un espectrofotómetro HACH DR/2000. Para los valores de la Demanda Bioquímica de Oxígeno por 5 días (DBO_5) se siguió el protocolo descrito por OxyTop® y se dispuso de un sistema WTW OxyTop® termostaticado a 20 ± 1 °C. Los Sólidos en Suspensión Volátiles (VSS) y el Total de Sólidos en Suspensión (TSS) del efluente se determinaron gravimétricamente siguiendo el protocolo establecido en el Standard Methods (APHA-AWWA-WPCF 1989). El CO_2 producido por la reacción foto-Fenton se determinó a partir del carbono desaparecido por mineralización. El CO_2 correspondiente a la mineralización biológica del colorante se ha estimado a partir de los requerimientos de oxígeno, asumiendo que fundamentalmente el oxígeno se consume en formar CO_2 (Jiménez-González 2001).

3.2.3 Alcance del sistema

Definición de los escenarios y de la unidad funcional

La degradación del colorante en medio acuoso se ha llevado a cabo en el laboratorio, obteniéndose las condiciones óptimas de mineralización por medio del proceso foto-Fenton (García-Montaño et al. 2006). En concreto, la utilización de 10 mg.L⁻¹ de Fe(II) y 250 mg.L⁻¹ de H₂O₂, conduce a la rápida mineralización de una disolución inicial de 250 mg.L⁻¹ de colorante, cuando el sistema se irradia con luz UVA. Por otra parte, se han rebajado las condiciones iniciales de consumo de H₂O₂ y de Fe(II) por medio de sendos experimentos utilizando 10 mg.L⁻¹ de Fe(II) y 125 mg.L⁻¹ de H₂O₂ por una parte, y 5 mg.L⁻¹ de Fe(II) y 125 mg.L⁻¹ de H₂O₂, por otra. Con estas condiciones, se ha tratado la disolución de colorante con foto-Fenton hasta convertirla en biodegradable, momento en que el efluente se transfiere a un biorreactor (RSD) para llevar a cabo la mineralización. Los datos de estos dos procedimientos, han sido obtenidos del trabajo realizado por García-Montaño et al. 2006.

Así pues, en el presente estudio ambiental se consideran tres escenarios, en base al tratamiento para lograr la mineralización del colorante y a la dosis de reactivos utilizadas para realizar la reacción foto-Fenton:

Escenario 1. Consiste en llevar a cabo la mineralización del colorante por medio de una etapa química consistente en un proceso de foto-Fenton. Las condiciones experimentales son las siguientes: se emplea un fotorreactor cilíndrico de 0.3 L de capacidad y 78.5 cm² de superficie, que es iluminado por la parte superior por medio de una fuente de luz que emite radiación UVA con una intensidad de 0.6 mW.cm⁻² durante un tiempo de 40 min., logrando una disminución del Carbono Orgánico Total (COT) de un 43% a partir de una disolución inicial de colorante de concentración 250 mg.L⁻¹, que contiene 10 mg.L⁻¹ de Fe(II) y 250 mg.L⁻¹ de H₂O₂ a un pH de 3.

Una vez ha finalizado el tratamiento, el efluente tratado se descarga al río y el catalizador no es recuperado, considerando despreciable su impacto ambiental (La legislación vigente, Real Decreto 606/2003, permite descargar efluentes con esta concentración: 10 mg.L^{-1}). Por consiguiente, únicamente se consideran las emisiones producidas al aire (CO_2) debidas a la mineralización del colorante y las emisiones al agua dependiendo de la calidad de agua que vertemos al río (DQO, COT). Consecuentemente, para poder realizar el inventario de Análisis del Ciclo de Vida (IACV), se tiene que calcular las cantidades de reactivos a utilizar, la energía necesaria para realizar el tratamiento, las emisiones producidas, así como los kilómetros recorridos para el transporte de los reactivos a la planta (escala laboratorio) para poder evaluar el tratamiento y conocer el impacto ambiental de este proceso.

Escenario 2. Consiste en realizar una etapa química, con el mismo dispositivo experimental y concentración inicial de colorante que en el escenario 1, pero utilizando como reactivos 10 mg.L^{-1} de Fe(II) y 125 mg.L^{-1} de H_2O_2 . La etapa química se lleva a cabo durante 30 min., hasta que el COT se reduce un 17.3% (ver Figura 3.30) que corresponde al punto en que el efluente se hace biodegradable (García-Montaña et al. 2006). Acto seguido, el efluente se somete a un tratamiento biológico en un reactor secuencial en discontinuo (RSD) de 2 L de capacidad hasta conseguir la misma tasa de mineralización que en el escenario 1, es decir, un 43% de reducción del COT. El RSD tiene un volumen de operación de 1.5 L. Para efectuar el experimento se definió un tiempo de retención hidráulico de 2 días, por lo tanto el volumen de agua residual sintética a depurar es de 1.95 L en un ciclo completo. Una vez finalizado el tratamiento, se asume que el efluente se descarga al río y el sulfato ferroso (catalizador) no es recuperado y los fangos producidos en exceso por el tratamiento biológico son valorizados y enviados a un vertedero. La valoración de los fangos se realiza por medio de un post-tratamiento, el cual consiste en una serie de etapas que se definen a continuación: espesamiento, secado, estabilización y por último el transporte de los fangos a vertedero (Ley 3/1998 de Cataluña).

Escenario 3. Este escenario es similar al anterior, es decir, etapa química que reduce el COT (17.3%), obteniéndose un efluente biodegradable, seguida de otra biológica hasta alcanzar una reducción del COT en un 43%, aplicando los mismos dispositivos y condiciones experimentales. La única diferencia con el escenario 2, es la utilización de una menor concentración de Fe(II), que en este caso es de 5 mg.L⁻¹. El tiempo de tratamiento en la etapa química, 60 min., es mayor que el requerido en el escenario 2 (ver Figura 3.30)

Para realizar la comparación ambiental entre los tres escenarios, se considera la siguiente *unidad funcional*: “eliminación del 43% COT de 1.95 L de una disolución de 250 mg.l⁻¹ de PROCION RED H-E7B”. Esta unidad funcional, es a la que van referidas las cargas ambientales inventariadas.

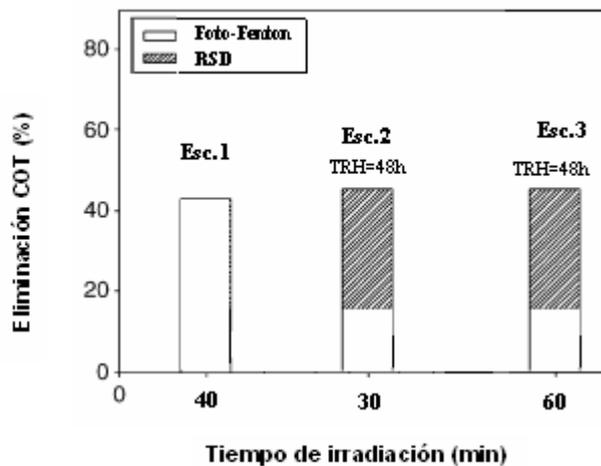


Figura 3.30. Porcentaje de eliminación de COT en el pre-tratamiento foto-Fenton y acoplamiento al RSD en función del tiempo de irradiación y el tiempo de retención hidráulico (TRH).

Límites del sistema

En la Figura 3.31, se muestran los sistemas correspondientes a los tres escenarios. Los subsistemas considerados en la recogida de datos ambientales son: 1) etapa química de foto-Fenton (todos los escenarios), 2) etapa biológica acoplada a la química (escenarios 2 y 3) tratamiento de fangos (escenarios 2 y 3) y disposición final de los fangos (escenarios 2 y 3).

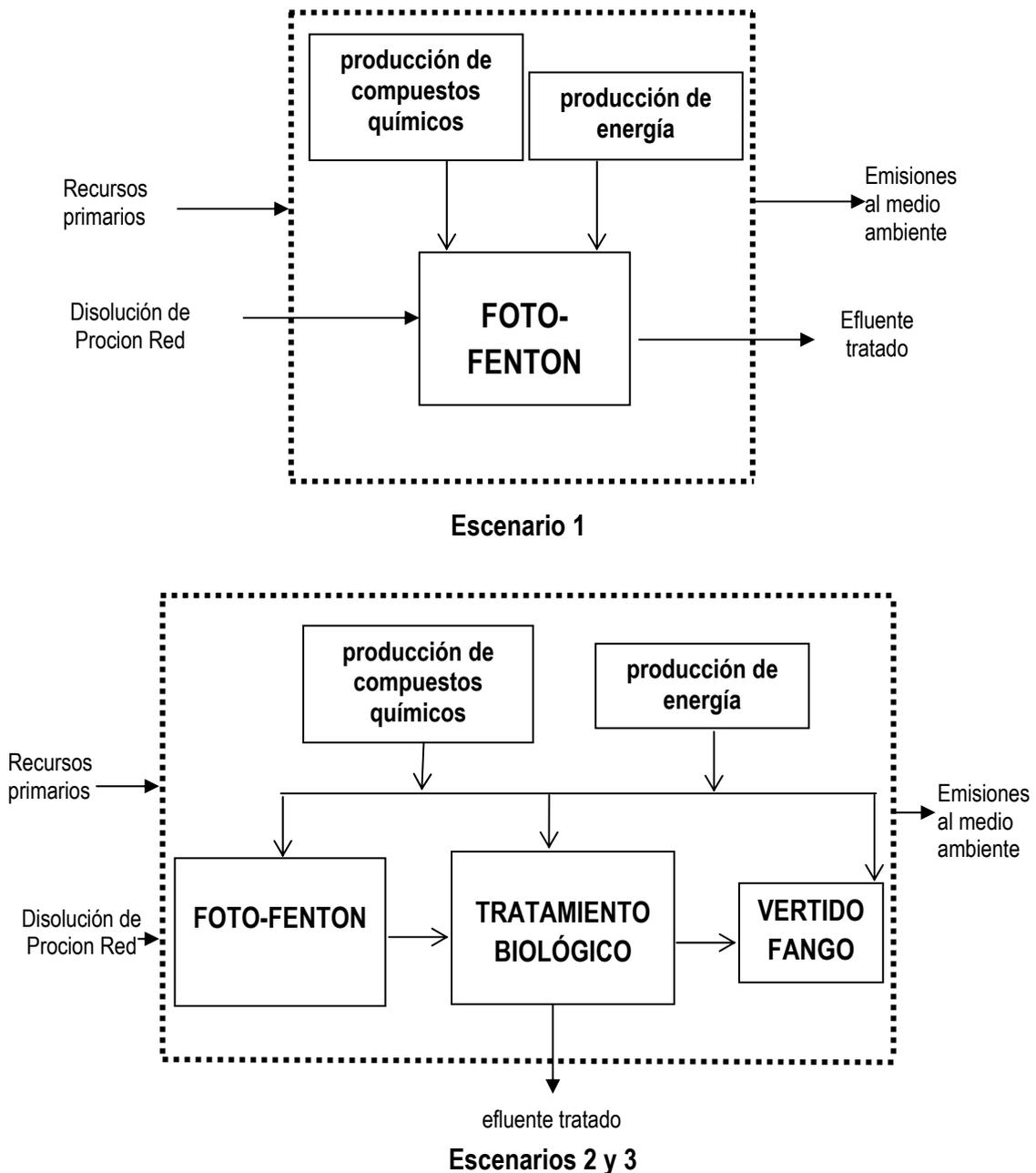


Figura 3.31 Diagrama de flujo general y límites del sistema para los escenarios 1, 2 y 3.

A continuación, se identifican los procesos excluidos y los incluidos dentro de los límites del sistema:

- Procesos excluidos

Infraestructura y equipos: La infraestructura y equipos empleados en los diferentes escenarios no se incluyen en el ACV. La infraestructura, ocupación de suelo y equipos empleados en el laboratorio no se consideran representativos.

Pre-tratamientos y post-tratamientos físicos y químicos: Se omiten los tratamientos con H_2SO_4 y $NaOH$ para los ajustes de pH porque son comunes en los tres escenarios. Se omite también la alimentación de nutrientes (NH_4Cl , $CaCl_2$, $MgSO_4$ y $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$) que, si bien es necesario añadir al biorreactor a escala laboratorio, en una planta real de tratamiento biológico de aguas residuales, ya están presentes en las mismas aguas residuales. Se excluyen los reactivos, productos de limpieza, energía y combustibles utilizados de forma secundaria en todas las etapas involucradas.

Efectos ambientales de la eliminación del H_2O_2 , ion amonio y $Fe(II)$ residual: No se consideran los efectos ambientales de la eliminación del peróxido de hidrógeno en el agua, ya que el peróxido residual se descompone rápidamente en O_2 y H_2O , dejando el efluente libre de residuos; también se omite el efecto ambiental del $Fe(II)$ que se libera en el efluente ($10 \text{ mg} \cdot L^{-1}$), puesto que como ya se ha mencionado anteriormente según la legislación vigente (Real Decreto 606/2003), se encuentra dentro de los límites permisibles ($2-10 \text{ mg} \cdot L^{-1}$) de vertido al río.

Tratamiento de lixiviados generados en el vertedero: No se tienen en cuenta, por ser muy poco relevantes las emisiones a la atmósfera y la producción y gestión de los fangos producidos en el tratamiento de lixiviados.

- Procesos incluidos

Consumo de energía eléctrica: Se considera el consumo de energía eléctrica utilizada en el proceso foto-Fenton, tratamiento biológico y en la valorización de residuos generados. Este subsistema (energía eléctrica) comprende la extracción de recursos, transporte, producción de electricidad y las emisiones generadas por la generación del producto.

Producción de compuestos químicos: Se incluye la producción de reactivos consumidos por el proceso foto-Fenton, tratamiento biológico (RSD), en el tratamiento de fangos y en el tratamiento de los lixiviados producidos en el vertedero. Este subsistema (reactivos químicos) comprende la extracción de recursos, transporte, energía, producción y las emisiones generadas por la generación del producto específico.

Depuración Química y Biológica: En el tratamiento foto-Fenton se incluye la energía, reactivos y transporte de los mismos para realizar la depuración del efluente sintético, además de los efectos ambientales generados por las emisiones correspondientes a dicho proceso. Para el tratamiento biológico se tienen en cuenta los efectos ambientales generados en el sistema respecto a la generación de fangos, su post-tratamiento y valorización; para ello se incluye la energía, transporte y reactivos necesarios para el funcionamiento del biorreactor, estabilización de los fangos, vertedero y la planta biológica de tratamiento de lixiviados, así como el efecto ambiental producido por las emisiones en cada subsistema.

Hipótesis y Limitaciones

Las principales hipótesis asumidas en la fase de inventario del ACV son las siguientes:

- 1) Como consideración general, se excluyen todas las entradas, salidas o procesos comunes en todos los escenarios analizados, como es el caso del consumo de reactivos auxiliares para ajustes de pH.
- 2) El COT se usa como indicador de la eliminación de contaminación de agua en todos los escenarios, ya que nos permite realizar una buena aproximación para comparar el estado final del efluente después de cada tratamiento (Muñoz et al. 2006).
 - Proceso foto-Fenton:
- 3) Para la contabilidad de las cargas ambientales respecto al consumo energético, se asume que la energía empleada por la lámpara fluorescente de luz negra proviene de la red eléctrica española. Además se considera que la lámpara trabaja a un 100% de eficiencia, esto implica asumir que todos los fotones que irradia la lámpara inciden directamente en el fotorreactor, no habiendo pérdidas de radiación.
- 4) Se asume que tanto el H_2O_2 y el $FeSO_4$ empleados como reactivos son producidos en España. Por otro lado, se ha considerado una distancia media de 50 km. para el transporte de los reactivos desde la planta de producción hasta el lugar de consumo.
- 5) Se asume que el H_2O_2 es eliminado totalmente después de llevarse a cabo el proceso foto-Fenton.
- 6) Se han estimado las emisiones de CO_2 por medio de la mineralización del COT.
- 7) Se asume que las especies de hierro son emitidas a la hidrosfera junto a las emisiones del efluente final (DQO y COT).
- 8) Se asume que las emisiones a la atmósfera son las debidas al CO_2 producido por mineralización del colorante.

▪ Tratamiento Biológico:

- 9) Se considera que el biorreactor (RSD) empleado a escala laboratorio se comporta como un reactor de tratamiento biológico convencional a escala real.
- 10) La etapa biológica corresponde a un proceso aeróbico y se asume que el único consumo energético proviene de la agitación mecánica.
- 11) Para calcular la cantidad de sólidos en el efluente una vez realizado el tratamiento biológico se elige como modelo de valoración una planta municipal de tratamiento biológico de aguas residuales textiles a escala real.
- 12) El CO₂ correspondiente a la mineralización biológica del colorante se ha estimado a partir de los requerimientos de oxígeno, asumiendo que fundamentalmente el oxígeno se consume en formar dióxido de carbono (Jiménez-González 2001).
- 13) Se considera un sistema de tratamiento de fangos subsecuente compuesto de varios procesos independientes: espesamiento, secado y estabilización (Suh & Rousseaux 2002).
- 14) Se asume que los fangos tratados son transportados y enviados a vertedero.
- 15) Para cuantificar la biodegradación de los fangos y destino de los contaminantes en el vertedero se ha empleado el modelo ORWARE (Mingarini 1996, Dalemo 1997), ver apartado 2.7.
- 16) Se asume que un 90% de los lixiviados generados por los fangos en el vertedero (Bez et al. 1998) son captados por el sistema de drenaje y conducidos a una planta de tratamiento.
- 17) Se asume que el 10% de los lixiviados no captados por el sistema de drenaje del vertedero se debe a fugas en el sistema de impermeabilización del vaso y escapan al medio acuático no experimentando ningún tipo de cambio químico (Bez et al. 1998).
- 18) Se asume un 50% de eficacia de captación del biogás generado en el vertedero (Nielsen & Hauschild 1998).

- 19) Se considera una producción de biogás (composición 55% CH₄ y 45% CO₂) de 200 m³ por tonelada de residuo (Doménech et al. 1997), con un consumo energético por bombear el biogás de 0.013 kWh/m³.
- 20) Se asume que la planta de tratamiento de lixiviados en el vertedero es de tipo biológico y sin eliminación de fósforo.
- 21) Se asume que todos los reactivos utilizados en el tratamiento biológico son producidos en España. La distancia por el transporte de la cal y el polímero empleados en los procesos de disposición de fangos es de 50 km. La distancia media para el transporte del fango entre el laboratorio y el vertedero se ha asumido es de 50 km.
- 22) Se asume que las emisiones a la hidrosfera son las correspondientes a la DQO y al COT del efluente final.

Finalmente y de forma general, debemos mencionar que la principal limitación en el estudio se encuentra en los datos experimentales ya que han sido obtenidos a escala laboratorio. En este caso tanto los reactores como los equipos empleados no han sido optimizados como correspondería si la aplicación de los PAOs fuese a escala real. También debe señalarse como limitación el origen de las fuentes de datos en la parte del estudio referente al tratamiento biológico y la posterior valorización de los fangos generados en este subsistema.

Calidad y recogida de datos

Como se menciona en el apartado 3.1.3.3, se cuenta con datos de inventario provenientes de las entradas a la tecnosfera y datos de intervenciones ambientales relacionadas con estas entradas. Para el presente inventario de ACV se han utilizado dos bases de datos (Buwal 250 y Ecoinvent 1.2) incluidas en Simapro 7.0. Los datos utilizados en este ACV provienen de varias fuentes, y por consiguiente, la calidad es diferente en cada caso. En la tabla 3.13 se listan los datos utilizados para el inventario y se describen brevemente.

Tabla 3.13. Datos extraídos de Ecoinvent 1.2, 2005 (www.ecoinvent.ch) y empleados en la fase de inventario.

Datos inventariados	Descripción	Referencia
Electricidad, bajo voltaje, producción española, proveniente de la red.	Datos locales concernientes a la contribución de las diferentes tecnologías de producción de electricidad en España.	Dones et al. 2004.
H ₂ O ₂ , 50% en H ₂ O proveniente de la planta de producción.	Este módulo contiene entradas de materiales y energía, además de emisiones derivadas de la producción de H ₂ O ₂ a partir del proceso de antraquinona. Se incluyen datos de transporte e infraestructura.	Althaus et al. 2004.
FeSO ₄ *proveniente de la planta de producción	Es un subproducto de la fabricación de TiO ₂ . Los datos sólo incluyen una estimación del consumo de electricidad empleado para la purificación de derivados. No contiene datos de la infraestructura ni emisiones.	Dones et al. 2004.
Ca(OH) ₂	Es uno de los insumos más importantes en el proceso metalúrgico para la producción de metales básicos.	Habersatter 1996.
acrilonitrilo	Es un polímero granulado. Se produce del amoníaco y del propileno.	Habersatter 1996.
diesel	Combustible derivado del petróleo.	BUWAL 1998.
Datos sobre tratamiento biológico, pre y post tratamiento de fangos y tratamiento de lixiviados.	Datos correspondientes a fuentes bibliográficas.	Houillon & Jolliet 2005, Suh & Rousseaux 2002, Jiménez-González 2001, BUWAL, Bez et al. 1998, Nielsen & Hauschild 1998, OTV 1997, Dalemo 1997, Doménech et al. 1997, Mingarini 1996, Metcalf & Hedí 1996.
Transporte	Este dato incluye el funcionamiento del vehículo, la producción, mantenimiento y disposición de vehículos; la construcción y mantenimiento y disposición de camino.	Spielmann et al. 2004.
Consumo de energía y reactivos en etapa química	Datos de laboratorio correspondientes al grupo de investigación.	García-Montaña et al. 2006.

Metodología de ACV

Tal y como se menciona en el apartado 3.1.3.3, para llevar a cabo el ACV, se utilizan los elementos obligatorios definidos por la norma ISO 14042(ISO. 1999); es decir, selección de categorías de impacto, clasificación y caracterización.

Para la evaluación ambiental se han seleccionado las siguientes categorías de impacto: Potencial de agotamiento de los recursos abióticos (ADP), potencial de calentamiento global (GWP), potencial de agotamiento de ozono estratosférico (ODP), potencial de acidificación (AP), potencial de eutrofización (EP), potencial de toxicidad humana (PTH), potencial de toxicidad acuática (FATP), potencial de ecotoxicidad marina (MAEP), potencial de ecotoxicidad terrestre (TEP) y potencial de oxidación fotoquímica (POP).

3.2.4 Análisis de Inventario

En el presente IACV, se resumen los datos ambientales pertinentes para cada subsistema.

Energía Eléctrica

En el inventario se ha considerado el consumo de energía eléctrica utilizada en el proceso foto-Fenton en los tres escenarios, en el tratamiento biológico y en la gestión de los fangos generados de los escenarios 2 y 3. Para contabilizar las cargas ambientales debidas a la producción (extracción y procesado del recurso primario, y transportes asociados) y al uso de la electricidad, se ha considerado el perfil eléctrico español, cuyas fuentes son: carbón (30.4%), gas natural (9.7%), hidráulica (16.5%), nuclear (27%), fuel oil (10.4%) y fuentes renovables (6%) (IDAE 2002). Las cargas ambientales asociadas a la producción de esta mezcla de electricidad ha sido calculada por la base de datos Ecoinvent 1.2; e incluye una tabla de inventario para cada tecnología.

Reactivos

Se consideran las cargas asociadas a la producción de los reactivos químicos consumidos (extracción del mineral, procesado y distribución) en: a) el proceso foto-Fenton, b) en el tratamiento biológico, c) en la estabilización de los fangos y d) en la depuración de los lixiviados que se producen en el vertedero a causa del depósito de los fangos.

Los reactivos consumidos por los diferentes subsistemas son: H_2O_2 , $FeSO_4$, $Ca(OH)_2$, Acrilonitrilo y Diesel. Las características de producción para H_2O_2 y $FeSO_4$ son las mencionadas en el apartado 3.1.3.4. La información referente a la producción de $Ca(OH)_2$, acrilonitrilo y Diesel se amplía en el anexo III.

Tratamientos

- Escenario 1

Los datos ambientales se han obtenido considerando que se consumen íntegramente los reactivos adicionados a la disolución de colorante. Así el agua oxigenada se descompone totalmente para generar el oxidante ($\cdot OH$) y las especies de hierro son vertidas a la hidrosfera junto al efluente tratado. La concentración máxima de hierro disuelto vertida es en todos los escenarios inferior al límite de descarga permitido por la legislación española (Real Decreto 606/2003). Las únicas emisiones que se consideran en el inventario, son las atmosféricas correspondientes al CO_2 y las emisiones a la hidrosfera correspondientes a la DQO y al COT del efluente tratado.

El consumo de energía se debe a la electricidad necesaria para el funcionamiento de la lámpara durante los 40 min. de irradiación que se precisan para conseguir la reducción del 43% del COT de la disolución, de acuerdo con la definición de la unidad funcional realizada anteriormente. En la tabla 3.14 se resume la cantidad de productos químicos y consumo de energía utilizado en el escenario 1 por unidad funcional.

Tabla 3.14. Resumen de consumo de energía y químicos, escenario 1 y por unidad funcional.

ENTRADAS	Escenario 1, foto-Fenton
H ₂ O ₂	483 mg
Transporte de H ₂ O ₂	50 Km.
FeSO ₄	0.052 g
Transporte FeSO ₄	50 Km.
Energía consumida por irradiación UV	2.69 10 ⁻⁴ Kwh.

- Escenarios 2 y 3

Al igual que en el escenario 1, en la etapa química se asume que se consumen íntegramente los reactivos añadidos al inicio del proceso. El tipo de cargas ambientales en esta etapa química es el mismo que en el escenario anterior, habiendo como diferencia un menor consumo de H₂O₂ y de electricidad; se asumen las mismas hipótesis que en el escenario 1. No obstante, hay que añadir en el inventario los consumos y las emisiones correspondientes a la etapa biológica posterior y la gestión de los fangos generados durante este proceso (post-tratamiento y disposición).

Como se mencionó anteriormente, la etapa biológica corresponde a un proceso aeróbico, cuyo único consumo energético proviene de la aireación por agitación mecánica, que aporta 1.5 kg de O₂ por kWh (Metcalf & Hedí 1996). La concentración de la demanda química de oxígeno (DQO) eliminada durante el proceso biológico fue de 42 mg.L⁻¹ (García-Montaño et al. 2006). El oxígeno consumido se ha determinado a partir de la DQO eliminada durante el proceso biológico y obtenida de la diferencia entre los valores de DQO experimentales de entrada y salida del biorreactor (RSD). Hay que tener en cuenta que debe descontarse de este balance la DQO asimilada por la biomasa en exceso, es decir, la que se ha generado de más durante el proceso aeróbico. A partir de datos bibliográficos, se estima que por cada mg de DQO que se elimina, 0.78 mg son asimilados por la biomasa en exceso (Jiménez-González 2001). El CO₂ emitido a la atmósfera es el correspondiente a la mineralización biológica del colorante.

Por otra parte, en el biorreactor se genera un fango, estimándose una producción de 0.72 mg de fango por mg de DQO eliminada (Jiménez-González 2001). Este fango generado en exceso debe gestionarse de manera adecuada. Antes de la disposición de los fangos, éstos deben someterse a una operación de espesamiento con adición de pequeñas cantidades de polielectrolito (Acrilonitrilo), lo cual requiere la adición de 9 kg de polímero por cada tonelada de fango gestionado (OTV 1997), y después una estabilización por tratamiento con $\text{Ca}(\text{OH})_2$: 200 kg de producto por tonelada de fango (BUWAL 1998). Estas operaciones dan lugar a la obtención de un fango que contiene un 31% de sólidos secos (OTV 1997, Houillon & Jolliet 2005). Para estas operaciones se requiere un consumo energético estimado en 95 Kwh. por tonelada de fango, que también incluye el bombeo y mezclado de fangos (OTV 1997).

Una vez tratado el fango, éste se transporta a un vertedero, en el cual se deposita; para ello se consume energía debido a las operaciones de extendido y compactado del residuo. Una vez depositado, el fango sufre un proceso anaeróbico con generación de CH_4 , CO_2 y NH_3 . Se asume que el 99% del carbono orgánico escapa a la fase gas (biogás) y el restante 1% se incorpora en el lixiviado; por contra, el 89% del nitrógeno se transfiere a la fase acuosa en forma de ión NH_4^+ , un 9% a la fase gas y solamente un 1% permanece en la fase sólida del vertedero (Mingarini 1996).

Posteriormente se estiman las cargas ambientales de la biodegradación de los fangos en el vertedero; para cuantificarlas se ha utilizado el método ORWARE (Mingarini 1996) descrito en el apartado 2.7. El método ORWARE estima las emisiones a la atmósfera, emisiones a la hidrosfera y la energía necesaria en el sistema (Dalemo 1997).

La tipología de cargas ambientales asociadas al escenario 3 es la misma que la correspondiente al 2, puesto que ambos escenarios transcurren por las mismas etapas. La diferencia estriba en el menor consumo de sal de $\text{Fe}(\text{II})$ en la etapa química, lo cual incide en un mayor tiempo de tratamiento fotoquímico para hacer biodegradable la disolución de colorante, traduciéndose en un mayor consumo de electricidad. Al final de la etapa química, el efluente que se obtiene es de composición muy similar al correspondiente al escenario 2, con lo que las cargas ambientales de las etapas posteriores son también similares. La DQO eliminada durante el tratamiento biológico, que es la variable que se precisa para determinar el consumo energético y la producción de fangos, es de 41 mg.L^{-1} .

En la Tabla 3.15, se indican los datos de inventario correspondientes a los escenarios 2 y 3.

Tabla 3.15. Tabla de inventario de consumo de reactivos y energía.

ENTRADAS	ESCENARIO 2	ESCENARIO 3
Pre-tratamiento foto-Fenton		
H ₂ O ₂	241.3 mg	241.3 mg
transporte de H ₂ O ₂	50 km	50 km
FeSO ₄	0.052 g	0.026 g
transporte de FeSO ₄	50 km	50 km
energía necesaria para lograr una relación de biodegradabilidad de DBO ₅ /DQO≈0,3.	2.03 10 ⁻⁴ Kwh.	4.07 10 ⁻⁴ Kwh.
Acoplamiento biológico		
volumen de agua residual que entra al reactor para su depuración biológica.	1.95 litros	1.95 litros
energía necesaria para la biodegradación biológica	1.19 10 ⁻⁵ Kwh.	1.25 10 ⁻⁵ Kwh.
Post-tratamiento:		
Acondicionamiento y Estabilización de Fangos		
fangos producidos en el biorreactor	5.95 10 ⁻⁸ ton	6.24 10 ⁻⁸ ton*
Ca(OH) ₂	1.19 10 ⁻⁵ kg	1.25 10 ⁻⁵ kg
acrilonitrilo	5.36 10 ⁻⁷ kg	5.61 10 ⁻⁷ kg
transporte de Ca(OH) ₂	50 km	50 km
transporte de acrilonitrilo	50 km	50 km
energía para la estabilización y acondicionamiento de los fangos.	5.66 10 ⁻⁶ Kwh.	5.93 10 ⁻⁶ Kwh.
Disposición y Tratamiento de los Fangos en Vertedero		
fangos después del acondicionamiento y estabilización	2.32 10 ⁻⁷ ton	2.43 10 ⁻⁷ ton
Diesel, para el transporte de los fangos al vertedero	4.18 10 ⁻⁷ kg	4.38 10 ⁻⁷ kg
transporte de los fangos al vertedero	50 km	50 km
energía eléctrica necesaria en el vertedero para el bombeo del biogás y la depuración de los lixiviados.	2.86 10 ⁻⁶ Kwh.	2.96 10 ⁻⁶ Kwh.

* El aumento de los fangos en el escenario 3 respecto al escenario 2, está relacionado con la DQO eliminada (2 ppm mayor, debido a las diferentes cinéticas y/o error experimental) a la salida del RSD.

3.2.5 Evaluación de impactos del ciclo de vida

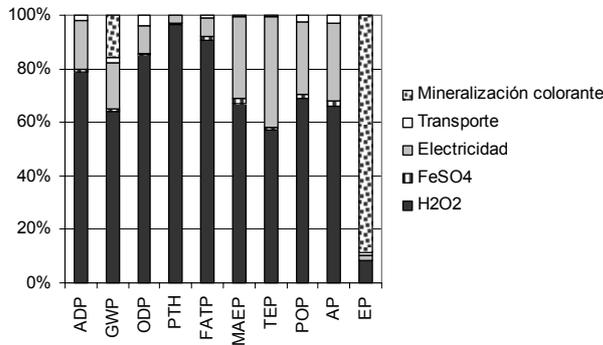
Una vez que se han obtenido las tablas de inventario para cada escenario (Tabla 3.14 y 3.15), el siguiente paso en el ACV consiste en clasificar las cargas ambientales en las diferentes categorías de impacto correspondientes para posteriormente aplicar los factores de caracterización correspondientes. En los siguientes apartados, se analizan los resultados de caracterización para los escenarios 1, 2 y 3.

Análisis de las contribuciones

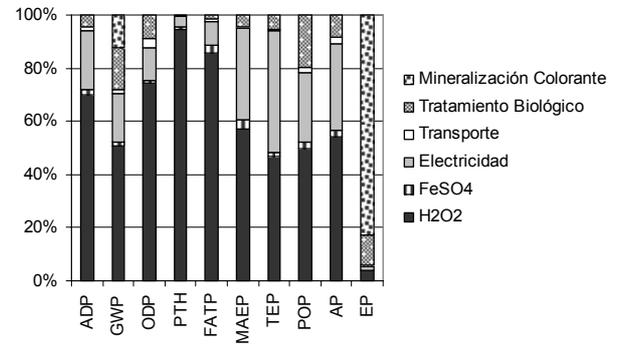
Este análisis identifica los subsistemas críticos para cada escenario y categoría de impacto. Para este propósito se emplean los resultados de caracterización, desagregando la contribución en diferentes subsistemas.

La Figura 3.32 muestra los perfiles ambientales correspondientes a los escenarios 1, 2 y 3, respectivamente. Los datos se recogen en función de los distintos subsistemas: para el escenario 1 se incluyen, la producción y uso de H_2O_2 , la producción y uso de $FeSO_4$, la producción y uso de electricidad; para los escenarios 2 y 3, además de los anteriores subsistemas, se considera el tratamiento biológico, que incluye todo lo relativo a la etapa biológica como al tratamiento posterior de los fangos generados. Para todos los escenarios, se consideran además todos los transportes asociados al ciclo de vida, los cuales se incluyen en el subsistema “transporte”; también se recogen los datos de caracterización del proceso de mineralización del colorante en las etapas química y biológica. Las unidades para cada categoría de impacto son distintas, puesto que también lo son las respectivas unidades de referencia. En el anexo IV, se recogen los valores numéricos expresados con las correspondientes unidades, de las distintas contribuciones y para los tres escenarios analizados.

Escenario 1



Escenario 2



Escenario 3

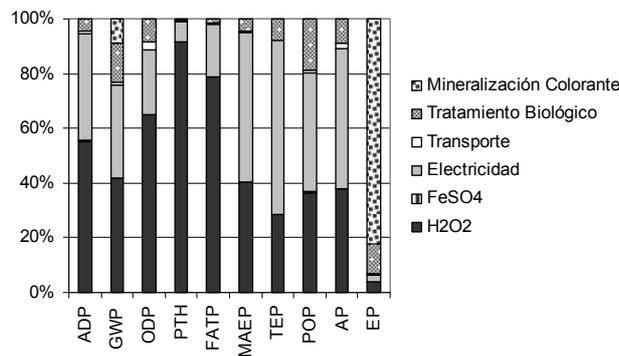


Figura 3.32 Contribución de los subsistemas en los resultados de caracterización en cada escenario.

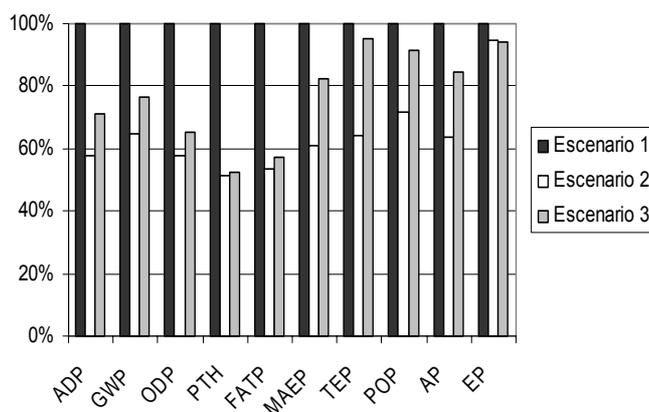
De acuerdo con los valores de caracterización asociados al escenario 1 (Figura 3.32), el principal impacto ambiental proviene del peróxido de hidrógeno utilizado como reactivo, el cual es el que obtiene mayores impactos ambientales en todas las categorías de impacto, contribuyendo entre un 60 a un 96%, salvo en el potencial de eutrofización (que sólo contribuye en un 5%). En esta última contribución el subsistema más impactante es el correspondiente a la mineralización del colorante (con un 87%); ya que da lugar a la liberación de nitrógeno inorgánico al medio. También es relevante la contribución de este subsistema al potencial de calentamiento global, debido a la transformación de carbono orgánico en inorgánico a causa de la mineralización del tinte.

Cabe señalar también como un importante impacto ambiental la producción y uso de la electricidad necesaria para llevar a cabo el proceso fotoquímico. Este subsistema es relevante para los potenciales de ecotoxicidad terrestre y marina, acidificación, oxidación fotoquímica, contribuyendo entre un 30 y 40% al impacto total. Debe tenerse en cuenta que en este trabajo se ha considerado un escenario óptimo en el que se asume que todos los fotones que irradia la lámpara inciden directamente en el fotorreactor, no habiendo pérdidas de radiación. Por otro lado, cabría la posibilidad de realizar el proceso con aprovechamiento de luz solar, en este caso no habría contribución relativa a consumo de electricidad. Un aspecto relevante del presente análisis concierne al bajo impacto ambiental del subsistema producción y uso de la sal de hierro [Fe(II)], lo cual es debido a que esta sal es un subproducto de la fabricación del dióxido de titanio y, consecuentemente, solamente se le asocian las cargas ambientales correspondientes al consumo de energía debido a su purificación.

Con relación a los escenarios 2 y 3, los subsistemas H_2O_2 y electricidad son los que más contribuyen al impacto ambiental. En el escenario 2, el H_2O_2 contribuye en porcentajes superiores al 50% en todas las categorías de impacto (salvo en el potencial de eutrofización). En particular, el impacto del H_2O_2 es predominante para los potenciales de toxicidad humana y acuática, comprendidas entre un 90 y un 95%. Al igual que en el escenario 1, el efluente es el responsable de la mayoría del impacto ambiental del potencial de eutrofización. En el escenario 3, la contribución de la electricidad al impacto ambiental es mayor que en el 2, a causa del mayor consumo energético en la etapa química, de tal manera que este subsistema es el que contribuye más a los potenciales de ecotoxicidad marina y terrestre, oxidación fotoquímica y acidificación. Cabe destacar por otra parte, el relativo bajo impacto del subsistema correspondiente al tratamiento biológico en los escenarios 2 y 3, que sólo presenta contribuciones relevantes en los potenciales de calentamiento global y de oxidación fotoquímica, estos impactos se deben a la producción de CO_2 en el tratamiento biológico y a la producción y liberación al medio de CH_4 y N_2O en el vertedero.

Análisis comparativo

En la Figura 3.33, se comparan los tres escenarios conjuntamente. En esta figura se representa el perfil ambiental (valores para cada impacto ambiental) de los tres escenarios en términos relativos: en cada categoría de impacto se adjudica el valor 100 para el escenario con un valor mayor, relativizándose los valores de los dos restantes escenarios. Pueden encontrarse los datos numéricos de estos gráficos en el anexo IV.



	ADP	GWP	ODP	PTH	FATP	MAEP	TEP	POP	AP	EP
Escenario 1	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
Escenario 2	58%	65%	58%	51%	53%	61%	64%	72%	64%	94%
Escenario 3	71%	77%	65%	53%	57%	82%	95%	92%	85%	94%

Figura 3.33 Resultados de caracterización para todos los tres escenarios analizados.

Los resultados representados en la Figura 3.33, muestran claramente que el escenario 1, es decir, mineralización del colorante por medio de la reacción de foto-Fenton es la que causa mayores impactos ambientales en todas las categorías de impacto. Por lo tanto, el acoplamiento del proceso foto-Fenton con tratamiento biológico produce beneficios ambientales. Por otra parte, la comparación entre los escenarios 2 y 3 indica que la disminución en el consumo de sal de Fe(II) (escenario 3), conduce a un mayor tiempo de tratamiento químico y, en consecuencia, a un mayor gasto eléctrico. Esto se traduce en un significativo mayor impacto ambiental en todas las categorías de impacto, salvo en los potenciales de toxicidad humana y eutrofización para los que se obtienen valores muy similares. En consecuencia, el escenario que obtiene mejores resultados desde el punto de vista ambiental es el escenario 2.

3.2.6 Conclusiones y recomendaciones

En el presente ACV se han analizado tres escenarios para la mineralización del colorante textil Procion Red H-E7B:

- Foto-Fenton (Escenario 1)
- Foto-Fenton más acoplamiento biológico (Escenario 2)
- Foto-Fenton más acoplamiento biológico (Escenario 3)

Las diferencias entre los escenarios 2 y 3 se encuentran en la menor dosis de sal de Fe(II) utilizada en la etapa química para el escenario 3.

A continuación se resumen los resultados de caracterización ambiental más importantes:

- ✓ Los resultados obtenidos muestran que el principal impacto ambiental en el escenario foto-Fenton, es el causado por el consumo de peróxido de hidrógeno, seguido del consumo de electricidad. El impacto correspondiente a la electricidad es notable ya que la reacción de foto-Fenton hace uso intensivo de ella. En el caso del potencial de eutrofización, es la mineralización del efluente el que da cuenta de la mayor parte del impacto.
- ✓ En los escenarios 2 y 3, también la energía y el H₂O₂ son los subsistemas que más impactan en todas las categorías de impacto, salvo el potencial de eutrofización que, al igual, que para el escenario 1 es el efluente el mayor contribuyente.

Subsistemas

- ✓ El peróxido de hidrógeno (H₂O₂) es el subsistema que más contribuye en todas las categorías de impacto y en todos los escenarios analizados (a excepción del potencial de eutrofización).

- ✓ Al igual que el subsistema H₂O₂, la electricidad contribuye en todas las categorías de impacto en los tres escenarios analizados, pero de forma más moderada que el subsistema H₂O₂. En particular, a la hora de comparar los escenarios 2 y 3, se observa que la contribución de la electricidad al impacto ambiental es mayor en el escenario 3. Esto es debido al mayor consumo energético en la etapa química, como consecuencia de la menor concentración de fotocatalizador presente en el sistema.
- ✓ El sulfato de hierro (FeSO₄) empleado como catalizador en la etapa química, sólo contribuye en los escenarios 1 y 2, estas contribuciones no producen impactos significativos en las categorías afectadas, comparado con el resto de subsistemas.
- ✓ Cabe mencionar la importancia del subsistema correspondiente al efluente en el potencial de eutrofización, debido a las emisiones del ion nitrato producidas por la mineralización del colorante.
- ✓ En los tres escenarios, el subsistema transporte no produce impactos significativos en las diferentes categorías de impacto, comparados con los subsistemas de electricidad y H₂O₂. Tampoco en este sentido es relevante el subsistema correspondiente al tratamiento biológico en los escenarios 2 y 3. Así pues, el tratamiento biológico no supone una carga ambiental que contribuya aún impacto significativo al medio ambiente, siempre y cuando se efectuó una producción y valorización correcta de los residuos generados en ambos procesos.

Escenarios

- ✓ En la comparación ambiental realizada entre los tres escenarios analizados, se concluye que el escenario 2 es el más respetuoso ambientalmente en todas las categorías de impacto analizadas. Así, con respecto al proceso de foto-Fenton, el acoplamiento con tratamiento biológico del escenario 2, reduce el consumo energético al disminuir el tiempo de exposición a la luz UVA utilizada en la etapa química y, en consecuencia, la disminución del impacto que ello acarrea, supera las cargas ambientales asociadas al tratamiento biológico y a la gestión de los residuos generados.

- ✓ Por el contrario, el escenario 1 es el que causa mayores impactos ambientales en todas las categorías de impacto analizadas.
- ✓ La disminución de la sal de Fe (II) en la etapa química en el escenario 3, si bien disminuye el impacto asociado al uso y producción de esta sal, incrementa el tiempo de tratamiento y el consumo de electricidad. El resultado global es que la disminución de la concentración de sal de Fe(II) produce un aumento del impacto ambiental.

Recomendaciones

En el presente estudio, ha sido posible obtener algunas conclusiones generales y conclusiones particulares tanto de los subsistemas como de los escenarios analizados, por lo tanto, es posible realizar una serie de recomendaciones, las cuales se mencionan a continuación:

- ✓ Desde el punto de vista ambiental se ha identificado al escenario 2 como el mejor entre los incluidos en el estudio, por lo que se recomienda optimizar dicho sistema, centrándose en la parte de consumo de peróxido de hidrógeno y energía. La implementación de energía solar puede disminuir significativamente los impactos relacionados con la electricidad.
- ✓ Se recomienda realizar estudios exhaustivos para la recolección de datos en la fase de inventario, preferentemente que sean datos obtenidos en el ámbito de investigación o trabajo, ya que la fiabilidad de los resultados obtenidos está relacionada con la información inicial con la que se cuenta. Tanto la metodología como la herramienta dependen directamente de la calidad y cantidad de datos que se tienen para llevar a cabo el análisis.
- ✓ Se recomienda realizar estudios análogos con datos a escala real para realizar una evaluación ambiental más precisa, además de incorporar el uso de la energía solar o energías alternativas para disminuir los impactos relacionados con la electricidad producida de forma convencional.
- ✓ Cabe mencionar que el estudio puede servir como base para futuros estudios y puede ser aplicado a un gran número de efluentes residuales, considerando diferentes sistemas de tratamiento y capacidades.

3.2.7 Bibliografía apartado 3.2

Althaus H.J. Chudacoff M. Hirsch R. Jungbluth N. Primas A. Osses M. 2004. Life Cycle Inventories of Chemicals. Final report ecoinvent 2000. No.8, Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Duebendorf, Switzerland.

APHA-AWWA-WPCF. 1989. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. ASTM D1252-00, 17th ed. Washington, DC.

Bauer R. Fallmann H. 1997. The photo-Fenton oxidation a cheap and efficient wastewater treatment method. Res. Chem. Intermed. 23, 341–354.

Bez J. Goldhan G. Heyde M. 1998 Waste treatment in product specific life cycle inventories. An approach of material-related modelling. Part II: Sanitary Landfill. En: International Journal of Life Cycle Assessment 3, 100-105. Ed. Ecomed Publishers. Landsberg, Germany.

BUWAL 250 (In German): Swiss Federal Environmental Protection agency. Inventaires écologiques relatifs aux emballages- Cahier de l'environnement 250. Vol 2, Berne, Switzerland, 1998.

CEFIC: www.cefic.org/sector/peroxy/ecohydro/1.htm

Dalemo M. 1997. The ORWARE simulation model. Anaerobic Digestion and Sewage plant Sub-models, Licentiate Thesis, AFR-Report 152, Swedish Institute of Agricultural Engineering, Swedish University of Agricultural Sciences (SLU), Swedish Environmental Protection Agency, Uppsala.

Domènech X. Rieradevall J. Fullana P. 1997. Application of Life Cycle Assessment to Landfilling. En: International Journal of Life Cycle Assessment, 2 (3) pp 141-144. Ecomed publishers, Landsberg, Germany.

Dones R. Bauer C. Burger B. Faist M. Frischknecht R. Heck T. Jungbluth N. Röder A. 2004. Sachbilanzen von Energiesystemen: Grundlagen für den ökologischen Vergleich von Energiesystemen und den Einbezug von Energiesystemen in Ökobilanzen für die Schweiz. Final report ecoinvent 2000 No. 6, Paul Scherrer Institut Villigen, Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Switzerland.

Ecoinvent 2005. www.ecoinvent.ch . Base de datos en línea del centro suizo para inventarios del Ciclo de Vida.

- García-Montaño J. Torrades F. García-Hortal J.A. Domènech X. Peral J. 2006. Degradation of procion Red H-E7B reactive dye by coupling a photo-fenton system with a sequencing batch reactor. *Journal of Hazardous Materials*. 134, 220-229.
- Georgio D. Melidis P. Aivasidis A. Gimouhopoulos K. 2002. Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. *Dyes Pigments*. 52, 69–78.
- Grau P. 1991. Textile industry wastewater treatment. *Water Sci. Technol.* 24, 97–103.
- Habersatter K. 1996. koinventare für Verpackungen. Bundesamt Für Umwelt, Wald, Und Landschaft. Schriftenreihe Umwelt 250, Bern.
- Houillon G. Jolliet O. 2005. Life cycle assessment of processes for the treatment of wastewater urban sludge: energy and global warming analysis. *Journal of cleaner production* 13, 287-299.
- IDAE 2002. Modelo de Contrato de Servicios Energéticos, 2002. Documento público del Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía. Entidad pública empresarial, adscrita al Ministerio de Industria, Turismo y Comercio, a través de la Secretaría General de Energía en España. www.idae.es
- ISO. 1999. ISO 14.042 Environmental management – Life cycle assessment – Life cycle impact interpretation. Geneva, Switzerland.
- Jiménez-González C. Overcash R.M. Curzons A. 2001. Waste treatment modules – a partial life cycle inventory+ *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 70, 707-716.
- Kuo W.G. 1992. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Res.* 26, 881–886.
- Ley 3/1998 de Cataluña: Llei 3/1998, de 27 de febrer, de la intervenció integral de l'Administració ambiental. *Diari Oficial de la Generalitat de Catalunya*. Núm. 2598 - 13.03.1998
- Metcalf & Hedí. 1996. *Ingeniería de aguas residuales : tratamiento, vertido y reutilización*. 3ª ed. Madrid , McGraw-Hill, cop. 1995.
- Mingarini K. 1996. *Systems Analysis of Organic waste with Emphasis on Modelling of the Incineration and the Landfilling Process*. Licentiate Thesis, Dept. of Environmental Technology and Work Science, KTH, SCOTkholm.

- Montserrat Pérez. Torrades F. J. García-Hortal. Domènech X. Peral J. 1997. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents by TiO₂ photocatalyzed oxidation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 109, 281-286.
- Nielsen P. Hauschild M. 1998. Product specific emissions from municipal solid waste landfills. Part I: Landfill model. En: *International Journal of Life Cycle Assessment* 3, 58-168. Ed. Ecomed Publishers. Landsberg, Germany.
- Neamtu M. Siminiceanu I. Yediler A. Kettrup A. 2002. Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation, *Dyes Pigments*. 53, 93-99.
- O'Neill C. Hawkes Freda R. Hawkes Dennis L. Lourenco Nidia D. Pinheiro Helena M. Delee W. 1999. Colour in textile effluents sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74, 1009–1018.
- OTV. Traiter et valoriser les boues (Treat and reutilize the sludge) *Infinités Communication*, Rennemoule, France, 1997.
- Real Decreto 606/20003. Reglamento del Dominio Público Hidráulico. Ministerio de Medio Ambiente, España.
- Spielmann M. Kägi T. Tietje O. 2004. Life Cycle Inventories of Transport Services. Final report ecoinvent 2000. No. 14, Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Duebendorf, Switzerland.
- Suh Y. Rousseaux P. 2002. A LCA of alternative wastewater sludge treatment scenarios. *Resour. Conserv. Recy.* 35 (3), 191–200.
- Tchobanoglous G. Theisen H. Vigil S. 1993 *Integrated Solid Waste Management: Engineering Principles and Management Issues*. McGraw-Hill, Singapore.
- Torrades F. García-Montaño J. García-Hortal J.A. Núñez L.. Domènech X. Peral J. 2004 Decolourization and mineralization of monoreactive and hetero-bireactive dyes under Fenton and photo-Fenton conditions. *Solar Energy*, Volume 77, 573-58.

www.ecoinvent.ch

4. CONCLUSIONES FINALES

CONCLUSIONES FINALES

Como resultado del trabajo desarrollado en esta tesis, se han obtenido las siguientes conclusiones:

4.1 Conclusiones Generales

- ✓ La cuantificación de los avances alcanzados mediante la aplicación de los principios de la Química Verde requiere herramientas, habiéndose mostrado la potencial utilidad del Análisis del Ciclo de Vida en este ámbito mediante dos casos de estudio sobre Procesos Avanzados de Oxidación.
- ✓ Mediante los estudios desarrollados en la presente tesis doctoral, se ha mostrado la posibilidad de aplicar el Análisis del Ciclo de Vida al nivel más básico de la Química Verde, es decir a escala laboratorio.
- ✓ El Análisis del Ciclo de Vida ha permitido comparar ambientalmente diferentes Procesos Avanzados de Oxidación, de una manera objetiva y cuantificada.
- ✓ Se ha logrado introducir el empleo del Análisis del Ciclo de Vida como una herramienta adecuada para el análisis ambiental de Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs), evaluando cuales son los reactivos más impactantes o el subsistema del proceso que más incide en el coste ambiental, así como también para comparar los distintos PAOs desde el punto de vista ambiental.

4.2 Conclusiones Específicas

- ✓ Se han obtenido las condiciones experimentales óptimas de aplicación de los procesos foto-Fenton, fotocatalisis heterogénea y fotocatalisis heterogénea con peróxido de hidrógeno, tanto desde el punto de vista de la eficiencia de eliminación del AS utilizado como compuesto modelo, como desde el punto de vista ambiental por medio de la aplicación del análisis del ciclo de vida.

Del estudio ambiental realizado, se exponen a continuación las principales conclusiones encontradas:

- Desde el punto de vista ambiental se ha identificado al proceso foto-Fenton como el PAO menos impactante entre los incluidos en el estudio.
- Por el contrario, el proceso de Fotocatalisis Heterogénea es el que presenta un mayor impacto ambiental entre los PAOs analizados en este estudio, el principal impacto ambiental es causado por la electricidad consumida.
- La adición de peróxido de hidrógeno al proceso de Fotocatalisis Heterogénea da lugar a una mejora en la eficiencia de eliminación del AS, así como también disminuye el impacto ambiental.
- La utilización de lámparas de baja intensidad, si bien incrementa el tiempo de tratamiento, disminuye significativamente el consumo energético. En este sentido el proceso foto-Fenton puede llegar a ser el sistema de menor impacto ambiental.
- La disminución de la dosis de peróxido de hidrógeno en el proceso de Fotocatalisis Heterogénea provoca un aumento del impacto ambiental en todas las categorías de impacto.

- En el caso específico del proceso foto-Fenton el incremento de la dosis de peróxido de hidrógeno produce cambios relevantes en el perfil ambiental, provocando que los potenciales de ecotoxicidad marina y terrestre, oxidación fotoquímica y acidificación den lugar a mejores resultados.

- ✓ Se ha realizado la evaluación ambiental del acoplamiento del proceso foto-Fenton con una etapa biológica en el tratamiento de aguas contaminadas, empleando como compuesto modelo el tinte textil Procion Red H-E7B y como herramienta de cuantificación ambiental el ACV.

Los resultados obtenidos del ACV conducen a las siguientes conclusiones:

- En el proceso de degradación por foto-Fenton del colorante Procion Red H-E7B, los resultados obtenidos muestran de forma clara, que el mayor impacto ambiental de dicho proceso se debe al consumo de peróxido.

- El acoplamiento de una etapa biológica al proceso foto-Fenton disminuye el impacto ambiental en todas las categorías de impacto consideradas.

- La disminución de la concentración de fotocatalizador (sal de Fe (II)) en la etapa química acoplada al tratamiento biológico, incrementa apreciablemente el impacto ambiental.

5. ANEXOS

ANEXO I. Categorías de impacto

1. Potencial de Agotamiento de los recursos abióticos (ADP)

Se puede definir como la disminución de la disponibilidad de recursos naturales. Generalmente, en el ACV se mide el efecto relativo del consumo de recursos sobre el agotamiento de estos recursos teniendo en cuenta su escasez relativa y el horizonte temporal en el cual se cree que se agotaran. Así, la relevancia ambiental del consumo de un recurso es inversamente proporcional a su abundancia y directamente proporcional al ritmo de explotación. Se incluye en esta categoría recursos abióticos y energía. Esta categoría de impacto afectará a las áreas de protección de los recursos humanos. Las unidades de ADP se miden en kg equivalentes de Sb.

2. Potencial de calentamiento global (GWP)

La tierra absorbe la radiación del sol. Esta energía es redistribuida por la atmósfera y los océanos y retornada en forma de radiación de infrarrojo térmico. Parte de esta radiación es absorbida por los gases existentes en la atmósfera provocando el calentamiento del planeta, a este fenómeno se le denomina efecto invernadero. Estos gases son principalmente el vapor de agua, CO₂ y otros gases como CH₄, N₂O y CFCs. La acción humana ha provocado un incremento de las emisiones de estos gases lo que lleva o puede llevar a un sobrecalentamiento del planeta y por lo tanto a una alteración de sus condiciones. Esta categoría de impacto afectará a las áreas de salud humana, ambiente natural y ambiente modificado por el hombre. El indicador que sirve para evaluar estos efectos es el potencial de calentamiento global (GWP) creado por el Panel Intergubernamental de Cambio Climático (IPCC). Las unidades de GWP se miden en kg equivalentes de CO₂.

3. Potencial de Agotamiento del Ozono estratosférico (ODP)

La capa de ozono está presente en la estratosfera y actúa como filtro absorbiendo la radiación ultravioleta. La disminución de la capa de ozono provoca un incremento de la cantidad de radiación UV-B que llega a la superficie de la tierra. Dichas radiaciones son causa de un aumento de algunas enfermedades en humanos (cáncer de piel, supresión sistema inmunitario, ...), afectan a la producción agrícola, degradación de materiales plásticos e interfieren en los ecosistemas. Afecta por tanto a las cuatro grandes áreas de protección: salud humana, entorno natural, entorno modificado por el hombre y recursos naturales. La mayoría de los cloruros y bromuros, procedentes de compuestos fluorocarbonados, CFCs y otras fuentes, reaccionan en presencia de las nubes estratosféricas polares (PSCs) emitiendo cloruros y bromuros activos que bajo la acción catalizadora de los UV provocan la descomposición del ozono. El indicador para medir estos efectos es el potencial de agotamiento del ozono estratosférico (ODP). Se define como la relación entre la descomposición del ozono en el estado de equilibrio debido a las emisiones anuales (flujo en kg/año) de una cantidad de una sustancia emitida a la atmósfera y la descomposición del ozono en estado de equilibrio debido a una cantidad igual de CFC-11. Las unidades de ODP se miden en kg equivalentes de CFC-11 (WMO 1992, 1995, 1998).

4. Potencial de Acidificación (AP)

La acidificación consiste en la deposición de ácidos resultantes de la liberación de óxidos de nitrógeno y sulfuro en la atmósfera, en el suelo y en el agua, donde puede variar la acidez del medio, cosa que afectará a la flora y fauna que habita en él, produce deforestación y también puede afectar a los materiales de construcción. Afecta por tanto a las cuatro grandes áreas de protección: salud humana, entorno natural, entorno modificado por el hombre y recursos naturales. Las unidades de AP se miden en kg equivalentes de SO₂ (Hauschild & Wenzel 1998).

5. Potencial de Eutrofización (EP)

La eutrofización se produce cuando los nutrientes, nitrógeno y fósforo se acumulan en los ecosistemas acuáticos, su incremento puede representar un aumento de la producción de biomasa. Un aumento de las algas en los ecosistemas acuáticos producirá una disminución del contenido de oxígeno debido a que la descomposición de dicha biomasa consumirá oxígeno medido como DBO (demanda bioquímica de oxígeno). Este consumo de oxígeno puede conducir a alcanzar unas condiciones anaerobias que provocan la descomposición causada por bacterias anaeróbicas que liberarán CH_4 , H_2S y NH_3 . En último término desaparece cualquier tipo de vida aeróbica. El proceso de eutrofización aumenta en verano. Esta categoría de impacto afectará a las áreas de salud humana, ambiente natural y ambiente modificado por el hombre. Las unidades de EP se miden en kg equivalentes de PO_4^{3-} (Heijungs et al. 1992).

6. Toxicidad

En muchos procesos industriales modernos se utilizan sustancias peligrosas o tóxicas para las personas y/o para los ecosistemas. La toxicidad de una sustancia dependerá de la propia sustancia, pero también de la vía de administración o exposición, la dosis, la manera como se administra, etc. Es muy difícil agrupar todos los posibles efectos tóxicos en un solo impacto. Generalmente, se distingue entre toxicidad para las personas (PTH) y toxicidad para los ecosistemas tanto acuáticos (FATP y MAEP) como terrestres (TEP), ya que las vías de exposición en uno y otro caso son muy diferentes. Esta categoría de impacto afecta a las áreas de salud humana, entorno natural y recursos naturales. Estas categorías son aquellas para las cuales el factor destino y especialmente el transporte a través de diferentes medios tiene más importancia. Un contaminante no permanece en el medio, compartimiento ambiental, (entiéndase aire, suelo, agua superficial, agua subterránea, mar, ...). en que es emitido sino que puede desplazarse y alcanzar otros compartimientos que serán a su vez contaminados. Una determinada sustancia puede incluso ser más dañina en un medio diferente al de su emisión. Las unidades de toxicidad para PTH, FATP, MAEP y TEP se expresan en kilogramos equivalentes de 1,4-diclorobenceno (CML. 2001).

7. Potencial de Oxidación Fotoquímica (POP)

Bajo la influencia de la radiación solar, los óxidos de nitrógeno (NO_x) reaccionan con los compuestos orgánicos volátiles (COVs) para producir ozono troposférico, este fenómeno tiene lugar principalmente durante los meses de verano. La presencia de monóxido de carbono (CO) puede igualmente contribuir a la formación de ozono. Estos oxidantes fotoquímicos pueden resultar perjudiciales para la salud humana, los ecosistemas y la agricultura. Afectando por tanto a las cuatro áreas de protección: salud humana, recursos naturales, entornos natural y modificado por el hombre. Las unidades de POP se miden en kg equivalentes de etileno (C₂H₄) (CML. 2001).

ANEXO II. Caracterización de los procesos foto-Fenton y FCH

Las siguientes tablas muestran para cada tratamiento y escenario, los resultados de caracterización, para cada sub-sistema. También al final de esta sección, se muestra la caracterización resultante para el análisis de sensibilidad realizado en el estudio.

Tabla A.3.1.1 Resultados de caracterización para el escenario FCH, datos correspondientes a la Figura 3.21

Categoría de impacto	Unidad	Total	TiO ₂	Electricidad	Transporte	Efluente Final
ADP	kg Sb eq	8,31E-05	5,48E-06	7,76E-05	1,67E-13	0
GWP	kg CO ₂ eq	1,15E-02	6,68E-04	1,08E-02	2,40E-11	0
ODP	kg CFC-11 eq	5,72E-10	1,26E-10	4,47E-10	3,78E-18	0
PTH	kg 1,4-DB eq	3,85E-03	2,21E-04	3,63E-03	5,16E-12	0
FATP	kg 1,4-DB eq	8,26E-04	1,34E-04	6,91E-04	1,57E-12	0
MAEP	kg 1,4-DB eq	7,42E+00	2,77E-01	7,14E+00	2,94E-09	0
TEP	kg 1,4-DB eq	2,06E-04	2,44E-06	2,04E-04	4,62E-14	0
POP	kg C ₂ H ₄	2,62E-06	2,32E-07	2,38E-06	4,65E-15	0
AP	kg SO ₂ eq	6,55E-05	5,50E-06	6,00E-05	1,31E-13	0
EP	kg PO ₄ eq	3,50E-06	5,73E-07	2,93E-06	2,78E-14	0

Tabla A.3.1.2 Resultados de caracterización para el escenario FCH + H₂O₂, datos correspondientes a la Figura 3.21.

Categoría de Impacto	Unidad	Total	H ₂ O ₂	TiO ₂	Electricidad	Transp.	Efluente Final
ADP	kg Sb eq	7,37E-05	6,59E-07	5,48E-06	6,76E-05	1,59E-08	0
GWP	kg CO ₂ eq	1,02E-02	8,00E-05	6,68E-04	9,38E-03	2,29E-06	7,45E-5
ODP	kg CFC-11 eq	5,22E-10	7,38E-12	1,26E-10	3,89E-10	3,60E-13	0
PHT	kg 1,4-DB eq	3,64E-03	2,61E-04	2,21E-04	3,16E-03	4,91E-07	0
FATP	kg 1,4-DB eq	7,54E-04	1,74E-05	1,34E-04	6,02E-04	1,49E-07	0
MAEP	kg 1,4-DB eq	6,53E+00	3,14E-02	2,77E-01	6,22E+00	2,80E-04	0
TEP	kg 1,4-DB eq	1,81E-04	5,55E-07	2,44E-06	1,78E-04	4,40E-09	0
POP	kg C ₂ H ₄	2,32E-06	1,21E-08	2,32E-07	2,07E-06	4,43E-10	0
AP	kg SO ₂ eq	5,80E-05	2,69E-07	5,50E-06	5,23E-05	1,25E-08	0
EP	kg PO ₄ eq	3,15E-06	2,56E-08	5,73E-07	2,55E-06	2,65E-09	0

Tabla A.3.1.3 Resultados de caracterización para el escenario FF, datos correspondientes a la Figura 3.21.

Categoría de impacto	Unidad	Total	FeSO ₄	H ₂ O ₂	Electricidad	Transp.	Efluente Final
ADP	kg Sb eq	1,28E-05	1,33E-11	6,59E-07	1,21E-05	1,59E-08	0
GWP	kg CO ₂ eq	1,83E-03	1,88E-09	8,00E-05	1,68E-03	2,29E-06	7,45E-5
ODP	kg CFC-11 eq	7,73E-11	8,64E-17	7,38E-12	6,95E-11	3,60E-13	0
PTH	kg 1,4-DB eq	8,27E-04	2,26E-09	2,61E-04	5,65E-04	4,91E-07	0
FATP	kg 1,4-DB eq	1,25E-04	4,57E-10	1,74E-05	1,08E-04	1,49E-07	0
MAEP	kg 1,4-DB eq	1,14E+00	1,48E-06	3,14E-02	1,11E+00	2,80E-04	0
TEP	kg 1,4-DB eq	3,23E-05	1,29E-11	5,55E-07	3,18E-05	4,40E-09	0
POP	kg C ₂ H ₄	3,84E-07	4,60E-13	1,21E-08	3,71E-07	4,43E-10	0
AP	kg SO ₂ eq	9,63E-06	1,06E-11	2,69E-07	9,35E-06	1,25E-08	0
EP	kg PO ₄ eq	4,84E-07	6,78E-13	2,56E-08	4,56E-07	2,65E-09	0

Tabla A.3.1.4 Resultados de caracterización en la comparación ambiental de los tres escenarios, datos correspondientes a la Figura 3.22

Categoría de impacto	Unidad	FCH	FCH + H ₂ O ₂	FF
ADP	kg Sb eq	8,31E-05	7,37E-05	1,28E-05
GWP	kg CO ₂ eq	1,15E-02	1,02E-02	1,83E-03
ODP	kg CFC-11 eq	5,72E-10	5,22E-10	7,73E-11
PTH	kg 1,4-DB eq	3,85E-03	3,64E-03	8,27E-04
FATP	kg 1,4-DB eq	8,26E-04	7,54E-04	1,25E-04
MAEP	kg 1,4-DB eq	7,42E+00	6,53E+00	1,14E+00
TEP	kg 1,4-DB eq	2,06E-04	1,81E-04	3,23E-05
POP	kg C ₂ H ₄	2,62E-06	2,32E-06	3,84E-07
AP	kg SO ₂ eq	6,55E-05	5,80E-05	9,63E-06
EP	kg PO ₄ eq	3,50E-06	3,15E-06	4,84E-07

Tabla A.3.1.5 Resultados de caracterización del análisis de sensibilidad para el escenario FCH, datos correspondientes a la Figura 3.23

Categoría de impacto	Unidad	Total	TiO ₂	Electricidad	Transp.	Efluente Final
ADP	kg Sb eq	5,94E-06	5,48E-06	4,60E-07	1,67E-13	0
GWP	kg CO ₂ eq	8,06E-04	6,68E-04	6,38E-05	2,40E-11	7,46E-5
ODP	kg CFC-11 eq	1,28E-10	1,26E-10	2,64E-12	3,78E-18	0
PTH	kg 1,4-DB eq	2,43E-04	2,21E-04	2,15E-05	5,16E-12	0
FATP	kg 1,4-DB eq	1,38E-04	1,34E-04	4,09E-06	1,57E-12	0
MAEP	kg 1,4-DB eq	3,19E-01	2,77E-01	4,23E-02	2,94E-09	0
TEP	kg 1,4-DB eq	3,65E-06	2,44E-06	1,21E-06	4,62E-14	0
POP	kg C ₂ H ₄	2,46E-07	2,32E-07	1,41E-08	4,65E-15	0
AP	kg SO ₂ eq	5,85E-06	5,50E-06	3,55E-07	1,31E-13	0
EP	kg PO ₄ eq	5,91E-07	5,73E-07	1,73E-08	2,78E-14	0

Tabla A.3.1.6 Resultados de caracterización del análisis de sensibilidad para el escenario FCH + H₂O₂, datos correspondientes a la Figura 3.23

Categoría de impacto	Unidad	Total	TiO ₂	H ₂ O ₂	Transp.	Electric.	Efluente Final
ADP	kg Sb eq	6,59E-06	5,48E-06	6,59E-07	4,45E-07	4,29E-07	0
GWP	kg CO ₂ eq	8,84E-04	6,68E-04	8,00E-05	6,18E-05	5,95E-05	7,45E-5
ODP	kg CFC-11eq	1,36E-10	1,26E-10	7,38E-12	2,83E-12	2,47E-12	0
PTH	kg 1,4-DB eq	5,03E-04	2,21E-04	2,61E-04	2,05E-05	2,00E-05	0
FATP	kg 1,4-DB eq	1,56E-04	1,34E-04	1,74E-05	3,97E-06	3,82E-06	0
MAEP	kg 1,4-DB eq	3,48E-01	2,77E-01	3,14E-02	3,97E-02	3,94E-02	0
TEP	kg 1,4-DB eq	4,13E-06	2,44E-06	5,55E-07	1,13E-06	1,13E-06	0
POP	kg C ₂ H ₄	2,58E-07	2,32E-07	1,21E-08	1,36E-08	1,32E-08	0
AP	kg SO ₂ eq	6,11E-06	5,50E-06	2,69E-07	3,45E-07	3,32E-07	0
EP	kg PO ₄ eq	6,18E-07	5,73E-07	2,56E-08	1,89E-08	1,62E-08	0

Tabla A.3.1.7 Resultados de caracterización del análisis de sensibilidad para el escenario FF, datos correspondientes a la Figura 3.23.

Categoría de impacto	Unidad	Total	FeSO ₄	H ₂ O ₂	Transp.	Electric.	Efluente Final
ADP	kg Sb eq	3,91E-06	1,33E-11	2,31E-07	2,79E-09	3,68E-06	0
GWP	kg CO ₂ eq	6,13E-04	1,88E-09	2,80E-05	4,00E-07	5,11E-04	7,43E-5
ODP	kg CFC-11 eq	2,38E-11	8,64E-17	2,59E-12	6,30E-14	2,12E-11	0
PTH	kg 1,4-DB eq	2,64E-04	2,26E-09	9,14E-05	8,59E-08	1,72E-04	0
FATP	kg 1,4-DB eq	3,89E-05	4,57E-10	6,08E-06	2,61E-08	3,28E-05	0
MAEP	kg 1,4-DB eq	3,50E-01	1,48E-06	1,10E-02	4,90E-05	3,39E-01	0
TEP	kg 1,4-DB eq	9,87E-06	1,29E-11	1,94E-07	7,71E-10	9,67E-06	0
POP	kg C ₂ H ₄	1,17E-07	4,60E-13	4,23E-09	7,76E-11	1,13E-07	0
AP	kg SO ₂ eq	2,94E-06	1,06E-11	9,43E-08	2,18E-09	2,85E-06	0
EP	kg PO ₄ eq	1,48E-07	6,78E-13	8,95E-09	4,63E-10	1,39E-07	0

Tabla A.3.1.8 Resultados de caracterización en la comparación ambiental de todos los escenarios analizados para el análisis de sensibilidad, datos correspondientes a la Figura 3.24.

Categoría de impacto	Unidad	FCH + H ₂ O ₂	FCH	FF
ADP	kg Sb eq	6,59E-06	5,94E-06	3,91E-06
GWP	kg CO ₂ eq	8,84E-04	8,06E-04	6,13E-04
ODP	kg CFC-11 eq	1,36E-10	1,28E-10	2,38E-11
PTH	kg 1,4-DB eq	5,03E-04	2,43E-04	2,64E-04
FATP	kg 1,4-DB eq	1,56E-04	1,38E-04	3,89E-05
MAEP	kg 1,4-DB eq	3,48E-01	3,19E-01	3,50E-01
TEP	kg 1,4-DB eq	4,13E-06	3,65E-06	9,87E-06
POP	kg C ₂ H ₄	2,58E-07	2,46E-07	1,17E-07
AP	kg SO ₂ eq	6,11E-06	5,85E-06	2,94E-06
EP	kg PO ₄ eq	6,18E-07	5,91E-07	1,48E-07

Tabla A.3.1.9 Resultados de caracterización del análisis de sensibilidad en la comparación de todos los escenarios, datos correspondientes a la Figura 3.25.

Categoría de impacto	Unidad	FCH	FCH + H ₂ O ₂	FCH + H ₂ O ₂ *	FCH*	FF	FF*
ADP	kg Sb eq	8,31E-05	7,37E-05	6,59E-06	5,94E-06	1,28E-05	3,91E-06
GWP	kg CO ₂ eq	1,15E-02	1,02E-02	8,84E-04	8,06E-04	1,83E-03	6,13E-04
ODP	kg CFC-11 eq	5,72E-10	5,22E-10	1,36E-10	1,28E-10	7,73E-11	2,38E-11
PTH	kg 1,4-DB eq	3,85E-03	3,64E-03	5,03E-04	2,43E-04	8,27E-04	2,64E-04
FATP	kg 1,4-DB eq	8,26E-04	7,54E-04	1,56E-04	1,38E-04	1,25E-04	3,89E-05
MAEP	kg 1,4-DB eq	7,42E+00	6,53E+00	3,48E-01	3,19E-01	1,14E+00	3,50E-01
TEP	kg 1,4-DB eq	2,06E-04	1,81E-04	4,13E-06	3,65E-06	3,23E-05	9,87E-06
POP	kg C ₂ H ₄	2,62E-06	2,32E-06	2,58E-07	2,46E-07	3,84E-07	1,17E-07
AP	kg SO ₂ eq	6,55E-05	5,80E-05	6,11E-06	5,85E-06	9,63E-06	2,94E-06
EP	kg PO ₄ eq	3,50E-06	3,15E-06	6,18E-07	5,91E-07	4,84E-07	1,48E-07

Tabla A.3.1.10 Resultados de caracterización del análisis de sensibilidad para el escenario FF, datos correspondientes a la Figura 3.26.

Categoría de impacto	Unidad	Total	FeSO ₄	H ₂ O ₂	Transp.	Electric.	Efluente final
ADP	kg Sb eq	7,06E-07	1,33E-11	6,59E-07	1,59E-08	3,06E-08	0
GWP	kg CO ₂ eq	1,61E-04	1,88E-09	8,00E-05	2,29E-06	4,24E-06	7,43E-5
ODP	kg CFC-11 eq	7,92E-12	8,64E-17	7,38E-12	3,60E-13	1,76E-13	0
PHT	kg 1,4-DB eq	2,63E-04	2,26E-09	2,61E-04	4,91E-07	1,43E-06	0
FATP	kg 1,4-DB eq	1,78E-05	4,57E-10	1,74E-05	1,49E-07	2,72E-07	0
MAEP	kg 1,4-DB eq	3,45E-02	1,48E-06	3,14E-02	2,80E-04	2,81E-03	0
TEP	kg 1,4-DB eq	6,40E-07	1,29E-11	5,55E-07	4,40E-09	8,04E-08	0
POP	kg C ₂ H ₄	1,35E-08	4,60E-13	1,21E-08	4,43E-10	9,39E-10	0
AP	kg SO ₂ eq	3,05E-07	1,06E-11	2,69E-07	1,25E-08	2,37E-08	0
EP	kg PO ₄ eq	2,94E-08	6,78E-13	2,56E-08	2,65E-09	1,15E-09	0

Tabla A.3.1.11 Resultados de caracterización del análisis de sensibilidad para el escenario FCH + H₂O₂, datos correspondientes a la Figura 3.26.

Categoría de impacto	Unidad	Total	TiO ₂	H ₂ O ₂	Transp.	Electric.	Efluente Final
ADP	kg Sb eq	7,83E-05	5,48E-06	2,31E-07	2,79E-09	7,26E-05	0
GWP	kg CO ₂ eq	1,08E-02	6,68E-04	2,80E-05	4,00E-07	1,01E-02	7,45E-5
ODP	kg CFC-11 eq	5,46E-10	1,26E-10	2,59E-12	6,30E-14	4,18E-10	0
PHT	kg 1,4-DB eq	3,71E-03	2,21E-04	9,14E-05	8,59E-08	3,40E-03	0
FATP	kg 1,4-DB eq	7,87E-04	1,34E-04	6,08E-06	2,61E-08	6,47E-04	0
MAEP	kg 1,4-DB eq	6,97E+00	2,77E-01	1,10E-02	4,90E-05	6,68E+00	0
TEP	kg 1,4-DB eq	1,93E-04	2,44E-06	1,94E-07	7,71E-10	1,91E-04	0
POP	kg C ₂ H ₄	2,47E-06	2,32E-07	4,23E-09	7,76E-11	2,23E-06	0
AP	kg SO ₂ eq	6,17E-05	5,50E-06	9,43E-08	2,18E-09	5,61E-05	0
EP	kg PO ₄ eq	3,32E-06	5,73E-07	8,95E-09	4,63E-10	2,74E-06	0

Tabla A.3.1.12 Resultados de caracterización del análisis de sensibilidad en la comparación de los escenarios FCH + H₂O₂, datos correspondientes a la Figura 3.27.

Categoría de impacto	Unidad	FCH + H₂O₂	FCH + H₂O₂ *	FF	FF +
ADP	kg Sb eq	7,37E-05	7,83E-05	6,62E-07	7,06E-07
GWP	kg CO ₂ eq	1,02E-02	1,08E-02	1,62E-04	1,61E-04
ODP	kg CFC-11 eq	5,22E-10	5,46E-10	5,11E-12	7,92E-12
PTH	kg 1,4-DB eq	3,64E-03	3,71E-03	1,12E-04	2,63E-04
FATP	kg 1,4-DB eq	7,54E-04	7,87E-04	9,93E-06	1,78E-05
MAEP	kg 1,4-DB eq	6,53E+00	6,97E+00	5,05E-02	3,45E-02
TEP	kg 1,4-DB eq	1,81E-04	1,93E-04	1,32E-06	6,40E-07
POP	kg C ₂ H ₄	2,32E-06	2,47E-06	1,75E-08	1,35E-08
AP	kg SO ₂ eq	5,80E-05	6,17E-05	4,28E-07	3,05E-07
EP	kg PO ₄ eq	3,15E-06	3,32E-06	2,56E-08	2,94E-08

Tabla A.3.1.13 Resultados de caracterización del análisis de sensibilidad en la comparación de los escenarios FF, datos correspondientes a la Figura 3.28.

Categoría de impacto	Unidad	FF	FF⁺
ADP	kg Sb eq	6,62E-07	7,06E-07
GWP	kg CO ₂ eq	1,62E-04	1,61E-04
ODP	kg CFC-11 eq	5,11E-12	7,92E-12
PTH	kg 1,4-DB eq	1,12E-04	2,63E-04
FATP	kg 1,4-DB eq	9,93E-06	1,78E-05
MAEP	kg 1,4-DB eq	5,05E-02	3,45E-02
TEP	kg 1,4-DB eq	1,32E-06	6,40E-07
POP	kg C ₂ H ₄	1,75E-08	1,35E-08
AP	kg SO ₂ eq	4,28E-07	3,05E-07
EP	kg PO ₄ eq	2,56E-08	2,94E-08

ANEXO III. Reactivos químicos incluidos en la fase de inventario del apartado 3.2.

Cal (Ca(OH)₂)

La cal (como hidróxido de calcio) es uno de los insumos más importantes en el proceso metalúrgico para la producción de metales básicos. Se utiliza como agente regulador de pH en la operación de plantas de concentración de minerales de cobre, plomo, zinc, en lixiviación de oro y plata, en neutralización de efluentes ácidos, y en el acondicionamiento y estabilización de fangos (Habersatter 1996).

Acrilonitrilo

El acrilonitrilo es un polímero granulado. Se produce del amoníaco y del propileno. Típicamente se utiliza como fibra de acrílico, para la producción de Nylon y copolímeros como el ABS y SAN (Habersatter 1996).

Diesel B250

El diesel es un combustible hidrocarburo, derivado de la destilación atmosférica del petróleo crudo. Se consume principalmente en máquinas de combustión interna de alto aprovechamiento de energía, con elevado rendimiento y eficiencia mecánica.

En SIMAPRO 7.0 la cantidad de diesel utilizado se mide en MJ, por lo tanto se considera la capacidad calorífica del diesel B250, es decir la energía termal a partir de 1 kilogramo de diesel. Incluye los datos detallados de la emisión para la producción del calor del diesel en Europa, incluyendo la producción y el transporte de las fuentes de energía primaria, excepto la infraestructura de los sistemas de energía (Habersatter 1996).

ANEXO IV. Caracterización de los procesos foto-Fenton y foto-Fenton combinado con depuración biológica

Tabla A.3.2.1 Resultados de caracterización para el escenario 1, datos correspondientes a la Figura 3.32.

Categoría de Impacto	Unidad	H ₂ O ₂	FeSO ₄	Electricidad	Transporte	Mineraliz. colorante	Total
ADP	kg Sb eq	4,5 E-07	5,6 E-08	1,0 E-06	1,1 E-07	0	5,7 E-06
GWP	kg CO ₂ eq	5,4 E-04	7,9 E-06	1,4 E-04	1,5 E-05	1,3 E-04	8,4 E-04
ODP	kg CFC-11 eq	5,0 E-11	3,6 E-13	6,0 E-12	2,4 E-12	0	5,9 E-11
PTH	kg 1,4-DB eq	1,8 E-03	9,5 E-06	4,9 E-05	3,3 E-06	0	1,80 E-03
FATP	kg 1,4-DB eq	1,2 E-04	1,9 E-06	9,3 E-06	1,0 E-06	0	1,3 E-04
MAEP	kg 1,4-DB eq	2,1 E-01	6,2 E-03	9,6 E-06	1,9 E-03	0	3,20 E-02
TEP	kg 1,4-DB eq	3,8 E-06	5,4 E-08	2,7 E-06	3,0 E-08	0	6,6 E-06
POP	kg C ₂ H ₄	8,2 E-08	1,9 E-09	3,2 E-08	3,0 E-09	0	1,2 E-07
AP	kg SO ₂ eq	1,8 E-06	4,4 E-08	8,0 E-07	8,4 E-08	0	2,8 E-06
EP	kg PO ₄ eq	1,7 E-07	2,8 E-09	3,9 E-08	1,8 E-08	1,8 E-06	2,1 E-06

Tabla A.3.2.2 Resultados de caracterización para el escenario 2, datos correspondientes a la Figura 3.32.

Categoría de Impacto	Unidad	H ₂ O ₂	FeSO ₄	Electric.	Transp.	Trat. Biológico	Mineraliz. colorante	Total
ADP	kg Sb eq	2,23E-06	5,58E-08	7,01E-07	5,38E-08	1,41E-07	0	3,26E-06
GWP	kg CO ₂ eq	2,70E-04	7,87E-06	9,72E-05	7,72E-06	8,55E-05	6,57E-5	5,46E-04
ODP	kg CFC-11 eq	2,49E-11	3,62E-13	4,03E-12	1,22E-12	2,98E-12	0	3,40E-11
PTH	kg 1,4-DB eq	8,82E-04	9,49E-06	3,28E-05	1,66E-06	5,21E-06	0	9,35E-04
FATP	kg 1,4-DB eq	5,87E-05	1,92E-06	6,24E-06	5,04E-07	1,05E-06	0	6,92E-05
MAEP	kg 1,4-DB eq	1,06E-01	6,19E-03	6,44E-02	9,45E-04	8,05E-03	0	1,93E-01
TEP	kg 1,4-DB eq	1,88E-06	5,42E-08	1,84E-06	1,49E-08	2,19E-07	0	4,22E-06
POP	kg C ₂ H ₄	4,08E-08	1,93E-09	2,15E-08	1,50E-09	1,62E-08	0	8,44E-08
AP	kg SO ₂ eq	9,10E-07	4,44E-08	5,42E-07	4,21E-08	1,44E-07	0	1,75E-06
EP	kg PO ₄ eq	8,64E-08	2,84E-09	2,64E-08	8,93E-09	2,45E-07	1,80E-06	2,17E-06

Tabla A.3.2.3 Resultados de caracterización para el escenario 3, datos correspondientes a la Figura 3.32.

Categoría de Impacto	Unidad	H₂O₂	FeSO₄	Electric.	Transp.	Trat. Biológico	Mineraliz. colorante	Total
ADP	kg Sb eq	2,23E-06	3,22E-09	1,57E-06	5,38E-08	1,71E-07	0	4,03E-06
GWP	kg CO ₂ eq	2,70E-04	4,54E-07	2,18E-04	7,72E-06	9,15E-05	5,82E-5	6,46E-04
ODP	kg CFC-11 eq	2,49E-11	2,09E-14	9,04E-12	1,22E-12	3,12E-12	0	3,84E-11
PTH	kg 1,4-DB eq	8,82E-04	5,48E-07	7,35E-05	1,66E-06	5,48E-06	0	9,63E-04
FATP	kg 1,4-DB eq	5,87E-05	1,11E-07	1,40E-05	5,04E-07	1,11E-06	0	7,44E-05
MAEP	kg 1,4-DB eq	1,06E-01	3,57E-04	1,45E-01	9,45E-04	8,46E-03	0	2,60E-01
TEP	kg 1,4-DB eq	1,88E-06	3,13E-09	4,13E-06	1,49E-08	2,33E-07	0	6,26E-06
POP	kg C ₂ H ₄	4,08E-08	1,11E-10	4,83E-08	1,50E-09	1,75E-08	0	1,08E-07
AP	kg SO ₂ eq	9,10E-07	2,56E-09	1,22E-06	4,21E-08	1,62E-07	0	2,33E-06
EP	kg PO ₄ eq	8,64E-08	1,64E-10	5,93E-08	8,93E-09	2,58E-07	1,89E-06	2,30E-06

Tabla A.3.2.4 Resultados de caracterización en la comparación ambiental de los tres escenarios, datos correspondientes a la Figura 3.33.

Categoría de Impacto	Unidad	Escenario 1	Escenario 2	Escenario 3
ADP	kg Sb eq	5,66E-06	3,26E-06	4,03E-06
GWP	kg CO ₂ eq	8,42E-04	5,46E-04	6,46E-04
ODP	kg CFC-11 eq	5,87E-11	3,40E-11	3,84E-11
PTH	kg 1,4-DB eq	1,83E-03	9,35E-04	9,63E-04
FATP	kg 1,4-DB eq	1,30E-04	6,92E-05	7,44E-05
MAEP	kg 1,4-DB eq	3,16E-01	1,93E-01	2,60E-01
TEP	kg 1,4-DB eq	6,57E-06	4,22E-06	6,26E-06
POP	kg C ₂ H ₄	1,18E-07	8,44E-08	1,08E-07
AP	kg SO ₂ eq	2,75E-06	1,75E-06	2,33E-06
EP	kg PO ₄ eq	2,30E-06	2,05E-06	2,17E-06

