

# ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA (ICAI) MASTER EN INGENIERÍA INDUSTRIAL

## Dióxido de cloro puro y estable:

Estudio de las características fisicoquímicas y análisis de viabilidad técnico-económico de sus aplicaciones industriales.

Autor: David Muñoz Gordo

Director: Carlos Morales Polo

# AUTORIZACIÓN PARA LA DIGITALIZACIÓN, DEPÓSITO Y DIVULGACIÓN EN RED DE PROYECTOS FIN DE GRADO, FIN DE MÁSTER, TESINAS O MEMORIAS DE BACHILLERATO

#### 1º. Declaración de la autoría y acreditación de la misma.

#### El autor D. DAVID MUÑOZ GORDO

DECLARA ser el titular de los derechos de propiedad intelectual de la obra: Dióxido de cloro puro y estable: Estudio de las características fisicoquímicas y análisis de viabilidad técnico-económico de sus aplicaciones industriales, que ésta es una obra original, y que ostenta la condición de autor en el sentido que otorga la Ley de Propiedad Intelectual.

#### 2º. Objeto y fines de la cesión.

Con el fin de dar la máxima difusión a la obra citada a través del Repositorio institucional de la Universidad, el autor **CEDE** a la Universidad Pontificia Comillas, de forma gratuita y no exclusiva, por el máximo plazo legal y con ámbito universal, los derechos de digitalización, de archivo, de reproducción, de distribución y de comunicación pública, incluido el derecho de puesta a disposición electrónica, tal y como se describen en la Ley de Propiedad Intelectual. El derecho de transformación se cede a los únicos efectos de lo dispuesto en la letra a) del apartado siguiente.

#### 3º. Condiciones de la cesión y acceso

Sin perjuicio de la titularidad de la obra, que sigue correspondiendo a su autor, la cesión de derechos contemplada en esta licencia habilita para:

- a) Transformarla con el fin de adaptarla a cualquier tecnología que permita incorporarla a internet y hacerla accesible; incorporar metadatos para realizar el registro de la obra e incorporar "marcas de agua" o cualquier otro sistema de seguridad o de protección.
- b) Reproducirla en un soporte digital para su incorporación a una base de datos electrónica, incluyendo el derecho de reproducir y almacenar la obra en servidores, a los efectos de garantizar su seguridad, conservación y preservar el formato.
- c) Comunicarla, por defecto, a través de un archivo institucional abierto, accesible de modo libre y gratuito a través de internet.
- d) Cualquier otra forma de acceso (restringido, embargado, cerrado) deberá solicitarse expresamente y obedecer a causas justificadas.
- e) Asignar por defecto a estos trabajos una licencia Creative Commons.
- f) Asignar por defecto a estos trabajos un HANDLE (URL persistente).

#### 4°. Derechos del autor.

El autor, en tanto que titular de una obra tiene derecho a:

- a) Que la Universidad identifique claramente su nombre como autor de la misma
- b) Comunicar y dar publicidad a la obra en la versión que ceda y en otras posteriores a través de cualquier medio.
- c) Solicitar la retirada de la obra del repositorio por causa justificada.
- d) Recibir notificación fehaciente de cualquier reclamación que puedan formular terceras personas en relación con la obra y, en particular, de reclamaciones relativas a los derechos de propiedad intelectual sobre ella.

#### 5°. Deberes del autor.

El autor se compromete a:

- a) Garantizar que el compromiso que adquiere mediante el presente escrito no infringe ningún derecho de terceros, ya sean de propiedad industrial, intelectual o cualquier otro.
- b) Garantizar que el contenido de las obras no atenta contra los derechos al honor, a la intimidad y a la imagen de terceros.
- c) Asumir toda reclamación o responsabilidad, incluyendo las indemnizaciones por daños, que pudieran ejercitarse contra la Universidad por terceros que vieran infringidos sus derechos e intereses a causa de la cesión.
- d) Asumir la responsabilidad en el caso de que las instituciones fueran condenadas por infracción

de derechos derivada de las obras objeto de la cesión.

#### 6°. Fines y funcionamiento del Repositorio Institucional.

La obra se pondrá a disposición de los usuarios para que hagan de ella un uso justo y respetuoso con los derechos del autor, según lo permitido por la legislación aplicable, y con fines de estudio, investigación, o cualquier otro fin lícito. Con dicha finalidad, la Universidad asume los siguientes deberes y se reserva las siguientes facultades:

- La Universidad informará a los usuarios del archivo sobre los usos permitidos, y no garantiza ni asume responsabilidad alguna por otras formas en que los usuarios hagan un uso posterior de las obras no conforme con la legislación vigente. El uso posterior, más allá de la copia privada, requerirá que se cite la fuente y se reconozca la autoría, que no se obtenga beneficio comercial, y que no se realicen obras derivadas.
- La Universidad no revisará el contenido de las obras, que en todo caso permanecerá bajo la responsabilidad exclusive del autor y no estará obligada a ejercitar acciones legales en nombre del autor en el supuesto de infracciones a derechos de propiedad intelectual derivados del depósito y archivo de las obras. El autor renuncia a cualquier reclamación frente a la Universidad por las formas no ajustadas a la legislación vigente en que los usuarios hagan uso de las obras.
- La Universidad adoptará las medidas necesarias para la preservación de la obra en un futuro.
- La Universidad se reserva la facultad de retirar la obra, previa notificación al autor, en supuestos suficientemente justificados, o en caso de reclamaciones de terceros.

Madrid, a 10 de Julio de 2017

#### **ACEPTA**

Fdo. Davig

Motivos para solicitar el acceso restringido, cerrado o embargado del trabajo en el Repositorio Institucional:

Declaro, bajo mi responsabilidad, que el Proyecto presentado con el título *Dióxido de cloro puro y estable: Estudio de las características fisicoquímicas y análisis de viabilidad técnico-económico de sus aplicaciones industriales* en la ETS de Ingeniería - ICAI de la Universidad Pontificia Comillas en el

curso académico 2º MASTER es de mi autoría, original e inédito y

no ha sido presentado con anterioridad a otros efectos. El Proyecto no es plagio de otro, ni total ni parcialmente y la información que ha sido tomada

de otros documentos está debidamente referenciada.

Fdo.: David Muñoz Gordo Fecha: 11 / 07 / 2017

Autorizada la entrega del proyecto

EL DIRECTOR DEL PROYECTO

Fdo.: Carlos Morales Polo Fecha: 11 / 07 / 2017



# ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA (ICAI) MASTER EN INGENIERÍA INDUSTRIAL

## Dióxido de cloro puro y estable:

Estudio de las características fisicoquímicas y análisis de viabilidad técnico-económico de sus aplicaciones industriales.

Autor: David Muñoz Gordo

Director: Carlos Morales Polo

DIÓXIDO DE CLORO PURO Y ESTABLE: ESTUDIO DE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS Y ANÁLISIS DE VIABILIDAD TÉCNICO-ECONÓMICO DE SUS APLICACIONES INDUSTRIALES.

Autor: Muñoz Gordo, David

Director: Morales Polo, Carlos

Entidad colaboradora: Servicios Técnicos de Canarias - STC

ICAI – Universidad Pontificia Comillas

#### RESUMEN DEL PROYECTO

El proyecto realizado se enmarca en el campo de la desinfección. La inserción de nuevas tecnologías, como la basada en dióxido de cloro puro y estable, en un contexto industrial y medio ambiental cada vez más exigente y competitivo, promueve el desarrollo de nuevas aplicaciones industriales, junto con proyectos de investigación asociados, entre los cuales se enmarca el realizado.

Entre los **objetivos** que se pueden destacar de la realización de este proyecto destacan los que se exponen a continuación:

- Familiarización con las nuevas tecnologías de desinfección basadas en dióxido de cloro puro y estable, logrando analizar las diferencias con las tecnologías tradicionales basadas en un producto no puro ni estable.
- Generación de dióxido de cloro puro y estable. Estudio y calibración metrológica de equipos del laboratorio de ICAI para la medida de su concentración y residual.
- Caracterización orgánica e inorgánica del dióxido de cloro puro y estable mediante protocolos y ensayos de desinfección realizados en el laboratorio de química de ICAI.
- Establecer el comportamiento del dióxido de cloro en pruebas de desinfección, hallando el poder de desinfección y su comparativa con otros desinfectantes.
- Estudio de las aplicaciones industriales del dióxido de cloro, particularizando en un análisis de viabilidad técnico-económico de la aplicación del dióxido de cloro en una planta desaladora por ósmosis.

En lo que precede, se desarrolla una síntesis de las tareas desarrolladas en cada capítulo que conforma el proyecto realizado, acompañadas de los resultados que de ellas derivan y su implicación en la consecución de dichos objetivos expuestos.

#### 1. Introducción - estado del arte: el desarrollo de la tecnología

Aunque el dióxido de cloro (ClO<sub>2</sub>) fue inventado hace más de 200 años (Davy, 1814), las técnicas tradicionales de generación y aplicación que le han acompañado desde su concepción, no han permitido una extensa y reconocida expansión en el mundo industrial.

Debido al pobre conocimiento encontrado en diversos centros académicos e industriales sobre la tecnología del dióxido de cloro, en ocasiones confundida con otros productos del campo de la desinfección, se opta por realizar, a través de este proyecto, un análisis completo de la tecnología del dióxido de cloro, contrastando las características científicas con los resultados obtenidos en los ensayos realizados en el laboratorio químico y en la industria.

Aunque el dióxido de cloro es considerado el mejor desinfectante de entre los conocidos hasta el momento (EPA, 1999), tan solo se pueden encontrar referencias de aplicaciones tradicionales en la industria del papel (actuando como blanqueante) y en el tratamiento de aguas potables, exponiéndose en ocasiones diversos inconvenientes en los resultados de dichas aplicaciones (Gall, 2001).

Hasta hace menos de 20 años, debido al riesgo de explosión en la generación tradicional del ClO2, todas las tecnologías que acompañaban al dióxido de cloro se caracterizaban por la generación de un producto que carecía de pureza y estabilidad, presentando subproductos derivados de la desinfección que limitan y crean inconvenientes en las aplicaciones industriales. Por esta razón, se ha llegado a identificar al dióxido de cloro con la creación de dichos problemas, cuando en realidad la ciencia química deja claro la bondad del dióxido de cloro.

Con la invención de una solución acuosa de ClO<sub>2</sub> puro y estable, se eliminan todos los inconvenientes encontrados en las tecnologías tradicionales (STC, 2016).

Al disponer de esta tecnología basada en dióxido de cloro puro y estable, se pretende con este proyecto corroborar las ventajas del producto y comprender el amplio campo de aplicaciones posible que se abre ante esta tecnología.

#### 2. ClO2 puro y estable – Ensayos en laboratorio químico

El estudio físico-químico del dióxido de cloro realizado en el laboratorio de química de la Universidad Pontificia Comillas ICAI, permite corroborar las propiedades que la ciencia expone, realizando una caracterización orgánica e inorgánica del comportamiento del ClO<sub>2</sub> en el proceso de desinfección.

Debido a la falta de experiencia previa del laboratorio en ensayos con ClO<sub>2</sub>, en primer lugar, es necesario realizar una calibración metrológica de los equipos disponibles para la medición de concentración y residual del producto. La realización de este proceso de calibración es fundamental para dar trazabilidad a los resultados que se deriven de los ensayos realizados posteriormente.

Los protocolos realizados han permitido la correcta calibración del equipo espectrofotométrico Merck Nova 60, el equipo de absorbancia Agilent Cary 60 UV y el equipo amperimétrico Palintest, obteniendo el rango de error o incertidumbre asociado a la medición de cada ensayo.



Figura 1: Rango de muestras para recta de calibrado equipo de absorbancia.

Los resultados extraídos de los ensayos de desinfección orgánica realizados corroboran que el dióxido de cloro posee un potencial de desinfección de entre 5 a 10 veces mayor que los productos basados en cloro (7.5 veces mayor según la media de los ensayos realizados).

Sin embargo, no solo se analiza un mayor potencial de desinfección. La utilización de dióxido de cloro puro y estable conlleva a la ausencia de subproductos de la desinfección durante el proceso, marcando la diferencia con las técnicas tradicionales descritas donde la impureza del ClO2 ocasiona problemas en el proceso.

Como se expone en la figura 2, el comportamiento del ClO2 puro y estable durante la desinfección supone un cambio de paradigma en este sector, no presentando la curva clásica del cloro, originada por la formación de subproductos durante el proceso. De esta manera, utilizando ClO2 puro y estable, se puede asegurar una completa desinfección siempre que exista un mínimo de residual de dióxido de cloro en el proceso.

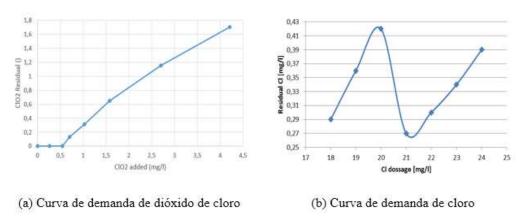


Figura 2: Comparativa curva demanda de dióxido de cloro y demanda de cloro.

Por último, los ensayos inorgánicos realizados permiten analizar el comportamiento inorgánico del dióxido de cloro. Como parámetros más influyentes en aplicaciones industriales, se ha comprobado que el ClO2 mantiene una eficacia del 100% entre valores 6-10 de pH, mientras que otros desinfectantes tienen baja eficacia en altos valores de pH.

A través de los ensayos con permanganato potásico, se ha estudiado el proceso de oxidación que produce el ClO2 en el manganeso. Se han realizado ensayos en los que 1.2 mg/L de  $ClO_2$  eran necesarios para eliminar 1.0 mg/L de hierro, y 2.5 mg/L de  $ClO_2$  eran necesarios para eliminar 1.0 mg/L de manganeso.

#### 3. Planta desaladora - Estudio técnico-económico

Para completar el estudio de la tecnología, se realiza un análisis de viabilidad técnicoeconómico de la dosificación del ClO2 en la planta desaladora por ósmosis Emalsa, emplazada en la isla de Las Palmas de Gran Canaria.

Se ha optado por este sector industrial, ya que ha sido precisamente el que peores resultados ha tenido en ensayos previos con técnicas tradicionales de ClO2. Las membranas de ósmosis se oxidan irreversiblemente con el mínimo contacto del cloro, y debido a las impurezas del ClO2 tradicional, han ocasionado grandes desastres en aplicaciones previas en dichas plantas.

Con la realización de este estudio, junto con los ensayos realizados, se corrobora la pureza de la nueva tecnología de ClO<sub>2</sub>, al poder utilizarse sin ningún inconveniente en el proceso. Los puntos de aplicación y medidas de residual estudiadas se exponen en el siguiente esquema:

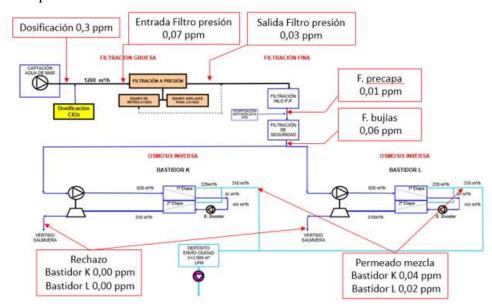


Figura 3: Planta desaladora: puntos de aplicación de ClO2 y medidas de residual durante el proceso.

Sin embargo, los resultados que se derivan del estudio de viabilidad realizado reflejan que, junto con las grandes mejoras que el ClO2 origina en la planta (especial mención a la eliminación del biofilm y biofouling de la instalación), se analizan algunas dificultades en la dosificación en continuo para poder cuantificar con precisión todas esas mejoras en esta etapa inicial de viabilidad de la aplicación, impidiendo visualizar un análisis de viabilidad económico completo.

Indudablemente, esta tecnología de ClO2 puro y estable está aún en proceso de expansión, por lo que la estrategia debe basarse en una inserción progresiva en los distintos sectores, con tratamientos optimizados como la dosificación por choques expuesta, siendo la colaboración y confianza mutua entre clientes y suministradores las bases de la estrategia comercial, con el objetivo de obtener experiencia y datos con los que corroborar y cuantificar a priori las mejoras que la tecnología ofrece.

#### 4. Líneas futuras y en desarrollo

Por último, debido al amplio contexto en el que se inserta el proyecto, se exponen las múltiples vías de investigación y desarrollo que de esta tecnología se derivan.

Las propiedades del ClO2 puro y estable favorecen la inserción de la tecnología en prácticamente cualquier sector industrial, siendo de especial repercusión sus aplicaciones en los sectores del tratamiento de aguas potables y residuales, sistemas de refrigeración, limpiezas y desinfecciones diarias (CIP) presentes en múltiples empresas, etc.

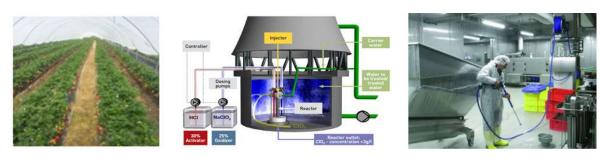


Figura 4: Múltiples aplicaciones en desarrollo y futuras donde la tecnología se enmarca.

La Unión Europea ha acreditado a las tecnologías basadas en ClO2 puro y estable (Clodos Technology STC, 2016) como una de las de mayor potencial de desarrollo e impacto en la sociedad. Por ello, con la realización de los proyectos de investigación junto con desarrollos que se producirán en la tecnología en los próximos años, permitirán la inserción en nuevas aplicaciones, por ejemplo, el sector agroalimentario o la optimización de reactores de generación de ClO2 puro y estable, que hará mucho más competitivo el uso del ClO2 en aplicaciones con grandes consumos.

#### 5. Referencias

- Clodos Technology STC. (2016). *Introducción sobre el dióxido de cloro*. Las Palmas. http://www.stccanarias.com.
- Davy, H. (1 de January de 1814). The bakerian Lecture: On some of the combinations of oxymuriatic gas and oxygene, and on the chemical relations of these principles, to inflammable bodies. *Philosophical Transactions*, 101, 1-35.
- EPA. (1999). Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual
- Gall, R. J. (2001). Chlorine Dioxide, An Overview of its preparation, properties and uses. *Hooker Chemicals & Plastic Corp.goo*.
- STC. (2016). Protocolo de generación de dióxido de cloro puro y estable a partir de Reactivo A y activador B. Las Palmas. http://www.stccanarias.com.

# PURE AND STABLE CHLORINE DIOXIDE: ANALYSIS OF ITS PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS AND THE TECHNICAL-ECONOMICAL FEASIBILITY OF ITS INDUSTRIAL APPLICATIONS.

#### **Abstract**

This project is part of the disinfection field. The introduction of new technologies, such as that based on pure and stable chlorine dioxide, in an increasingly demanding and competitive industrial environment, promotes the development of new industrial applications, together with associated research projects, such as the Project carried out.

Among the aims that can be highlighted in the realization of this project are the following:

- Familiarization with the new disinfection technologies based on pure and stable chlorine dioxide, analysing the differences with the traditional technologies based on a non-pure and stable product.
- ➤ Generation of pure and stable chlorine dioxide. Study and metrological calibration of ICAI laboratory's equipment for the correct measurement of its concentration and residual.
- Organic and inorganic characterization of pure and stable chlorine dioxide through disinfection protocols and test, carried out in the chemistry laboratory of ICAI University.
- Establish the performance of chlorine dioxide in disinfection tests, finding its disinfection potential and comparing it with other disinfectants.
- > Study of industrial applications of chlorine dioxide, particularizing in a technicaleconomical feasibility analysis of the application of chlorine dioxide in a desalination plant by osmosis.

In the foregoing, a summary of the tasks performed in each chapter of the project is presented, accompanied by the results flowing from them.

#### 1. Introduction – state of art: the development of the technology

Although the chlorine dioxide (ClO<sub>2</sub>) was invented more than 200 years ago (Davy, 1814), the traditional technologies of generation and application don't allow an extensive and recognized expansion in the wide industrial sectors.

Due to the lack of knowledge found in several academic and industrial centres of the chlorine dioxide technology, normally confused with other disinfection products, a complete analysis of this technology is developed through this project, contrasting the scientific characteristic with the experimental results, obtained from the chemistry laboratory tests and industrial applications.

Although chlorine dioxide is considered the best-known disinfectant (EPA, 1999), it's only possible to find references of traditional applications in the pulp bleaching industry and in the treatment of drinking and waste water processes, exposing several disadvantages in the results of this applications (Gall, 2001).

Until less than 20 years ago, because of the risk of explosion in the traditional generation process of ClO<sub>2</sub>, all the traditional technologies were characterized by a impure and unstable product, with by-products that constrain and create problems in the industrial applications. This is the reason why people links chlorine dioxide with these problems, while the chemistry science establishes the huge advantages of chlorine dioxide.

With the invention of a aqueous solution of pure and stable ClO<sub>2</sub>, all these disadvantages found with traditional technologies disappear (STC, 2016).

Having a technology based on pure and stable chlorine dioxide, the project tries to bear out the advantages of the product and understand the wide range of applications of this new technology of pure and stable chlorine dioxide.

#### 2. Pure and stable ClO2- Tests in chemistry laboratory

The physicochemical study of the chlorine dioxide, carried out in the chemistry laboratory of ICAI Pontificia Comillas University, allows to corroborate the properties that the science expose. An organic and inorganic characterization of the performance of ClO<sub>2</sub> in the disinfection process is done.

Due to the lack of previous experience in the laboratory with the ClO<sub>2</sub>, the first step should be a metrological calibration of the laboratory equipment in order to measure the concentration and residual of the product. This calibration process is fundamental to assure the traceability of the results of the different disinfection tests.

The protocols have enabled a correct calibration of the spectrophotometric Merck Nova 60 equipment, the absorbance Agilent Cary 60 UV equipment and the amperometric Palintest equipment, obtaining the uncertainty interval of the measurements with each equipment.

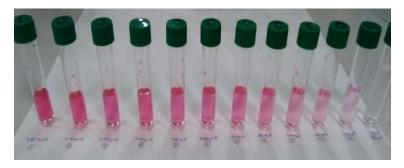


Figure 1: Range of test for the calibration curve of absorbance equipment.

The results of the organic disinfection tests bear out that the chlorine dioxide has a disinfection power between 5 and 10 times greater than the products based on chlorine (7.5 times greater according to the average of the results).

However, not only a greater disinfection power is analysed. The application of pure and stable chlorine dioxide supposes the absence of any disinfection by-products during the process, being an important difference with the traditional technologies where the impurities of ClO<sub>2</sub> create problems during the applications.

As it's exposed in the figure 2, the performance of pure and stable ClO2 during the disinfection process suggests a paradigm shift in this sector. Chlorine dioxide demand curve doesn't create the classical chlorine curve, originated by the creation of byproducts. In this way, using pure and stable ClO2, it's possible to assure a complete disinfection while a minimum residual of chlorine dioxide is measured in the process.

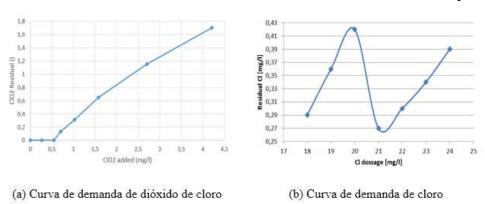


Figure 2: Comparison chlorine dioxide demand and chlorine demand curves.

Finally, the inorganic tests characterize the inorganic performance of chlorine dioxide. The characteristics with a higher impact in the industrial applications analysed are that ClO<sub>2</sub> maintains a 100% efficiency between pH values from 6 to 10, while others disinfectants have a low efficacy in higher values of pH.

Through the tests with potassium permanganate, it has been possible to study the oxidation process that ClO<sub>2</sub> produces with the manganese. The results show that 0.3 mg/L of  $ClO_2$  are needed to eliminate 1.0 mg/L of iron, and 2.5 mg/L of  $ClO_2$  are needed to eliminate 1.0 mg/L of manganese.

#### 3. Desalination plant – Technical-economical feasibility analysis

To complete the study of the technology, a technical-economical feasibility analysis is performed of the dosage of chlorine dioxide in the Emalsa's desalination plant, placed in Las Palmas of Gran Canaria.

This industrial sector has been chosen, because of all the important problems happened in previous tests with traditional technologies of ClO<sub>2</sub>. When chlorine stays in contact with the osmosis membranes generates an irreversible oxidation, so impurities of traditional ClO<sub>2</sub> were the origin of washouts in the previous experiences in this desalination plants.

This study, together with the industrial tests carried out, bears out the purity of this new ClO2 technology, deleting any disadvantage during the process.

The dosages points and the residual measures of the application are exposed in the following scheme.

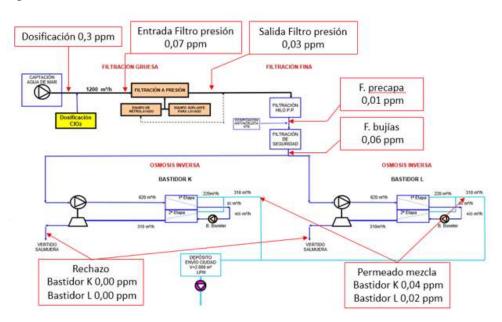


Figure 3: Desalination plant: ClO2 dosages points and residual measurements during the process.

However, the results of the feasibility study reflect that, together with the big advantages that the ClO2 creates in the plant (it's necessary to highlight the elimination of the biofilm and biofouling of the installation), some difficulties to quantify all these advantages in economic terms are found, avoiding to achieve a favourable feasibility results in this first steps of the application. However, the optimization of the product consumption, applying the product in daily shocks control fouling of the installation, archiving high values of profitability in the feasibility analysis.

Without any doubt, this technology of pure and stable ClO2 is still in an expansion stage. The results expose that the strategy should be based on a progressive insertion in the different sectors, being the collaboration and trust between customers and suppliers the commercial strategy, with the aim to achieve experience and data to bear out and quantify all the advantages that the technology generates.

#### 4. Future and developing lines

Finally, because the wide context of the project, multiple research and application lines are exposed.

The properties of pure and stable ClO2 stimulate the insertion of the technology in any industrial sector, highlighting the impact in the treatment of consume and waste water industry, cooling systems, and cleaning-in-place (CIP) processes, etc.

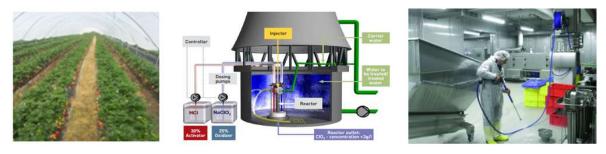


Figure 4: Multiples future and development applications of ClO2 technology.

The European Union has accredited the technologies based on pure and stable ClO2 (Clodos Technology STC, 2016), as one of the technologies with a higher potential of future development and impact in the society. Because of that, the research projects and the improvements in the technology will allow to improve the application of this technology in others applications, such as the agro-food sector or the optimization of the reactors to generate pure and stable ClO2, which will become competitive the ClO2 in applications with higher consumptions.

#### 5. References

Clodos Technology STC. (2016). *Introducción sobre el dióxido de cloro*. Las Palmas. http://www.stccanarias.com.

Davy, H. (1 de January de 1814). The bakerian Lecture: On some of the combinations of oxymuriatic gas and oxygene, and on the chemical relations of these principles, to inflammable bodies. *Philosophical Transactions*, 101, 1-35.

EPA. (1999). Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual

Gall, R. J. (2001). Chlorine Dioxide, An Overview of its preparation, properties and uses. *Hooker Chemicals & Plastic Corp.goo*.

STC. (2016). Protocolo de generación de dióxido de cloro puro y estable a partir de Reactivo A y activador B. Las Palmas. http://www.stccanarias.com.

# Índice de contenido

CAPITUL	O 1 INTRODUCCIÓN	1
CAPITUL	O 2 ESTADO DEL ARTE	3
2.1 INV	ENCIÓN MATERIA ACTIVA	4
2.2 PRIM	MERAS APLICACIONES	5
2.2.1	Industria del papel	5
2.2.2	Tratamiento de aguas potables.	6
2.2.3	Industria alimentaria.	8
2.2.4	Desinfección en emergencias sanitarias.	8
2.3 CIE	NCIA DEL DIÓXIDO DE CLORO	9
2.3.1	Características físico-químicas	9
2.3.2	ClO2, un biocida oxidante sin subproductos	12
2.4 TEC	NOLOGÍAS TRADICIONALES BASADAS CIO2 NI PURO NI EST	ABLE 17
CAPITUL	O 3 DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO REALIZADO	21
3.1 MO	TIVACIÓN	21
3.2 OBJ	ETIVO	23
CAPITUL	O 4 CIO2 PURO Y ESTABLE – ESTUDIO EN LAB. QUÍN	MICO25
4.1 MA	TERIA ACTIVA: DIÓXIDO DE CLORO PURO Y ESTABLE	25
4.1.1	Empresa colaboradora y certificación del producto	25
4.1.2	Componentes del producto.	
4.1.3	Generación del producto final (ClO2 puro y estable)	30
4.2 EST	UDIO QUÍMICO Y POTENCIAL DE DESINFECCIÓN –	
LAE	BORATORIO QUÍMICA DE ICAI	31
4.2.1	Generación del producto	31
4.2.2	Medición del dióxido de cloro- Calibración de equipos	36
4.2.3	Comportamiento orgánico – Poder de desinfección	
4.2.4	Comportamiento inorgánico.	66

CAPITUL	O 5 ESTUDIO TÉCNICO-ECONÓMICO DE APLICACIONI INDUSTRIALES	
5.1 PLA	ANTA DESALADORA POR ÓSMOSIS	85
5.1.1	Estudio de la planta y proceso.	
5.1.2	Viabilidad técnica y operativa.	94
5.1.3	Viabilidad ambiental	107
5.1.4	Viabilidad económica.	108
CAPITUL	O 6 LÍNEAS FUTURAS Y EN DESARROLLO	115
6.1 API	LICACIONES EN DESARROLLO	115
6.1.1	Red aguas reutilizadas.	115
6.1.2	Circuitos de refrigeración.	117
6.1.3	Cleaning in place (CIP).	119
6.2 LÍN	IEAS FUTURAS	121
6.2.1	Aplicaciones agroalimentarias	121
6.2.2	Reactores dióxido de cloro puro y estable	122
CAPITUL	O 7 CONCLUSIONES	123
CAPITUL	O 8 BIBLIOGRAFÍA	125

## Índice de ilustraciones

ILUSTRACIÓN 1: MOLÉCULA DIÓXIDO DE CLORO - CLO2	3
ILUSTRACIÓN 2: SIR HUMPHRY DAVY INVENTOR CLO₂ (LENNTECH, 2017)	4
Ilustración 3: Instalación procesado y blanqueado del papel (Industrial Plastics Canada, 2017)	6
Ilustración 4: Aplicaciones como desinfectante de superficies y utensilios (Clodos Technology, 2016)	7
ILUSTRACIÓN 5: LAVADO VEGETALES CON DIÓXIDO DE CLORO (CLODOS TECHNOLOGY, 2017)	8
Ilustración 6: Enlace químico y distribución electrónica del ClO2	10
Ilustración 7: Comparativa de eficiencia en la desinfección	10
Ilustración 8: Comparativa poder de desinfección en función de pH	11
ILUSTRACIÓN 9: LÍMITE DE SUSTANCIAS OLOROSAS EN WTP (WEF, 2013)	12
ILUSTRACIÓN 10: CURVA DE DEMANDA DE CLORO	14
ILUSTRACIÓN 11: CÁLCULO DE PUREZA DEL CLO2 Y EXCESO DE CL2 GENERADO (AENOR, 2009)	18
ILUSTRACIÓN 12: GENERADORES COMERCIALES TRADICIONALES DE CLO2 (EPA, 1999)	19
ILUSTRACIÓN 13: EMPRESA COLABORADORA DEL PROYECTO STC.	26
ILUSTRACIÓN 14: CERTIFICADO PUREZA DEL PRODUCTO BASADO EN DIÓXIDO DE CLORO PURO Y ESTABLE	26
ILUSTRACIÓN 15: MEMORIA TÉCNICA REACTIVO A (STC, 2016)	27
ILUSTRACIÓN 16: ANÁLISIS DE IMPUREZAS Y PARÁMETROS QUÍMICOS DEL REACTIVO A	28
ILUSTRACIÓN 17: MEMORIA TÉCNICA ACTIVADOR B (STC, 2016).	29
ILUSTRACIÓN 18: PROTOCOLO DE GENERACIÓN DE DIÓXIDO DE CLORO PURO Y ESTABLE (STC, 2016)	30
ILUSTRACIÓN 19: PROTOCOLO GENERACIÓN DIÓXIDO DE CLORO DILUCIÓN ACUOSA A + ACTIVADOR B (STC, 2016)	32
ILUSTRACIÓN 20: GARRAFAS DE COMPONENTES UTILIZADAS PARA LA GENERACIÓN DEL PRODUCTO EN EL LABORATORIO.	32
ILUSTRACIÓN 21: ETIQUETAS DE COMPONENTES CON PICTOGRAMAS DE SEGURIDAD REQUERIDOS	34
Ilustración 22: Equipo de medida Palintest.	37
Ilustración 23: Diagrama del instrumento de medición y el sensor. (Palintest, 2016)	37
ILUSTRACIÓN 24: ABSORBANCIA EN CUBETA DE ENSAYO DE ESPECTROFOTÓMETRO (MERCK, 2014)	
ILUSTRACIÓN 25: PROTOCOLO DE MEDICIÓN DEL DIÓXIDO DE CLORO MEDIANTE KIT NOVA 60 (MERCK, 2015)	
ILUSTRACIÓN 26: KIT DE MEDICIÓN CALIBRADO PARA UN RANGO DE MEDIDA ACOTADO (MERCK, 2014)	40
Ilustración 27: Kit de medición de dióxido de cloro: Tubo calibrado + 2 reactivos	40
Ilustración 28: Calibración equipo Merck Nova 60 con equipo Palintest como patrón	41
ILUSTRACIÓN 29: PROCESO CREACIÓN KIT DPD Y RESULTADOS EN COLORIMETRÍA	44
Ilustración 30: Equipo de absorbancia Agilent Cary 60 UV-Vis.	45
ILUSTRACIÓN 31: ESQUEMA DE FUNCIONAMIENTO EQUIPO DE ABSORBANCIA (AGILENT TECHNOLOGIES, 2012)	45
Ilustración 32: Absorbancia del dióxido de cloro en función de la frecuencia de medición	46
Ilustración 33: Rango de muestras para recta de calibrado de equipo de absorbancia	
Ilustración 34: Recta de calibración concentración - absorbancia.	48
Ilustración 35: Recipientes opacos para evitar la fotosensibilidad del producto	51
ILUSTRACIÓN 36: FABRICACIÓN DE AGUA PROBLEMA: PEPTONA COMO CONTAMINANTE ORGÁNICO	52
ILUSTRACIÓN 37: PROTOCOLO NORMALIZADO PARA LA OBTENCIÓN DEL COT (MERCK, 2015)	53
ILUSTRACIÓN 38: PROTOCOLO NORMALIZADO PARA LA OBTENCIÓN DEL DQO (MERCK, 2015)	53
ILUSTRACIÓN 39: PROCESO 1 EN MEDICIÓN DE DQO Y COT: KIT DE REACTIVOS Y MEZCLA INICIAL	54

ILUSTRACIÓN 40: PROCESO 2 EN MEDICIÓN DE DQO Y COT: DIGESTOR.	54
Ilustración 41: Medidor de DBO automático.	55
Ilustración 42: Curva de demanda de cloro (Cidta, 2016).	57
ILUSTRACIÓN 43: PRIMEROS ENSAYOS: DIFERENCIAS EN COLORIMETRÍA EN FUNCIÓN DE CLO2 AÑADIDO	68
ILUSTRACIÓN 44: PRIMEROS ENSAYOS: CAMBIO EN TONALIDAD DE LA MEZCLA POR LENTA SEDIMENTACIÓN	69
ILUSTRACIÓN 45: TONALIDADES DURANTE PROCESO.	69
Ilustración 46: Precipitado marrón intenso	69
ILUSTRACIÓN 47: MEDIDA DE TURBIDEZ DE VASOS DE PRECIPITADO	70
ILUSTRACIÓN 48: DISTINTAS TONALIDADES QUE SE PRESENTAN DURANTE EL ENSAYO	70
ILUSTRACIÓN 49: ENSAYO 1: IMAGEN PROCESO 1.	73
ILUSTRACIÓN 50: ENSAYO 1: IMAGEN PROCESO 2.	73
ILUSTRACIÓN 51: ENSAYO 1: IMAGEN PROCESO 3	73
ILUSTRACIÓN 52: ENSAYO 1: IMAGEN PROCESO 4.	73
ILUSTRACIÓN 53: ENSAYO 2: IMAGEN PROCESO 1.	75
ILUSTRACIÓN 54: ENSAYO 2: IMAGEN PROCESO 2.	75
ILUSTRACIÓN 55: ENSAYO 2: IMAGEN PROCESO 3	75
ILUSTRACIÓN 56: ENSAYO 2: IMAGEN PROCESO 4.	75
ILUSTRACIÓN 57: ENSAYO 2: IMAGEN PROCESO 5.	75
ILUSTRACIÓN 58: ENSAYO 2: IMAGEN PROCESO 6.	75
ILUSTRACIÓN 59: ENSAYO 2: IMAGEN PROCESO 7.	77
ILUSTRACIÓN 60: ENSAYO 2: IMAGEN PROCESO 8.	77
ILUSTRACIÓN 61:ENSAYO 2: IMAGEN PROCESO 9.	77
ILUSTRACIÓN 62: ENSAYO 3: IMAGEN PROCESO 1.	79
ILUSTRACIÓN 63: ENSAYO 3: IMAGEN PROCESO 2.	79
ILUSTRACIÓN 64: ENSAYO 3: IMAGEN PROCESO 3	79
ILUSTRACIÓN 65: ENSAYO 3: IMAGEN PROCESO 4.	79
ILUSTRACIÓN 66: ENSAYO 3: IMAGEN PROCESO 5.	79
ILUSTRACIÓN 67: ENSAYO 3: IMAGEN PROCESO 6.	79
ILUSTRACIÓN 68: ENSAYO 3: IMAGEN PROCESO 7.	81
ILUSTRACIÓN 69: ENSAYO 3: IMAGEN PROCESO 8	81
ILUSTRACIÓN 70: ENSAYO 3: IMAGEN PROCESO 9.	81
ILUSTRACIÓN 71: ENSAYO 3: IMAGEN PROCESO 10.	81
ILUSTRACIÓN 72: ENSAYO 3: IMAGEN PROCESO 11.	81
ILUSTRACIÓN 73: ENSAYO 3: IMAGEN PROCESO 12.	81
ILUSTRACIÓN 74: ENSAYO 3: IMAGEN PROCESO 13.	82
ILUSTRACIÓN 75: MEMBRANA SEMIPERMEABLE MULTICAPA (MEGAOZON INGENIERÍA DEL AGUA, 2017)	87
Ilustración 76: Evolución de las membranas de ósmosis inversa (Bartels & Rybar, 2007)	87
ILUSTRACIÓN 77: ESQUEMA DE LOS PROCESOS DE UNA PLANTA DESALADORA POR OI (UPCOMMONS, 2013)	88
Ilustración 78: Planta desaladora Emalsa en Las Palmas de Gran Canaria	89
ILUSTRACIÓN 79: CAPTACIÓN AGUA MAR	89

### Dióxido de cloro puro y estable | David Muñoz Gordo

ILUSTRACIÓN 80: ESQUEMA DE UNA INSTALACIÓN DE FLOTACIÓN DE AIRE DISUELTO (FAD)	90
ILUSTRACIÓN 81: BALSA CAPTACIÓN AGUA MARINA.	91
ILUSTRACIÓN 82: BOMBAS DE IMPULSIÓN ALTA PRESIÓN.	91
ILUSTRACIÓN 83: FILTROS ARENA Y CARTUCHO	91
ILUSTRACIÓN 84: ESQUEMA DE UN MÓDULO DE ÓSMOSIS INVERSA (MONOGRAFIAS, 2017)	91
ILUSTRACIÓN 85: BASTIDORES MEMBRANAS ÓSMOSIS PLANTA EMALSA.	91
ILUSTRACIÓN 86: DIAGRAMA OPERACIÓN ETAPAS DE ÓSMOSIS Y RECUPERADOR DE ENERGÍA ERI	92
ILUSTRACIÓN 87: CÁMARA ISOBÁRICA ERI.	93
ILUSTRACIÓN 88: DIAGRAMA DE FUNCIONAMIENTO DE CÁMARA ISOBÁRICA.	93
ILUSTRACIÓN 89: ESQUEMA PLANTA DESALADORA: PUNTOS DE APLICACIÓN DE CLO2 Y MEDIDAS DE RESIDUAL	99
ILUSTRACIÓN 90: EJEMPLO DEPÓSITO DE MEZCLA Y BOMBA DOSIFICADORA PARA PROCESO DE LIMPIEZA	100
ILUSTRACIÓN 91: ENSAYO BASTIDOR K LIMPIEZA CONVENCIONAL Y CON DIÓXIDO DE CLORO	104
ILUSTRACIÓN 92: ENSAYO BASTIDOR L LIMPIEZA CONVENCIONAL Y CON DIÓXIDO DE CLORO	104
ILUSTRACIÓN 93: ESTUDIO ANUAL POR BASTIDOR CON PRODUCTO CLO2 EN CHOQUES DIARIOS PARA 1 AÑO	111
ILUSTRACIÓN 94: ESTUDIO VIABILIDAD POR BASTIDOR EN 5 AÑOS CON PRODUCTO CLO2 EN CHOQUES DIARIOS	112
ILUSTRACIÓN 95: APLICACIÓN DIÓXIDO DE CLORO EN EDAR ANTES DE FILTROS DE ARENA.	117
ILUSTRACIÓN 96: INCRUSTACIONES ORGÁNICAS EN TUBERÍAS DE CAPTACIÓN DE AGUA DE MAR	118
ILUSTRACIÓN 97: ESQUEMA DESINFECCIÓN Y LAVADO CIP EN CERVECERA (BRAUXP, 2017)	119
ILUSTRACIÓN 98: EJEMPLO APLICACIÓN DIÓXIDO DE CLORO EN PROCESOS CIP (NESTLÉ WATERS MT, 2010)	120
ILUSTRACIÓN 99: EJEMPLO APLICACIONES AGRÍCOLAS EN CAMPOS DE CULTIVO (CLODOS TECHNOLOGY, 2017)	121
ILUSTRACIÓN 100: ESQUEMA REACTOR DIÓXIDO DE CLORO (SOLENIS, 2016)	122

## Índice de tablas

Tabla 1: Potenciales de oxidación de varios oxidantes (Lenntech, 2017)	15
Tabla 2: Disponibilidad de cloro por mol de peso	15
Tabla 3: Ensayos calibración espectrofotómetro.	
Tabla 4: Datos de concentración para la recta de Calibrado de equipo de absorbancia	47
TABLA 5: ENSAYO 1 DESINFECCIÓN ORGÁNICA CON CLO2: DATOS DEL PROCESO	58
Tabla 6: Ensayo 2 desinfección orgánica con ClO2: datos del proceso	59
TABLA 7: ENSAYO 3 DESINFECCIÓN ORGÁNICA CON CLO2: DATOS DEL PROCESO	60
Tabla 8: Ensayo 4 desinfección orgánica con ClO2: datos del proceso	61
Tabla 9: Datos ensayo 1 pruebas inorgánicas.	72
Tabla 10: Datos ensayo 2 pruebas inorgánicas.	74
Tabla 11: Datos ensayo 3 pruebas inorgánicas.	78
Tabla 12: Imágenes del proceso de permanganimetría clásica (Belío F. , 2016)	83
TABLA 13: CONSUMO ENERGÉTICO DE DIFERENTES TECNOLOGÍAS DE DESALACIÓN (BARTELS & RYBAR, 2007)	86
TABLA 14: VIABILIDAD TÉCNICO-OPERATIVA DE APLICACIÓN EN PUNTO DE DOSIFICACIÓN 1	94
TABLA 15: VIABILIDAD TÉCNICO-OPERATIVA DE APLICACIÓN EN PUNTO DE DOSIFICACIÓN 2	95
TABLA 16: VIABILIDAD TÉCNICO-OPERATIVA DE APLICACIÓN EN PUNTO DE DOSIFICACIÓN 3	96
TABLA 17: VIABILIDAD TÉCNICO-OPERATIVA DE APLICACIÓN EN PUNTO DE DOSIFICACIÓN 4	97
Tabla 18: Datos económicos coste-beneficio de la aplicación industrial estudiada	108
Tabla 19: Estudio anual por bastidor con Producto ClO2 para 1 año de aplicación	109
Tabla 20: Estudio anual de la planta desaladora con Producto ClO2 para 1 año de aplicación	109
TABLA 21: ESTUDIO VIABILIDAD POR BASTIDOR EN 5 AÑOS CON PRODUCTO CLO2.	110
Tabla 22: Estudio anual por bastidor con Reactor de ClO2 para 1 año de aplicación	113
TABLA 23: ESTUDIO VIABILIDAD POR BASTIDOR EN 5 AÑOS CON REACTOR DE CLO2.	113

# Índice de gráficas

GRÁFICO 1: ERRORES MEDIOS DEL PROCESO DE CALIBRACIÓN DEL ESPECTROFOTÓMETRO.	43
GRÁFICO 2: ENSAYO 1 DESINFECCIÓN ORGÁNICA CON CLO2: CURVA DEMANDA CLO2	58
GRÁFICO 3:ENSAYO 2 DESINFECCIÓN ORGÁNICA CON CLO2: CURVA DEMANDA CLO2	59
GRÁFICO 4:ENSAYO 3 DESINFECCIÓN ORGÁNICA CON CLO2: CURVA DEMANDA CLO2	60
GRÁFICO 5: ENSAYO 4 DESINFECCIÓN ORGÁNICA CON CLO2: CURVA DEMANDA CLO2	61
GRÁFICO 6: DEMANDA DE CLO2 EN FUNCIÓN DEL NIVEL DE CONTAMINACIÓN DEL AGUA PROBLEMA	62
GRÁFICO 7: EVOLUCIÓN DEL PUNTO DE DESINFECCIÓN EN FUNCIÓN DEL NIVEL DE CONTAMINACIÓN ORGÁNICA	64
Gráfico 8: Comparación curva de demanda de dióxido de cloro y demanda de cloro	65

# Parte I MEMORIA

#### CAPITULO 1 Introducción

Desde el principio de la civilización, ha existido un recurso natural que por su importancia para la vida y procesos humanos ha destacado entre todos los demás, el agua.

Aparte de su vital importancia para el desarrollo de la vida y metabolismo de cualquier ser vivo, el agua ha sido el principal recurso utilizado en multitud de procesos industriales que han acompañado al desarrollo de la civilización.

El agua puede ser el recurso principal de un proceso, como en los ejemplos de plantas de desalinización, industria agraria para regadío de campos, etc. Prácticamente en todos los procesos industriales se puede utilizar dicho recurso, aunque sea en una parte del proceso, como sistemas de refrigeración, limpieza de instalaciones, etc.

Debido a la importancia y escasez del agua, la correcta utilización del mismo ha supuesto un reto a lo largo del desarrollo industrial, existiendo medidas de control en su utilización y en su vertido tras el proceso.

Se ha producido una gran concienciación en el tratamiento del agua, ya sea en grandes ETAPs (Estaciones de tratamiento de aguas potables) o EDARs (Estaciones de depuración de aguas residuales), o particularmente en cada proceso industrial.

Sin embargo, la intensa utilización de dicho recurso para múltiples fines, hace que cada vez el entorno sea más hostil, incrementando la contaminación de los procesos y, por lo tanto, aumentando la necesidad de establecer medidas de desinfección del agua mayores.

Hoy en día, con el aumento de la legislación y la concienciación de la sociedad, muchos de los procesos de desinfección del agua tradicionales se miran con recelo, por la resistencia de algunos agentes contaminantes, la baja efectividad de algunos desinfectantes, o la inserción de diversos agentes nocivos o tóxicos tras su utilización.

Esta concienciación y necesidad deriva en la búsqueda de nuevas tecnologías de desinfección que se ajusten a los parámetros que hoy en día se requieren.

En este contexto irrumpe el dióxido de cloro, catalogado hace más de 200 años como el mejor agente desinfectante, pero que por la dificultad y peligrosidad de su generación y aplicación no ha sido extensamente utilizado tradicionalmente.

Sin embargo, con la creación de una mezcla acuosa de dióxido de cloro pura y estable, se abre un gran abanico de aplicaciones en todos los campos previamente mencionados.

Por ello, un análisis de las nuevas tecnologías de dióxido de cloro, estudiando y testeando sus propiedades físico-químicas y su capacidad de desinfección, junto con el estudio de algunas de las aplicaciones industriales que se están desarrollando supone un paso necesario para la correcta comprensión de esta tecnología y su impacto en el mundo de la desinfección.

#### CAPITULO 2 Estado del arte

Para la adecuada ejecución y comprensión del proyecto, se hace imprescindible realizar una profunda búsqueda sobre el estado del arte del dióxido de cloro  $(ClO_2)$ , materia activa sobre la que dicho proyecto se basa.

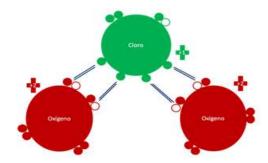


Ilustración 1: Molécula dióxido de cloro - ClO2

En los subsiguientes apartados, se pretende enmarcar los conocimientos previos que ya se disponen sobre el dióxido de cloro, obteniendo un marco general sobre el concepto y desarrollo histórico de dicha materia activa, y caracterizando sus propiedades químicas y técnicas que la definen.

Aunque el estado del arte del dióxido de cloro es extenso y estudiado desde su invención hace más de 200 años, esta sección del proyecto tiene un objetivo de gran relevancia para el entendimiento y análisis de los resultados y aplicaciones que posteriormente se expondrán.

Cabe resaltar desde las primeras líneas de este proyecto que la materia activa con la que se realizan todos los estudios químicos y aplicaciones industriales es el gas dióxido de cloro en una solución líquida pura y estable.

La obtención de la materia activa pura y estable en una dilución acuosa, se ha logrado hace menos de 20 años, siendo en el momento presente una revolución industrial por la multitud de nuevas y ventajosas aplicaciones. Por ello, prácticamente la totalidad del estado del arte del que se dispone, no se adecua con la tecnología actual del dióxido de cloro, ya que las técnicas tradicionales del dióxido de cloro carecen de pureza y presentan múltiples subproductos en su dilución. Dichas diferencias no radican en la ciencia del dióxido de cloro, sino en las conclusiones o análisis que derivan de aplicaciones con productos tradicionales basados en dióxido de cloro, donde dichos inconvenientes están presentes, generando problemas en las aplicaciones. Además, dificultades e importantes medidas de seguridad en su elaboración y manipulación han influido en la elaboración de dicho complejo contexto histórico.

Por dicha razón, la realización de este apartado pretende alcanzar un conocimiento global del dióxido de cloro, clarificando los puntos conflictivos entre la bibliografía basada en técnicas de dióxido de cloro tradicionales (no puras ni estables), y la técnica actual en la que se basa el proyecto (Alliger, 2001).

#### 2.1 INVENCIÓN MATERIA ACTIVA

Aunque algunas fuentes consideran que Chenevix en 1802 fue la primera persona en preparar el dióxido de cloro (Sidgwick, 1951), la gran mayoría de autores y reconocimientos recaen en Sir Humphrey Davy, quien en 1814 inventó el dióxido de cloro al mezclar ácido sulfúrico y clorato de potasio (Jonnalagadda & Nadupalli, 2014) (Knapp & Battisti, 2011).

Aunque se puede acceder al artículo original que él mismo publicó sobre la metodología que había realizado para lograr su invento (Davy, 1814), el pensamiento más aceptado es que, ni el mismo apreció en ese momento las consecuencias de su invención, habiendo hallado el desinfectante más eficaz de los conocidos hasta el momento.



Ilustración 2: Sir Humphry Davy inventor ClO<sub>2</sub> (Lenntech, 2017)

Para aunar todas las fuentes bibliográficas disponibles cabe anotar que, aunque el nombre de dióxido de cloro (chlorine dioxide) es con el que se le cataloga comúnmente, a lo largo de la historia se le ha catalogado con otras nomenclaturas tales como: chlorine oxide, anthium dioxide, chlorine peroxide, chloroperoxyl, chloryl radical, entre otros. El mismo inventor Hymphrey Davy propone como nomenclatura chlorine, o chloric gas, por la similitud en el olor y color al cloro (Davy, 1814).

Precisamente dichas similitudes que se pueden encontrar entre el dióxido de cloro y el cloro, hace que multitud de profesionales e investigadores del sector lo confundan con facilidad. Desde su invención, los investigadores han encontrado algunas características comunes con el cloro. Concretamente, el dióxido de cloro es un gas sintético que no ocurre de manera natural en el ambiente de color verde-amarillento con un olor que se asemeja al del cloro y que es irritante para ojos, nariz y boca (Jonnalagadda & Nadupalli, 2014).

Sin embargo, salvando dichas similitudes poco definitorias, multitud de estudios desde el inicio establecen que las propiedades físicas y químicas son dramáticamente diferentes de las del cloro. Dicha comparativa se expondrá en secciones siguientes.

Por lo tanto, el hecho de que, en 1814, Sir Humphrey Davy inventara el dióxido de cloro  $(ClO_2)$ , y se probara que era la materia activa más efectiva contra virus, bacterias,

hongos, superando por su manera de actuación y su eficacia al resto de desinfectantes comparables (Gray, 2014), no significó que su uso se extendiera desde un inicio.

Inicialmente no tuvo éxito en aplicaciones industriales ni en tratamiento de aguas potables debido fundamentalmente a sus altos riesgos de uso. El riesgo de tener  $ClO_2$  con una concentración de más de un 1%, lo hace altamente explosivo al contacto con el oxígeno (Clodos Technology STC, 2016).

Sin embargo, debido a las ventajas de la materia activa, el producto ha ido introduciéndose en diversos ámbitos a lo largo de su historia aun asumiendo muchos riesgos de seguridad.

#### 2.2 PRIMERAS APLICACIONES

#### 2.2.1 INDUSTRIA DE PAPEL

Las primeras investigaciones sobre el almacenaje, medidas de seguridad y generación, etc., no surgieron hasta el inicio de la década de 1930, donde se intentó establecer una logística que asegurara el transporte seguro del gas  $ClO_2$ . Se optó por la generación in situ para solventar dichos problemas.

Entre las primeras aplicaciones, destaca el de la industria del papel, donde el dióxido de cloro ganó rápidamente terreno como químico para blanquear la pulpa (Thompson, Swain, Kay, & Forster, 2001) (Gray, 2014).

Fue en la década de 1940 cuando se corroboró que el uso de dióxido de cloro originaba un brillante e intenso color blanco a las fibras del papel, reduciendo la generación de subproductos, tales como dioxinas, furanos, cloritos, etc., que tradicionalmente se presentaban por la alta concentración de cloro que se utilizaba en dicho proceso.

Por lo tanto, la conjunción de una mayor efectividad en el proceso junto con el beneficio al medio ambiente que supone la aplicación del dióxido de cloro, ha ido sustituyendo progresivamente el uso del cloro como blanqueador en dicha industria. En el año 2001, los procesos de blanqueado del papel que utilizan dióxido de cloro como materia activa suponen el 75% del sector (Gordon & A. Rosenblatt, 2005).

Debido a su primer gran uso en la industria del papel, el dióxido de cloro fue inicialmente explotado y conocido como un potente blanqueante, pero a partir de las primeras experiencias en tratamiento de aguas, se comenzó a potenciar las aplicaciones del dióxido de cloro como desinfectante.

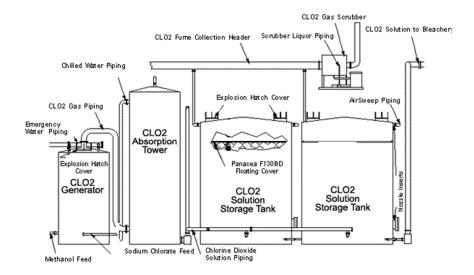


Ilustración 3: Instalación procesado y blanqueado del papel (Industrial Plastics Canada, 2017).

#### 2.2.2 TRATAMIENTO DE AGUA POTABLE.

La primera aplicación del dióxido de cloro como desinfectante del agua data de los años 20, cuando fue usado en un Spa en Ostende, Bélgica (Alliger, 2001), siendo también uno de los países pioneros en establecer el dióxido de cloro como materia activa para la desinfección de las redes de agua potable en 1956. (ProKure Solutions, 2017)

Sin embargo, el primer uso registrado del dióxido de cloro en la desinfección de redes de agua potable se sitúa en EEUU en las cataratas de Niagara en 1944, siendo la primera aplicación a gran escala en plantas de agua potable (Gall, 2001) (Clodos Technology STC, 2016).

Tras estas primeras aplicaciones en el campo de la desinfección, el dióxido de cloro se expansionó en la desinfección de aguas de consumo humano en EEUU (1955) y Europa Central. Originalmente, el objetivo principal era el control del olor y sabor del agua, pero la alta efectividad en comparación con otros desinfectantes como el cloro, y la reducción de subproductos hizo que se hiciera con el campo de la desinfección de agua potable. Además, durante los años 50 también se expandió el uso del dióxido de cloro en piscinas. Científicos norteamericanos descubrieron con estas aplicaciones que el dióxido de cloro destruía el biofilm, por lo que se abría un nuevo campo de aplicación en torres de refrigeración, piscinas, y en general, en las instalaciones de agua de consumo (ProKure Solutions, 2017).

Estas primeras experiencias en desinfección, se corroboran en 1967 cuando la agencia de protección medioambiental (EPA) incluye al dióxido de cloro como un medio de defensa sanitaria y desinfectante. Sin embargo, se encuentran todavía aspectos contradictorios, ya que se expresa la sorpresa de que un potente y agresivo desinfectante se comporte de forma totalmente segura y pueda ser usado como biocida en aplicaciones frutícolas (EPA - United States Environmental Protection Agency, 1967).

Del mismo modo, la regulación y conocimiento sobre el dióxido de cloro sigue aumentando cuando en los años 80, EPA recomienda el dióxido de cloro al corroborar la reducción de subproductos de la desinfección, aclarando que el dióxido de cloro y el cloro presentan comportamientos totalmente diferentes, abriendo aplicaciones en hospitales con la esterilización de laboratorios, utensilios, etc.



Ilustración 4: Aplicaciones como desinfectante de superficies y utensilios (Clodos Technology, 2016)

En los años 90, se registran más de 900 grandes instalaciones tratadas con dióxido de cloro en EEUU (EPA, 1999), utilizando su poder de desinfección, y sus propiedades para la eliminación del olor y sabor, y reducción por oxidación del hierro y manganeso. Mientras tanto, en Europa se presentaban las primeras aplicaciones del dióxido de cloro en tratamiento de sistemas de agua residual (Spada Ellenberger, Hoelhn, Dietrich, & Gallagher, 1999).

En aplicaciones de tratamiento de agua potable, con el incremento del marco regulatorio, el dióxido de cloro ganó aceptación y popularidad al evitar la formación de trihalometanos y derivados clorados en las aplicaciones. El dióxido de cloro se podía utilizar tanto para la pre-oxidación, evitando el crecimiento de algas y bacterias en dichas etapas y facilitando los procesos de coagulación y eliminación de turbidez del agua, como en la etapa de post-oxidación o desinfección final, evitando la proliferación bacteriana en las redes de suministro junto con la eliminación del biofilm (Lenntech, 2017).

Sin embargo, la dificultad tanto económica como técnica de generar el dióxido de cloro, incluyendo las medidas de seguridad, el almacenamiento, y la falta de pureza del producto en las aplicaciones, evitaba la completa expansión de la tecnología para muchas de las aplicaciones (Knapp & Battisti, 2011).

## 2.2.3 <u>Industria alimentaria.</u>

Se encuentra una amplia bibliografía sobre aplicaciones concretas dentro de los procesos de la industria alimentaria. Se ha utilizado como medio desinfectante y biocida tanto de equipos y materiales como de productos finales. Se encuentran aplicaciones en desinfección de frutas y vegetales como medio de desinfección para el producto y para el agua que se utiliza en todos los procesos (Engelhard Corporation, 1997). Del mismo modo, se han realizado multitud de experiencias en mataderos, o limpieza y desinfección de animales en granjas (World Health Organization, 2002).



Ilustración 5: Lavado vegetales con dióxido de cloro (Clodos Technology, 2017)

Al igual que en las aplicaciones de tratamiento de aguas, la dificultad de generación, imposibilidad de almacenamiento y las grandes medidas de seguridad que los productos tradicionales basados en dióxido de cloro, impedían múltiples acciones en estos sectores, donde el desconocimiento sobre el comportamiento químico del dióxido de cloro ralentizaba las distintas aplicaciones.

Sin embargo, como se va a exponer en secciones posteriores, en el estado del arte actual las aplicaciones del dióxido de cloro puro y estable en industria alimentaria y sistemas o plantaciones agrícolas o ganaderas suponen uno de los potenciales más relevantes de la tecnología (Clodos Technology STC, 2016).

## 2.2.4 <u>DESINFECCIÓN EN EMERGENCIAS SANITARIAS.</u>

En el siglo XXI, se pueden encontrar diversos ejemplos donde el dióxido de cloro ha sido utilizado como materia activa ante situaciones de emergencias sanitarias.

Entre ellas se puede destacar la descontaminación química del ántrax de los ataques terroristas de EEUU en 2001 (ProKure Solutions, 2017) (Gordon & A. Rosenblatt, 2005). La bacteria que lo origina, bacillus anthracis, fue enviada en diversas cartas a varios senadores estadounidenses. Los resultados tras la desinfección con dióxido de cloro hicieron que la reputación y conocimiento del producto aumentara exponencialmente en EEUU, al conseguir la desinfección de todas las plantas del edificio. Eso sí, las medidas de control y seguridad fueron muy rigurosas por el alto riesgo de explosión que presenta el uso del dióxido de cloro gas en contacto con el aire (American chemistry, 2004).

De igual manera, en EEUU se utilizó el poder biocida del dióxido de cloro para erradicar la infección por hongos en las viviendas inundadas por el huracán Katrina en 2005, consiguiendo la desinfección total tras 12 horas de tratamiento (ProKure Solutions, 2017) (Ruckart, Orr, & Lanier, 2008).

# 2.3 CIENCIA DEL DIÓXIDO DE CLORO:

Como se ha expuesto en la descripción histórica de la materia activa, el dióxido de cloro fue descubierto hace unos 200 años. Este apartado trata de reunir las características físico-químicas del gas dióxido de cloro, focalizándose en la bibliografía química y en los ensayos con la materia activa en laboratorios acreditados.

De esta manera, se pretende diferenciar las propiedades y características puramente químicas de los resultados obtenidos en aplicaciones industriales, donde el dióxido de cloro generado no era puro, por lo que los subproductos e impurezas distorsionan el comportamiento químico del dióxido de cloro.

El dióxido de cloro ( $ClO_2$ ) es un gas de color verde amarillento, altamente inestable y difícilmente soluble en agua (Clodos Technology STC, 2016).

La característica que ha limitado el uso extensivo de la materia activa es su alta peligrosidad, debido a que en concentración de más de un 1% del gas dióxido de cloro, es altamente explosivo en contacto con el aire (EPA - United States Environmental Protection Agency, 1967).

No está dentro de los objetivos el entrar en formulación química compleja para desarrollar las distintas reacciones que expliquen las propiedades y el comportamiento del dióxido de cloro ante distintos componentes orgánicos e inorgánicos.

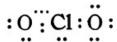
No obstante, se recomiendan estas fuentes bibliográficas si se desea profundizar en la química que explica el comportamiento y la naturaleza del dióxido de cloro. (Stevens, 1982), (Gordon, Kieffer, & Rosenblatt, The chemistry of chlorine dioxide, 1972) (Belío, 1997).

# 2.3.1 <u>Características</u> físico-químicas

El dióxido de cloro puede generarse a partir del cloro gas, del clorito sódico o del ácido clorhídrico, dando lugar a las siguientes reacciones: (Belío, 1997)

$$Cl_2 + 2 \ NaClO_2 \rightarrow 2 \ ClO_2 + 2 \ NaCl$$
 
$$2 \ NaClO_2 + \ NaOCl + 2HCl \rightarrow 2 \ Cl \ _2 + 3 \ NaCl + \ H_2O$$
 
$$HCl + 5 \ NaClO_2 \rightarrow 4 \ ClO_2 + 5 \ NaCl + \ 2H_2O$$

La molécula de dióxido de cloro está formada por un átomo de cloro y dos átomos de oxígeno. La unión de los átomos que originan la molécula que define al  ${\it ClO}_2$ , es consecuencia de la estructura electrónica de la misma. La molécula del dióxido de cloro es conformada por un enlace químico de tres electrones energéticamente estables (Gates Chemical Laboratory, 1933).



# Ilustración 6: Enlace químico y distribución electrónica del ClO<sub>2</sub> (Gates Chemical Laboratory, 1933)

La molécula de dióxido de cloro tiene un peso molecular de 67.65, permaneciendo en estado gaseoso a temperaturas y presiones atmosféricas. Su temperatura de ebullición es de 11°C y su temperatura de fusión es de – 59°C a presión atmosférica (Rivera, 2016).

El dióxido de cloro presenta un bajo potencial Redox. Dicha propiedad influye directamente en la corrosión de los sistemas. Por ello, no se asocia corrosión alguna a altas concentraciones de uso, suponiendo una reducción de los costes de mantenimiento a largo plazo.

Ya desde 1967, la agencia de protección medioambiental clasificaba al dióxido de cloro como una de las materias activas con mayor potencial en la destrucción de esporas, bacterias, virus y otros organismos patógenos, matizando que es la mejor si se analizan los efectos secundarios de las otras.

#### Eficiencia/ Biocida/ Estabilidad

Desinfectante	Rango (1 el mejor)		
	Eficiencia Biocida	Estabilidad	
Ozono	1	4	
Dióxido de Cloro	2	2	
Cloro libre	3	3	
Cloraminas	4	1	

Ilustración 7: Comparativa de eficiencia en la desinfección (EPA - United States Environmental Protection Agency, 1967)

Quizá una de las propiedades más relevantes del *ClO*<sub>2</sub> radica en que es <u>100% efectivo</u> <u>entre pH 4 y 10</u>. Otros desinfectantes como el cloro, presentan una reducción muy significativa de su eficacia ante pH alcalinos. Bajo circunstancias normales, el dióxido de cloro no se hidroliza, siendo esta la razón por la que el potencial de oxidación es alto y la capacidad de desinfección no viene determinada por el valor del pH (Lenntech, 2017).

La siguiente ilustración muestra como otros desinfectantes ven reducida su eficacia en más de un 50 % en aplicaciones con un pH de 7.5 (pH de 7.5 es muy común en instalaciones industriales o aguas potables)

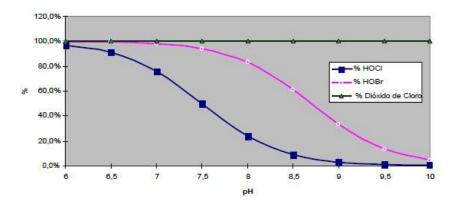


Ilustración 8: Comparativa poder de desinfección en función de pH (Clodos Technology STC, 2016)

Al igual que otros desinfectantes como el cloro, el dióxido de cloro también es sensible a la luz ultravioleta del sol. Ante una continua exposición a la luz, el color amarillo verdoso característico del dióxido de cloro va perdiendo progresivamente intensidad. Dicho comportamiento se explica por la continua pérdida de concentración de dióxido de cloro, la cual es más acusada cuando la concentración de  $ClO_2$  es alta (Booth & Bowen, 1924). La descomposición fotoquímica no presenta problema ningún medioambiental ni toxicológico que se haya registrado (EPA - United States Environmental Protection Agency, 1967).

Una característica que será utilizada en el primer bloque del proyecto será el rango de absorción del  $ClO_2$ . Desde el inicio del siglo XX se tienen referencias de estudios sobre las bandas de absorción en el espectro visible y ultravioleta del  $ClO_2$ . Consultando dicha bibliografía, se obtiene como resultado que, tras la evaluación del  $ClO_2$  en condiciones normales, la banda fundamental de absorción es de 529 cm<sup>-1</sup> (Ku, 1933), característica que se utilizará posteriormente en el proyecto, durante la medición del dióxido de cloro con los aparatos de absorbancia.

Diversos estudios químicos desarrollan el comportamiento del  ${\it ClO}_2$  ante diferentes componentes orgánicos o inorgánicos.

En primer lugar, se realiza un desarrollo de dichos componentes con los que el  $ClO_2$  reacciona: (Belío, 1997) (Clodos Technology STC, 2016) (Stevens, 1982)

Hierro a pH superior a 5:	$Fe^{2+}$	$\rightarrow$	$Fe^{3+}$	(precipitación)
Manganeso a pH superior a 5:	$Mn^{2+}$	$\rightarrow$	$Mn^{3+}$	(precipitación)
Sulfuro en un rango de pH entre 5 y 9:	S=	$\rightarrow$	$SO_4^{=}$	(destrucción)
Fenoles en un rango de 7 a 8 de pH:	$ClO_2$	$\rightarrow$	Benzoquinon	a (eliminación)
Fenoles en un rango de pH mayor de 10:	$ClO_2$	$\rightarrow$	á. maléico	(eliminación)
Cianuros a pH entre 7 y 8:	CN	$\rightarrow$	CNO	(destrucción)
Cianuros a pH mayor de 10:	CN	$\rightarrow$	$2CO_2 + N_2$	(eliminación)

El dióxido de cloro también es altamente efectivo entre pH 5 y 9 eliminando mercaptanos, sulfuros y disulfuros orgánicos, aminas, aminas secundarias, etc.

Por el contrario, el  $ClO_2$  no reacciona con amonio, sales de amonio, alcanos, alquenos, alquinos, alcoholes, glicoles, éteres, compuestos aromáticos saturados, almidón, dioles, el resto de componentes inorgánicos, ácidos orgánicos, compuestos alifáticos saturados, etc., (Stevens, 1982).

De las características y comportamiento del  $ClO_2$  que se han expuesto, derivan dos importantes aplicaciones:

➤ <u>Control del olor y sabor</u>: dichas aplicaciones datan del inicio del uso del *ClO*<sub>2</sub> en EEUU como ya se ha comentado, y es debido a la eliminación de los sulfuros, aminas, compuestos fenoicos, etc., que producen el olor y sabor (Belío, 1997), (EPA - United States Environmental Protection Agency, 1967).

Substance	Formula	Odour Threshold (mg/l)
Ammonia	NH <sub>3</sub>	17
Allylmercaptan	CH2:CHCH2SH	0,0001
Amyl mercaptan	CH3(CH2)4SH	0.0003
Benzyl mercaptan	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> SH	0.0002
Crotylmercaptan	CH <sub>3</sub> (CH) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH	0.00003
Diphenylsulphide	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> S	0.0001
Ethyl mercaptan	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH	0.0003
Hydrogen sulphide	H <sub>2</sub> S	0.0005
Indole	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> )NH	0.0001
Methyl mercaptan	CH <sub>3</sub> SH	0.0005

Ilustración 9: Límite de sustancias olorosas en WTP (WEF, 2013)

Oxidación de Fe y Mn: el ClO<sub>2</sub> reacciona con las formas solubles del hierro y manganeso, originando su precipitación y pudiendo ser eliminados a través de sedimentación y filtración (Jonnalagadda & Nadupalli, 2014).

Se han realizado ensayos en los que 0.3 mg/L de  $ClO_2$  eran necesarios para eliminar 1.0 mg de hierro, y 0.5 mg/L de  $ClO_2$  eran necesarios para eliminar 1.0 mg de manganeso (EPA, 1999).

# 2.3.2 *ClO*<sub>2</sub>, UN BIOCIDA OXIDANTE SIN SUBPRODUCTOS.

Un biocida debe ser un producto o materia activa que sea razonablemente efectivo para eliminar prácticamente toda la actividad microbiana. Las características y condicionantes de un biocida radican que en la conjunción coste, efectividad y medioambiente.

El mecanismo de acción microbiocida es diverso, encontrando biocidas que alteran la permeabilidad de las paredes celulares interfiriendo en procesos vitales, penetrando en paredes celulares y citoplasma donde destruyen los grupos proteicos esenciales para la vida, oxidando los grupos proteínicos dando lugar a la muerte de la célula, etc (Belío, 1997).

En primer lugar, se presentan los microbiocidas no oxidantes, los cuales no oxidan sus estructuras celulares, pero inhibe a los microorganismos mediante la interferencia de procesos vitales. En algunas aplicaciones son los más efectivos, estando en este grupo los fenoles clorados, compuestos orgánicos del estaño, derivados de la Triazina, sales de amonio cuaternario, carbonatos, compuestos órgano sulfurados, aminas, entre otros (Belío, 1997). Sin embargo, el alto coste de diversas aplicaciones, la creación de resistencia ante algunos productos, y los efectos toxicológicos y de daño medioambiental, suponen una barrera para la completa inserción de dichos biocidas, estando presentes en menos de un 20 % de las aplicaciones actuales (Clodos Technology STC, 2016).

Por otro lado, se presentan los extensamente utilizados microbiocidas oxidantes.

El mecanismo de un biocida oxidante consiste precisamente en oxidar los grupos proteínicos impidiendo la actividad enzimática normal y produciendo la muerte de la célula (Belío, 1997). Dicha actuación está basada en el ciclo de Kreps (Mamushina & Zubkova, 1992) al matar a los microorganismos por la interrupción del transporte y generación energética de la célula, durante la fosforilación en el ciclo de Krebs, inhibiendo la catálisis mediada por el Fe.

Los más utilizados son los derivados o productores de cloro, aunque últimamente se han desarrollado biocidas oxidantes a base de bromo.

## Los derivados clorados:

Los derivados clorados se utilizan como desinfectantes y para eliminar olores o sabores en el agua. La proporción de biocida a introducir depende de la demanda de cloro, el tiempo de contacto, el pH del agua, la temperatura, etc. Entre los derivados clorados se va a destacar el cloro gas por su extensa aplicación y su comparación directa con el dióxido de cloro.

## Cloro gas:

El cloro gas produce una reacción de hidrolización en el agua dando lugar a ácido hipocloroso y ácido clorhídrico.

$$Cl_2 + H_2O - HOCl + HCl$$

Cabe destacar que la acción biocida viene a cabo por el ácido hipocloroso, que tiene una proporción de 20:1 con respecto al ion hipoclorito.

El potente poder oxidante del ácido hipocloroso alcanza su máxima eficacia en las algas, manteniendo la limpieza de instalaciones con pequeño residual (Belío, 1997).

Sin embargo, los inconvenientes se encuentran bien definidos en la bibliografía, encontrando multitud de microorganismos que pueden presentar resistencia, o que no pueden ser eliminadas, como algunos tipos de bacterias. Además, el pH del agua es uno de los factores más influyentes en la efectividad del cloro como biocida, siendo su eficacia solo válida en rangos ácidos (EPA - United States Environmental Protection Agency, 1967).

Aunque el comportamiento del cloro es extensamente conocido, resulta de especial interés resaltar algunas de sus propiedades para compararlas posteriormente con el dióxido de cloro.

El cloro se utiliza teniendo en cuenta siempre su punto de ruptura, es decir, se necesita siempre añadir una cantidad de cloro (demanda de cloro) para que una vez superado dicho punto, comience a obtenerse cloro sin reaccionar, cloro libre residual, que es el que asegurará la desinfección.

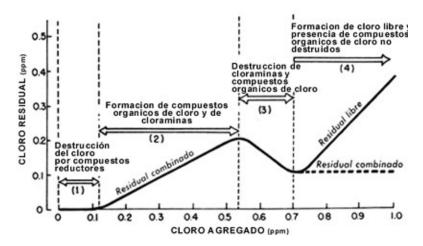


Ilustración 10: curva de demanda de cloro

Sin duda, el mayor inconveniente de la desinfección con derivados clorados, supone la generación de subproductos de la desinfección. Por ejemplo, las cloraminas se producen en el proceso de desinfección en presencia de amoniaco o compuestos nitrogenados. Al mezclarse el cloro con esta materia orgánica, se forman dichas cloraminas que posteriormente deberán ser eliminadas con la adicción de mayor cantidad de cloro.

Además, el cloro libre residual sigue reaccionando con otros contaminantes durante el proceso de desinfección, formando también clorofenoles y trialometanos, compuestos tóxicos, cancerígenos y de gran impacto medioambiental, lo que hace que exista un límite en la dosificación del cloro en los procesos (Belío, 1997), (EPA, 1999).

## Dióxido de cloro:

Como se ha comentado, el dióxido de cloro ( $ClO_2$ ) es una molécula pequeña, muy volátil, que reacciona con otras sustancias mediante oxidación, que aun perteneciendo al mismo tipo de biocida, su comportamiento es totalmente opuesto a, por ejemplo, el cloro que actúa por sustitución (Molina, 2012).

Dentro de esta clasificación, se puede analizar que el  $ClO_2$  tiene una resistencia a la oxidación baja, pero una capacidad de oxidación muy elevada.

Al tener un potencial de oxidación bajo, permite que las sustancias no tengan tendencia a reaccionar con el  $ClO_2$ , siendo por lo tanto más selectivo en sus reacciones.

Por el contrario, la capacidad de oxidación se refiere al número de electrones transferidos durante una reacción de reducción u oxidación. El átomo de cloro presente

en la molécula de  $ClO_2$  tiene un número de oxidación +4, por lo que el dióxido de cloro acepta 5 electrones cuando se reduce a ion cloruro. De ello se obtiene que teóricamente el  $ClO_2$  tiene una capacidad de oxidación de más de 2.5 veces que el cloro.

Tanto el cloro como el dióxido de cloro son agentes oxidantes, es decir, reciben electrones. Por un lado, el cloro tiene la capacidad de tomar 2 electrones, mientras que el dióxido de cloro tiene la capacidad de tomar 5 (Gates Chemical Laboratory, 1933). Esta mayor capacidad, junto con la desventaja del cloro de formar derivados clorados con la materia orgánica, es una de las características que explican la mayor efectividad del dióxido de cloro (Rivera, 2016).

Oxidante	Fuerza de oxidación	Capacidad de oxidación
Ozono	2,07	2e-
Peróxido de hidrógeno	1,78	$2e^-$
Ácido hipocloroso	1,49	2e <sup>-</sup>
Ácido hipobromoso	1,33	$2e^-$
Dióxido de cloro	0,95	5e-

Tabla 1: Potenciales de oxidación de varios oxidantes (Lenntech, 2017)

En la siguiente tabla, se realiza una comparación de la disponibilidad de "cloro", ya que es la materia activa que se toma como referencia para la desinfección. Dicha proporción de cloro disponible se calcula a partir del cloro gas. De los resultados experimentados se muestra que el dióxido de cloro nos da un valor de 263 % (Belío, 1997).

Agente	Cloro disponible (%)
Cloro gas	100
Hipoclorito de calcio	99,2
Hipoclorito de calcio comercial	70-74
Hipoclorito de sodio	95,2
Monocloramina	138
Tricloramina	177
Dióxido de cloro	263

Tabla 2: Disponibilidad de cloro por mol de peso

Se ha comentado que uno de los inconvenientes principales de otras materias activas es la generación de subproductos durante el proceso de desinfección. Como queda corroborado, esto reduce la efectividad del producto, pero también origina contaminantes potencialmente peligrosos, por ejemplo, trihalometanos, que desaconsejan o limitan el uso de dichas materias activas en multitud de aplicaciones.

Se ha corroborado en multitud de ocasiones que los subproductos producidos por el dióxido de cloro son escasos o incluso nulos en muchas ocasiones, y que, en el caso de producirse, no son perjudiciales para la salud ni el medio ambiente (Belío Aragón, 2015).

La agencia de protección medioambiental ya había realizado a finales del siglo XX un estudio minucioso de los subproductos que el dióxido de cloro producía, analizando los productos basados en dióxido de cloro gas existente en ese momento.

Dicho informe revela que el dióxido de cloro puede generar cloritos y cloratos ante la presencia de otras materias activas o de algunos componentes en el agua (EPA, 1999).

Cuando el dióxido de cloro reacciona con los componentes orgánicos y los oxida, se puede formar el subproducto clorito  $(ClO_2^-)$ . Además, en mezclas no estequiométricas para formar dióxido de cloro, también se puede encontrar el subproducto clorato  $(ClO_3^-)$  (Stevens, 1982). Aunque con límites en la legislación, dichos compuestos no están considerados como peligrosos para el medioambiente y la salud (EPA, 1999).

El estudio detallado sobre la formación de subproductos con el uso de la tecnología pura actual de dióxido de cloro se realizará en el primer bloque del proyecto, ya que el origen de muchos de los subproductos que se narran en diversa bibliografía, radican en que la tecnología usada para dichas aplicaciones carecía de dióxido de cloro puro.

Por último, pero no por ello menos importante, el dióxido de cloro tiene también un gran potencial en la eliminación de la biocapa (biofilm y biofouling) (Clodos Technology STC, 2016).

El dióxido de cloro oxida la matriz de polisacáridos que mantiene unido el biofilm. Durante esta reacción el dióxido de cloro es reducido a iones de cloruro. Estos se dividen en trozos de biofilm que se mantienen estables. Cuando el biofilm empieza a crecer de nuevo, se crea un ambiente ácido y los iones cloruro se transforman en dióxido de cloro que se encarga de eliminar el biofilm restante manteniendo las instalaciones limpias y totalmente desinfectadas (Belío Aragón, 2015).

Normalmente la biocapa es difícil de atacar con otras materias activas ya que la materia orgánica forma una capa de protección de los microorganismos, por lo que dichos productos no llegan al interior de la capa donde están situadas las células que originan el biofilm (Lenntech, 2017).

Es por dichas características que se denomina al dióxido de cloro como el biocida oxidante de mayor eficacia de entre todas las materias activas.

A través de este repaso bibliográfico sobre las características físico-químicas del dióxido de cloro, se ha pretendido hacer hincapié en los resultados basados en análisis y experiencias con el dióxido de cloro gas puro, no cayendo en el error de introducir resultados tomados de aplicaciones concretas, en donde las tecnologías de dióxido de cloro carecían de pureza y estabilidad.

Las características físico-químicas que se han expuesto, son las que se estudiarán en detalle y se intentarán corroborar en el primer bloque del proyecto en el laboratorio de química de la Universidad Pontificia Comillas.

Actualmente, al disponer de una tecnología de dióxido de cloro puro y estable (Clodos Technology STC, 2016), se deberían obtener los mismos resultados en cuanto a poder de desinfección, comportamiento orgánico e inorgánico, etc., que los estudios sobre la ciencia del dióxido de cloro exponen. Ello será pues el objetivo de dicho bloque del proyecto.

# 2.4 TECNOLOGÍAS TRADICIONALES BASADAS EN ClO<sub>2</sub> NI PURO NI ESTABLE

Aunque a través del estudio del dióxido de cloro como materia activa y del desarrollo y estado del arte de sus aplicaciones, para concluir este apartado del proyecto, se considera necesario terminar con la misma pregunta con la que se empezó.

Ahora que se ha expuesto que las características físico-químicas del dióxido de cloro puro lo convierten en la mejor materia activa en aplicaciones biocidas y de desinfección, y habiendo sido inventada dicha materia activa hace más de 200 años, ¿cómo es que el desarrollo y universalización de sus aplicaciones ha sido tan lento y en ocasiones poco respaldado?

En primer lugar, la bibliografía nos muestra que una de las desventajas mayores del dióxido de cloro reside en la peligrosidad de su generación. Como ya se ha comentado, cuando la concentración del gas dióxido de cloro supera un 10 % en el aire, existe un riesgo elevado de explosión (Lenntech, 2017).

Esta característica sin duda ha llevado a un retraso al desarrollo de las tecnologías basadas en  $ClO_2$  debido a las grandes medidas de seguridad y limitaciones que había que considerar. La agencia de protección medioambiental ya determinaba a principios del siglo XX que dentro de los inconvenientes del dióxido de cloro se incluía que era un gas explosivo y difícil de manejar, por lo que debía ser generado en el sitio de la aplicación (generación in-situ), siendo además costoso el manejo del producto, ensayos o muestras de laboratorio, etc., (EPA, 1999).

Analizando dicho informe queda demostrado que incluso hasta finales del siglo XX (sigue siendo vigente en muchas tecnologías de la actualidad) el dióxido de cloro solo podía ser generado in-situ, mediante reactores especiales que realizaran la mezcla. Queda palpable que, con estas tecnologías tradicionales, el número de aplicaciones se reducía muy considerablemente, y los costes eran altos. Así pues, queda explicado el por qué durante el siglo XIX y XX, tan solo se realizaron aplicaciones en grandes industrias papeleras y potabilización de aguas, ya que debido a los grandes consumos de dióxido de cloro y las ventajas que ofrecían, hacía rentable el instalar reactores de producción fijos en su industria, estableciendo las rigurosas medidas de seguridad para su funcionamiento (Industrial Plastics Canada, 2017).

Sin embargo, los inconvenientes de las tecnologías tradicionales basadas en  $ClO_2$  no recaen solo en la necesidad de generación in-situ, y sus altas medidas de seguridad. Queda igualmente reflejado por muchos autores la dificultad tanto de transporte como de almacenaje del  $ClO_2$ .

Dichas tecnologías tradicionales no podían ser transportadas por su riesgo explosivo y su inestabilidad (Lenntech, 2017), y no podía ser comprimido ni comercialmente almacenado debido a que era altamente explosivo bajo presión (EPA - United States Environmental Protection Agency, 1967).

Realmente con los condicionantes expuestos, queda más que corroborado las razones por las que el dióxido de cloro, a pesar de ser químicamente aceptado como el mejor desinfectante y biocida, ha tenido una expansión y aceptación lenta.

No obstante, existe un condicionante más que limita y desacredita el uso de las tecnologías tradicionales del dióxido de cloro, y es la pureza con la que se genera el dióxido de cloro.

El dióxido de cloro que se genera con las tecnologías tradicionales mediante reactores carece de pureza, por lo que los resultados y conclusiones sobre el  $ClO_2$  que muchos autores han extraído de tales aplicaciones no son válidas, ya que los resultados son falseados por las impurezas y subproductos, no por el  $ClO_2$ .

Aunque la falta de pureza del  $ClO_2$  tradicional es bien conocida por estamentos y científicos, en muchas ocasiones se ha asociado erróneamente al propio  $ClO_2$  los malos resultados o subproductos encontrados.

Ningún fabricante durante el siglo XIX y XX ha asegurado más de un 60% de *ClO*<sub>2</sub> en el producto final generado por los reactores (Clodos Technology STC, 2016).

Ello es debido a que si los generadores realizaban la mezcla estequiométrica para generar  $ClO_2$  puro, existía un gran riesgo de inestabilidad y explosión, por lo que, por ello, se introduce un exceso de uno de los componentes, normalmente clorito, para reducir el riesgo de explosión. Es por ello, que los autores más rigurosos siempre han intentado medir la pureza del  $ClO_2$ , midiendo también el exceso de cloro producido, etc., como se muestra en las siguientes fórmulas: (EPA, 1999) (Gordon & A. Rosenblatt, Chlorine Dioxide: The current state of the art, 2005) (Gordon & al, 1990) (AENOR, 2009).

$$Purity = \frac{[ClO_2]}{[ClO_2] + [FAC] + [ClO_2^-] + [ClO_3^-]} \times 100$$

$$Excess Cl_2 = \frac{[Cl_2]}{[ClO_2] + [ClO_2^-] + \frac{(67.45)}{83.45}[ClO_3^-] \times \frac{70.91}{2 \times 67.45}} \times 100$$

Ilustración 11: Cálculo de pureza del ClO2 y exceso de Cl2 generado (AENOR, 2009)

Debido a estas impurezas que se producen en la generación del dióxido de cloro mediante los reactores tradicionales, se encuentran multitud de referencias donde se expone que el  $ClO_2$  produce durante el proceso de desinfección cloro, algunos subproductos de la desinfección, trihalometanos, etc., (Stevens, 1982), (Jonnalagadda & Nadupalli, 2014), (Lenntech, 2017). Sin embargo, tras lo expuesto, se puede comprender que dichos compuestos no son generados por el  $ClO_2$  durante la desinfección, sino que son generados directamente en el proceso de generación del  $ClO_2$  mediante los reactores tradicionales.

Como corroboración de que los reactores tradicionales generan un  ${\it ClO}_2$  no puro, presentando diversos subproductos durante la generación, se expone la información que ya publicaba la agencia de protección medioambiental en 1967, aunque estudios recientes reflejan eficiencias claramente menores a las representadas en esta tabla.

GENERATOR TYPE	MAIN REACTIONS Reactants, byproducts, key reactions, and chemistry notes	SPECIAL ATTRIBUTES	
ACID-CHLORITE:	4HCI + 5NaClO <sub>2</sub> → 4ClO <sub>2(sq)</sub> + ClO <sub>3</sub> *	Chemical feed pump interlocks required.	
(Direct Acid System)	<ul> <li>Low pH</li> </ul>	Production limit ~ 25-30 lb/day.	
	<ul> <li>CIO<sub>3</sub> possible</li> </ul>	Maximum yield at ~80% efficiency.	
	<ul> <li>Slow reaction rates</li> </ul>		
AQUEOUS CHLORINE-	Cl <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O → [HOCl / HCl]	Excess Cl <sub>2</sub> or acid to neutralize NaOH.	
CHLORITE:		Production rates limited to ~ 1000 lb/day.	
(Cl <sub>2</sub> gas ejectors with chemical	[HOCI/HCI] + NaCIO₂ →	High conversion but yield only 80-92%	
pumps for liquids or booster	CIO <sub>2(g)</sub> + H/OCI· + NaOH + CIO <sub>3</sub> ·	More corrosive effluent due to low pH (~2.8-3.5).	
pump for ejector water).	Low pH	Three chemical systems pump HCl,	
	<ul> <li>ClO<sub>3</sub> possible</li> </ul>	hypochlorite, chlorite, and dilution water to reaction chamber.	
	<ul> <li>Relatively slow reaction rates</li> </ul>		
RECYCLED AQUEOUS CHLORINE OR "FRENCH	2HOCl + 2NaClO₂ → 2ClO₂ + Cl₂ + 2NaOH	Concentration of ~3 g/L required for maximum efficiency.	
LOOP*TM		Production rate limited to ~ 1000 lb/day.	
(Saturated Cl₂ solution via a recycling loop prior to mixing with chlorite solution.)	<ul> <li>Excess Cl<sub>2</sub> or HCl needed due to NaOH formed.</li> </ul>	Yield of 92-98% with ~10% excess Cl₂ reported. Highly corrosive to pumps; draw-down calibration needed. Maturation tank required after mixing.	
GASEOUS CHLORINE-	Cl2(g) + NaClO2(aq) → ClO2(aq)	Production rates 5-120,000 lb/day.	
CHLORITE	<ul> <li>Neutral pH</li> </ul>	Ejector-based, with no pumps. Motive water is	
(Gaseous Cl₂ and 25% solution	<ul> <li>Rapid reaction</li> </ul>	dilution water. Near neutral pH effluent. No excess Cl <sub>2</sub> . Turndown rated at 5-10X with yield	
of sodium chlorite; pulled by ejector into the reaction column.)	<ul> <li>Potential scaling in reactor under vacuum due to hardness of feedstock.</li> </ul>	of 95-99%. Less than 2% excess Cl <sub>2</sub> . Highly calibrated flow meters with min. line pressure ~ 40 psig needed.	
GASEOUS CHLORINE-	Cl <sub>2(g)</sub> + NaClO <sub>2(s)</sub> → ClO <sub>2(g)</sub> + NaCl	Cl <sub>2</sub> gas diluted with N <sub>2</sub> or filtered air to produce	
SOLIDS CHLORITE MATRIX	<ul> <li>Rapid reaction rate</li> </ul>	~8% gaseous CIO <sub>2</sub> stream. Infinite turndown is possible with >99% yield. Maximum rate to	
(Humidified Cl₂ gas is pulled or pumped through a stable matrix containing solid sodium chlorite.)	New technology	~1200 lb/day per column; ganged to >10,000 lb/day.	
ELECTROCHEMICAL	NaClO <sub>2(eq)</sub> → ClO <sub>2(aq)</sub> + e <sup>-</sup>	Counter-current chilled water stream accepts	
(Continuous generation of CIO <sub>2</sub> from 25% chlorite solution recycled through electrolyte cell)	New technology	gaseous CIO <sub>2</sub> from production cell after it diffuses across the gas permeable membrane. Small one-pass system requires precise flow for power requirements (Coulombs law).	
ACID/PEROXIDE/CHLORIDE	$2NaClO_3 + H_2O_2 + H_2SO_4 \Rightarrow 2ClO_2 + O_2 + NaSO_4 + H_2O$	Uses concentrated H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> and H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .  Downscaled version; Foam binding; Low pH.	

Ilustración 12: Generadores comerciales tradicionales de ClO2 (EPA, 1999)

# CAPITULO 3 Descripción del proyecto realizado

# 3.1 MOTIVACIÓN

Con la realización de este proyecto se pretende adquirir una completa comprensión del campo de la desinfección y tratamiento de agua.

Como se ha podido analizar, tener un buen conocimiento de los procesos de tratamiento y desinfección de agua deriva en una óptima comprensión de multitud de procesos industriales en distintos sectores.

Se pretende adquirir una importante experiencia en el manejo del producto, pudiendo corroborar las propiedades químicas teóricas con los diversos ensayos de desinfección y caracterización realizados en el laboratorio de química de ICAI. Además, con la oportunidad de visitar y analizar con profesionales diversos procesos industriales en los que se está utilizando el dióxido de cloro en sus procesos, permite ampliar la visión del proyecto, y ser consciente de las peculiaridades industriales de cada tipo de industria.

Durante el ciclo formativo universitario, no ha sido extensa la inserción en el campo del tratamiento y desinfección del agua, por lo que esto añade una motivación más a la realización de este proyecto. Sin duda, el estudiar y profundizar en un nuevo campo de la ingeniería supone ampliar mi perspectiva como ingeniero, desarrollando una de las habilidades más importantes dentro de la ingeniería industrial como es la amplitud de conocimiento entre diversas ramas de la ingeniería.

Por último, el carácter innovador del proyecto radica en la ausencia de experiencias previas en el manejo del dióxido de cloro puro y estable. La estabilización del producto en una solución acuosa se creó hace menos de 20 años, por lo que las distintas aplicaciones industriales y la novedad tecnológica que supone en sus procesos se están empezando a analizar en la industria en los últimos 2-3 años.

Por ello, la posibilidad de estar inmerso en una nueva tecnología dentro del campo de la desinfección, que en multitud de ocasiones supone un cambio de paradigma para los profesionales del sector, supone una gran experiencia y motivación personal, ya que es un ejemplo más del constante cambio de la sociedad en general, y el ámbito de la ingeniería en particular.

## 3.2 OBJETIVO

El objetivo principal de este proyecto radica en realizar un estudio tanto de las características físico-químicas de las nuevas tecnologías basadas en dióxido de cloro puro y estable, como de las aplicaciones industriales en las que se puede estar desarrollando en la actualidad.

Debido al pobre conocimiento que se encuentra en diversos centros académicos e industriales sobre la tecnología del dióxido de cloro, en ocasiones confundida con otros productos o tecnologías tradicionales, se va a realizar el estudio desde la concepción inicial del dióxido de cloro, para de esta manera realizar un análisis completo, contrastando los resultados obtenidos en los ensayos realizados en el laboratorio químico y en la industria.

Por lo tanto, se procederá a alcanzar el objetivo global del proyecto en distintas etapas:

- Familiarización con las nuevas tecnologías de desinfección basadas en dióxido de cloro puro y estable, logrando analizar las diferencias con las tecnologías tradicionales basadas en un producto no puro ni estable.
- ➤ Generación de dióxido de cloro puro y estable. Estudio y calibración metrológica de equipos del laboratorio de ICAI para la medida de su concentración y residual.
- Caracterización orgánica e inorgánica del dióxido de cloro puro y estable mediante protocolos y ensayos de desinfección realizados en el laboratorio de química de ICAI.
- Establecer el comportamiento del dióxido de cloro en pruebas de desinfección, hallando el poder de desinfección y su comparativa con otros desinfectantes.
- Estudio de aplicaciones industriales del dióxido de cloro y profundización en un estudio de viabilidad técnico-económico del dióxido de cloro en una aplicación concreta en una planta desaladora por ósmosis.

# CAPITULO 4 ClO<sub>2</sub> puro y estable – Estudio en laboratorio químico

# 4.1 MATERIA ACTIVA: DIÓXIDO DE CLORO PURO Y ESTABLE

# 4.1.1 EMPRESA COLABORADORA Y CERTIFICACIÓN DEL PRODUCTO

La detallada redacción del estado del arte del dióxido de cloro pretende resaltar diversas características sobre las tecnologías que han acompañado al dióxido de cloro desde su invención hace más de 200 años.

Debido a las medidas de seguridad que eran necesarias en toda aplicación tradicional, las tecnologías tradicionales, muchas de ellas todavía presentes en la actualidad, comercializan multitud de productos basados en dióxido de cloro, pero que carecen de pureza y estabilidad de concentración necesarias, por lo que la generación de subproductos o efectos secundarios en las aplicaciones han venido acompañando al contexto del dióxido de cloro desde su invención. Sin embargo, se ha comprobado como la ciencia establece unas propiedades excelentes al dióxido de cloro, catalogándolo como la materia activa con mayor potencial de desinfección entre los conocidos (EPA, 1999).

Co la invención en las últimas décadas de una solución acuosa de dióxido de cloro que asegura la estabilidad en su concentración y pureza del mismo, permite que todas las bondades que la ciencia establece sobre el dióxido de cloro sea fácilmente trasladable a las aplicaciones reales.

Como se ha comentado, en el contexto actual del dióxido de cloro todavía conviven una mayoría de tecnologías tradicionales, donde la pureza y estabilidad del producto no están presentes, por lo que los resultados de las aplicaciones difieren de los que se intentan corroborar en este proyecto.

Del mismo modo, diversas marcas comerciales comercializan productos basados en dióxido de cloro que, aunque a nivel de marketing aseguran su pureza, simplemente intentando pedir certificaciones o análisis tras las aplicaciones se concluye que son mera propaganda comercial. Es por ello que, incluso en la actualidad, existe dificultad en encontrar un producto basado el dióxido de cloro puro y estable.

Gracias a la colaboración existente entre la Universidad Pontificia Comillas ICAI y la empresa de ingeniería Servicios Técnicos de Canarias, se ha podido disponer de un producto basado en dióxido de cloro que asegura y certifica su pureza y concentración estable. Aunque la empresa STC bajo la marca de Clodos Technology dispone de una amplia gama comercial de productos basados en dióxido de cloro para diferentes aplicaciones, en ocasiones la diferencia entre ellos radica únicamente en la forma de generación o la concentración del producto final. Por ello, se ha utilizado uno de sus productos estándar para la realización de todas las pruebas del laboratorio de química de ICAI.

SERVICIOS TÉCNICOS DE CANARIAS, S.L.U.
Fâbrica/Factory: Pol. Ind. CONPISA - C/t a Loma, 5 - 28864 Ajalvir (Madrid)
Officinas/Offices: Av. Fóco. 6' Loca, 19 - Of. 8 - 35011 Las Palmas (España/Spain)
1el./Phone: 4/34) 282 283 150 - Fax: 4/34) 282 283 150
Administración/Administration
Servicio Técnico/Tecnical Service
434 282 283 150

Servicio Técnico/Tecnical Service
434 482 293 150





Ilustración 13: Empresa colaboradora del proyecto STC.

Por lo tanto, el producto utilizado para realizar la caracterización orgánica e inorgánica y el potencial de desinfección del dióxido de cloro en el laboratorio de química de la universidad, y para realizar los estudios de aplicaciones industriales, se puede definir como una solución acuosa donde se ha conseguido estabilizar el gas dióxido de cloro, asegurando una pureza del 99.9 %.

En la siguiente imagen, se puede analizar el informe que certifica la pureza del producto utilizado (bajo nombre comercial CLODOS PURO), analizando la ausencia de impurezas en el producto y de subproductos durante el proceso de desinfección.



Ilustración 14: Certificado pureza del producto basado en dióxido de cloro puro y estable.

(Control microbiológico Bilacon, 2017)

En desarrollos siguientes se nombrará como dióxido de cloro o  $ClO_2$ , al dióxido de cloro puro y estable en concentración el cual es la materia activa utilizada durante todos los ensayos realizados.

## **4.1.2** COMPONENTES DEL PRODUCTO.

La solución acuosa resultante donde se presenta el dióxido de cloro puro y estable es consecuencia de la mezcla estequiométrica de dos componentes y agua. Dichos componentes se denominan reactivo A y activador B.

## Reactive A

El reactivo A es un producto fácilmente accesible en el mundo industrial como es el Clorito Sódico. En la siguiente imagen se presentan las características técnicas del reactivo A utilizado para la generación del producto final.

#### MEMORIA TÉCNICA Reactivo A

### Características físico-químicas del preparado

Aspecto (estado físico y color a 20°C): Líquido, amarillento claro

Olor: Inodoro

pH a 20°C: >12 (Solución 100 g/L H2O)

Punto de descomposición: 180 ÷200 °C en estado sólido

Punto de fusión/punto de congelación: Temperaturas de cristalización:

+10°C (Disolución 34,5%) -10°C (Disolución 25%)

-10°C (Disolución 25%) -2°C (Disolución 7,5%)

Punto de inflamación: No inflamable Propiedades explosivas: No explosivo

Propiedades comburentes: Líquido comburente: Categoría 1: Puede provocar un incendio o una explosión; muy comburente.

Densidad relativa a 20°C: Aproximadamente de 1,2 a 1,31 g/ml en función de concentración.

Solución en agua: Altamente Miscible

## Estabilidad del producto

La sustancia es estable en condiciones ambientales normales y en condiciones previsibles recomendadas de temperatura y presión durante su almacenamiento y manipulación.

#### Condiciones de conservación

Evitar temperaturas inferiores a -10°C (cristaliza)

Condiciones especiales: Mantener el producto separado de inflamables, combustibles, ácidos y orgánicos. Evitar la luz solar directa.

## Tipo de envase y contenido neto

Plástico (PP, PVC, PE, PHDE). Envases de 5,20, 200 y 1.000 litros

Ilustración 15: Memoria Técnica Reactivo A (STC, 2016).

De la memoria técnica del reactivo A se pueden extraer dos precauciones durante el almacenaje y manejo de dicho producto químico. Se debe evitar el derrame de dicho producto debido a sus propiedades comburentes, especialmente cuando puede llegar a estar en contacto con ácidos. En segundo lugar, se debe asegurar que la temperatura de almacenaje nunca sea menor de 0°C ya que se produce una progresiva cristalización del clorito sódico a temperaturas inferiores.

Aunque dicho producto es ampliamente comercializado, se debe asegurar la adquisición de clorito sódico de alta calidad (certificación alimentaria), evitando las impurezas que pueden ser origen de una generación del producto final no estequimétrico, derivando en posteriores impurezas en el producto final de dióxido de cloro.

El análisis de impurezas y parámetros químicos del reactivo A utilizado para la generación del dióxido de cloro se expone en el siguiente informe.

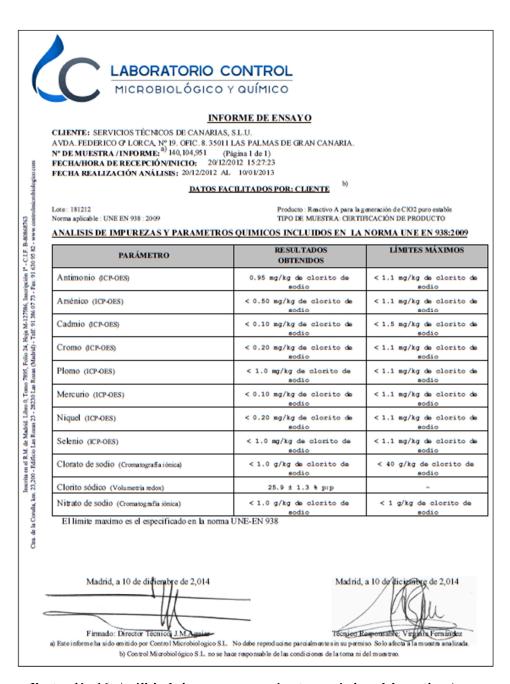


Ilustración 16: Análisis de impurezas y parámetros químicos del reactivo A. (Laboratorio control microbiológico y químico, 2012)

## - Activador B

Tal y como se recoge en la ficha técnica del componente, el activador B es una mezcla estabilizada en solución acuosa de Hidrógeno Sulfato de Sodio.

En dicho activador B están presentes diversos estabilizadores y compuestos que son fundamentales para la posterior generación de dióxido de cloro puro y estable. Como es entendible, no se dispone de un mayor detalle en dichos componentes ya que suponen el secreto profesional de esta tecnología para la obtención de dióxido de cloro puro y estable.

La siguiente memoria técnica resume las características principales del activador B.

# MEMORIA TÉCNICA ACTIVADOR B PARA GENERACIÓN DE CLO<sub>2</sub> PURO Y ESTABLE

## Características físico-químicas del preparado

Producto Mezcla estabilizada en solución acuosa de Hidrógeno Sulfato de Sodio,

Estado físico a 20°C líquido

Punto de ebullición 100 °C

Punto de inflamación No inflamable (>60°C)

## Utilización del producto

ACTIVADOR B para generación in situ de dióxido de cloro puro y estable.

## Estabilidad del producto

La sustancia es estable en condiciones ambientales normales y en condiciones previsibles recomendadas de temperatura y presión durante su almacenamiento y manipulación

#### Condiciones de conservación

Por debajo de 10°C cristaliza, recuperando sus propiedades mediante calentamiento y agitación prolongada. Mantener alejado de fuentes de calor, humedad y metales.

#### Información relativa al transporte

No relevante

## Tipo de envase y contenido neto

Plástico (PP, PVC, PE, PHDE). Envases de 2, 5, 20, 200 y 1.000 litros

Ilustración 17: Memoria técnica activador B (STC, 2016).

Al igual que ocurre con el reactivo A, el componente cristaliza por debajo de 10°C por lo que se debe prestar la misma precaución durante almacenaje y transporte del activador B, evitando bajas temperaturas.

## 4.1.3 GENERACIÓN DE PRODUCTO FINAL (CIO2 PURO Y ESTABLE).

Como se ha comentado, la solución acuosa final que contiene dióxido de cloro puro y estable se genera a partir de los componentes A y B analizado junto con agua.

Para la generación del producto final, se han seguido los protocolos establecidos por la empresa colaboradora STC. Cabe matizar que las cantidades equivalentes a añadir de Reactivo A y Activador B que se indican en el protocolo son tan solo una aproximación para la obtención de una concentración determinada. Dichas cantidades varían según la concentración final que se requiera de dióxido de cloro.

Lo que si se debe resaltar del proceso de generación es que, como medida de seguridad, nunca se debe mezclar directamente el Reactivo A y el Activador B sin la presencia de agua. Las razones radican en el inestable comportamiento químico que resulta de mezclar un fuerte ácido con una base de manera directa.

Otros parámetros que se deben tener en cuenta es la ausencia de agitación durante el proceso (al producir agitación se facilita la volatilidad del gas), pero si la mezcla tras la generación y antes de utilizar el producto, para evitar la estratificación del producto final tal y como se comentará en puntos siguientes de esta memoria.

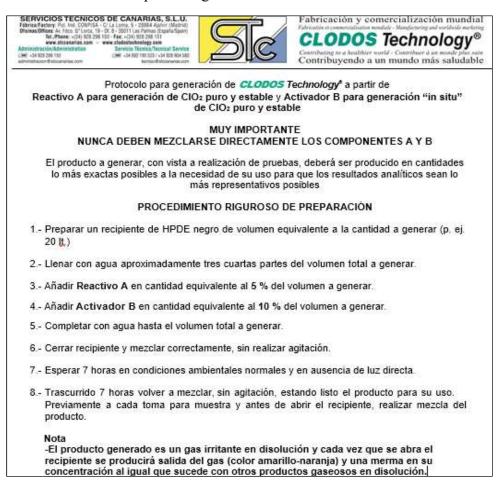


Ilustración 18: Protocolo de generación de dióxido de cloro puro y estable (STC, 2016).

# 4.2 ESTUDIO QUÍMICO Y POTENCIAL DE DESINFECCIÓN – LABORATORIO QUÍMICA DE ICAI

Aunque las certificaciones y homologaciones ratifican que el producto disponible está compuesto únicamente por dióxido de cloro puro y estable, uno de los objetivos principales de este proyecto radica en la familiarización y estudio de estas nuevas tecnologías de dióxido de cloro, por lo que en el laboratorio de química de ICAI se van a realizar los ensayos necesarios para poder realizar un estudio del comportamiento orgánico e inorgánico del dióxido de cloro, junto con la obtención de algunas de sus características principales como el poder de desinfección. Aunque la ciencia del dióxido de cloro, expuesta en el estado del arte, ya analiza dichas propiedades, es un objetivo el lograr una justificación y corroboración de dichas características a través de los ensayos a realizar en el laboratorio.

## 4.2.1 GENERACION DEL PRODUCTO

## - Protocolo de generación: Solución acuosa reactivo A + activador B.

Aunque en el anterior punto de esta memoria ya se ha expuesto el protocolo de generación del producto final a partir de los componentes A, B y agua, se debe matizar dicho protocolo para el proceso realizado de generación de dióxido de cloro puro y estable durante los ensayos del laboratorio.

Con el objetivo de reducir al mínimo la manipulación de los diversos componentes durante la generación del dióxido de cloro, se va a partir directamente de una dilución acuosa de reactivo A (reactivo A + agua) y del reactivo B. De esta manera, solo con la adicción del activador B se producirá la reacción que generará dióxido de cloro puro y estable.

En el siguiente protocolo se describe dicho proceso de generación para 20 litros de producto final. Sin embargo, para los ensayos realizados en el laboratorio se opta por generar progresivamente el producto en menores cantidades para facilitar el manejo y almacenaje.

### ! IMPORTANTE ;

El presente protocolo estará adherido al envase de generación "in situ"

Protocolo para generación" in situ" de

CLODOS Technology®

**CLODOS** Technology<sup>®</sup> es un producto de generación "in situ" utilizando la DILUCIÓN ACUOSA DE REACTIVO A y el ACTIVADOR B que se acompaña, con el siguiente protocolo:

- Abrir este envase de DILUCIÓN ACUOSA DE REACTIVO A (previa agitación de su contenido) e introducir el contenido de 2 litros del componente ACTIVADOR B
- 2.- Cerrar firmemente este envase y remover la mezcla correctamente
- 3.- Sustituir la etiqueta del envase, pegando la que se acompaña del producto final generado.
- 4.- Esperar un mínimo de 7 horas en condiciones ambientales normales y en ausencia de luz directa.
- 5.- Trascurridas 7 horas volver a mezclar, sin agitación, estando listo el producto para su uso.
- 6.- Leer detenidamente la etiqueta y ficha de seguridad del producto generado "in situ" para una correcta manipulación y uso.
- 7.- No mantener el producto en el envase más de 3 meses por posible degradación del material.

#### Ilustración 19: Protocolo generación dióxido de cloro dilución acuosa A + activador B (STC, 2016).

Las garrafas en las que se almacenan los componentes pertenecen al formato 18+2:

- i. Garrafa de 20 litros con 18 litros de dilución acuosa A.
- ii. Garrafa de 2 litros con 2 litros de activador B.







Ilustración 20: Garrafas de componentes utilizadas para la generación del producto en el laboratorio.

## - Medidas de seguridad requeridas

Aunque a estas alturas exista una amplia comprensión tanto del producto final como de los componentes que se van a manejar, antes del inicio de cualquier ensayo en el laboratorio o manejo de los productos se debe analizar las medidas de seguridad requeridas para dichos componentes y producto final.

Aunque algunas ya han sido comentadas con anterioridad, las siguientes medidas de seguridad son extraídas de las fichas de seguridad de cada componente y del informe de sanidad sobre manipulación de los productos (Consejería de Sanidad, 2016).

## Controles de la exposición:

A.- Medidas generales de seguridad e higiene en el ambiente de trabajo:

Como medida de prevención se recomienda la utilización de equipos de protección individual básicos, con el correspondiente ""marcado CE"" de acuerdo al R.D.1407/1992 y posteriores modificaciones. Las indicaciones contenidas en este punto se refieren al producto puro. Las medidas de protección para el producto diluido podrán variar en función de su grado de dilución, uso, método de aplicación, etc. Para determinar la obligación de instalación de duchas de emergencia y/o lavaojos en los almacenes se tendrá en cuenta la normativa referente al almacenamiento de productos químicos aplicable en cada caso.

B.- Protección respiratoria.

Será necesario la utilización de equipos de protección en el caso de formación de nieblas o en el caso de superar los límites de exposición profesional si existiesen.

- C.- Protección específica de las manos.
- D.-Protección ocular y facial
- E.- Protección corporal

ATENCIÓN: Este producto contiene un gas disuelto en agua. La exposición directa al gas puede ser irritante. Producto fotosensible, no exponer a la luz solar. Manipular en lugar ventilado y hacer uso de mascarilla de protección. En caso de derrame o contacto diluir con agua abundante. La concentración del producto es kineticamente estable de 30 a 45 días, pudiendo disminuir después de este tiempo. El envase puede sufrir oxidación al cabo de varios meses de almacenamiento resultando envejecido y quebradizo por lo que se recomienda vaciar de producto antes de TRES meses una vez producido y mantener el envase en condiciones adecuadas de almacenamiento. No mezclar ni poner en contacto con ácidos bases, agentes oxidantes y reductores o fuentes de calor.

# RECOMENDACIONES PARA CASOS DE INTOXICACIÓN O ACCIDENTE:

Los síntomas pueden aparecer desde los primeros minutos hasta 24 -48 horas después de la ingestión o inhalación, por lo que se aconseja vigilancia. Las manifestaciones clínicas que se pueden producir en caso de exposición y/o contacto son: de irritación a corrosión en ojos, piel y mucosas; náuseas, vómitos, diarrea y dolor abdominal intenso; irritación faringo-laríngea, tos seca, taquipnea, sibilancias, sensación de disnea y quemazón torácico, edema pulmonar, broncoespasmos.

Medidas básicas de actuación: Retire a la persona del lugar de la exposición y quite la ropa manchada o salpicada. En contacto con los ojos, lavar con abundante agua al menos durante 15 minutos. En contacto con la piel, lavar con abundante agua y jabón, sin frotar.

#### **ETIQUETADO**

### CONSEJOS DE PRUDENCIA:

H319: Provoca irritación ocular grave

P264: Lavarse concienzudamente tras la manipulación.

P280: Llevar guantes/prendas/gafas/ máscara de protección.

P305 + P351 + P338: EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Aclarar cuidadosamente con agua durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto, si lleva y resulta fácil. Seguir aclarando.

En la siguiente ilustración se exponen las etiquetas con los pictogramas normalizados que se requieren según las medidas de seguridad que se han expuesto.





Ilustración 21: Etiquetas de componentes con pictogramas de seguridad requeridos.

## - Estratificación del producto final y componentes.

Aunque se había realizado un estudio previo de las fichas técnicas de cada componente y de los protocolos de generación, durante los primeros ensayos se analizaba que el producto final tenía siempre una concentración algo menor a la esperada.

Como se estaban realizando los primeros ensayos previos para el manejo del producto, no se determinó en primera instancia la causa de dicha desviación, pero analizando con detalle el protocolo de generación se observó que al tomar las cantidades de cada componente (dilución de reactivo A y activador B) para la generación del producto final no se volteaban las garrafas para asegurar la mezcla homogénea de los componentes.

Esto se debe al fenómeno de estratificación que se produce durante el almacenaje de los componentes o producto final, o durante la generación o almacenaje del producto final.

Al tomar la cantidad requerida de ambos componentes para la generación del producto, se realizaba desde la parte superior de las garrafas mediante una pipeta, por lo que el efecto del fenómeno de estratificación estaba presente si no se produce una homogeneización previa de los componentes mediante volteo o movimiento de las garrafas.

El proceso de generación se caracteriza por ser lento, aproximadamente alrededor de 7 horas para asegurar el final de la reacción, pero normalmente durante la propia generación la estratificación no es un problema. Por el contrario, si no se cumplen las temperaturas mínimas durante todo el proceso que ya se han analizado en las fichas técnicas de cada componente sí que puede originar un error importante debido a la

cristalización y/o excesiva decantación de la mezcla de componentes, variando la densidad de la dilución y creando una reacción incompleta.

La estratificación que se produce durante el almacenaje de componentes o producto final se produce por simple variabilidad de densidades entre los distintos componentes, estabilizadores, etc., que están presentes.

La densidad del reactivo A acorde con las fichas técnicas es de 1,2-1,3 kg/m³, por lo que en la garrafa de 20 litros que contiene la dilución de reactivo A y agua (densidad 1 kg/m³) se produce dicha estratificación por la diferencia de densidades. La densidad del activador B es de 1,2-1,4 kg/m³.

Una vez generado el producto final, dióxido de cloro puro y estable, la mezcla estequiométrica que se produce se equilibra a una densidad aproximada de 1.02 kg/m³. Sin embargo, en la solución acuosa que se genera está presente el gas dióxido de cloro disuelto en la mezcla. Debido a la mayor volatilidad y menor densidad del gas, aunque de manera lenta y progresiva se produce una acumulación de gas en suspensión en la parte superior de la garrafa que tiende a irse cuando se produce la apertura de la misma. Aunque de manera lenta, dichas pérdidas hacen cambiar la concentración de la columna líquidogas que se forma, produciendo una estratificación de concentraciones en el producto final.

Una de las ventajas es que, al generar dióxido de cloro puro y estable, la estratificación solo va a afectar de manera leve en la concentración de dióxido de cloro, pero nunca en su pureza por lo que para múltiples aplicaciones no afecta en absoluto.

Por ejemplo, si la concentración media que se alcanza en el producto final son 7500 ppm, después de un periodo de almacenaje, si no se produce una mezcla mediante movimiento o volteo de la garrafa antes de la aplicación del producto, en la parte superior de la garrafa se tendrá dióxido de cloro puro con una concentración de, por ejemplo, 6500 ppm, y en el fondo de la garrafa una concentración de 8500 ppm.

Esto explica que en los primeros ensayos se midiera una concentración algo menor que la esperada, pero que como se ha comentado, no afecta nunca en la pureza y estabilidad del producto, que se mantendrá siempre durante todo el proceso una vez generado.

# 4.2.2 MEDICIÓN DEL DIÓXIDO DE CLORO- CALIBRACIÓN DE EQUIPOS

Uno de los puntos críticos en cualquier aplicación industrial, y en el ámbito de la desinfección en particular, consiste en medir de manera adecuada la concentración del producto que estás añadiendo al proceso y/o la medición de su residual durante o tras el proceso.

Aunque en ocasiones dicho proceso de medición carece de las precauciones y atención necesaria, supone la diferencia entre una correcta o fallida aplicación del producto.

Corroborando la información con distintos profesionales del laboratorio de química de la Universidad Pontificia Comillas, se observa una ausencia de experiencias previas en la medición del dióxido de cloro en dicho laboratorio.

Por esa razón, la realización de un protocolo de medición del dióxido de cloro mediante el uso de los equipos adecuados se convierte en la primera prioridad. A partir de la correcta medición del dióxido de cloro, los resultados de las pruebas orgánicas e inorgánicas poseerán la trazabilidad necesaria para catalogarlos como válidos.

Sin embargo, aunque no exista experiencia previa en dicho laboratorio con productos basados en dióxido de cloro, sí que se encuentra una gran experiencia en diversas pruebas de desinfección en aguas potables, aguas residuales, etc., utilizando productos como el cloro.

Por lo tanto, no se precisa la adquisición de nuevos equipos para la medición del dióxido de cloro, pero si se requiere realizar un protocolo de calibración en diversos equipos actuales para poder asegurar una medida correcta.

En lo siguiente, se va a exponer el trabajo de calibración y medición realizado con tres equipos distintos: potenciómetro, espectrofotómetro y equipo de absorbancia.

## - Potenciómetro (método amperimétrico).

Para realizar una calibración de cualquier equipo y asegurar una correcta trazabilidad, siempre se debe partir de un patrón o modelo que la asegure.

En este caso, fruto de la colaboración ya comentada con la empresa STC, se dispone del potenciómetro de la marca Palintest ChlordioXense CS300 que va a servir como método de corroboración para los otros equipos de medida del laboratorio.



Ilustración 22: Equipo de medida Palintest.

Dicho equipo de medida está aprobado por la USEPA para mediciones de concentración y residual del dióxido de cloro. Es un dispositivo de medición que presenta una gran precisión en la medida ya que cada uno de los sensores de medición son precalibrados en fábrica.

Una de las ventajas más destacables que dicho equipo ofrece es que propone un método rápido, simple y evitando la utilización de reactivos, por lo que se reduce en gran medida la incertidumbre y rango de error por el manejo de operarios y creación de la mezcla a ensayar. Además, una de las razones por las que, tras la realización de todas las pruebas de medición, se recomienda dicho equipo es debido a su portabilidad, pudiendo utilizarse sin mayores dificultades tanto en pruebas de laboratorio, como en los diferentes puntos de aplicación industrial.

El sistema de medición del Palintest se basa en la denominada cronoamperometría. La cronoamperometría es una técnica electroquímica en la que, aplicando un voltaje fijo mediante el electrodo del test, se registra la respuesta corriente-tiempo. La magnitud del residual que se quiere obtener es directamente proporcional a la corriente registrada (Palintest Water Analysis Technologies, 2016).

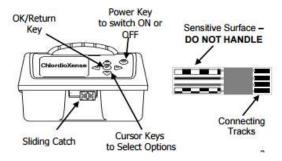


Ilustración 23: Diagrama del instrumento de medición y el sensor. (Palintest, 2016)

Tras la experiencia en el laboratorio, las características técnicas que se destacan de su utilización con dióxido de cloro son:

- Evitar el uso de reactivos: directamente se toma el agua problema con el aporte de dióxido de cloro y se mide la concentración (directamente en mg/l) de manera rápida y eficaz.

- Amplio rango de medida: comparándolo con los otros aparatos de medición disponibles en el laboratorio, el equipo Palintest presentaba un rango de medición de concentración de 0.02 50 mg/l.
  - Dicho rango permite captar desde un mínimo de residual en la disolución, hasta un valor muy elevado de residual, permitiendo una alta precisión en altas concentraciones también.

Sin embargo, como se ha comentado, dicho equipo ha sido cedido por la empresa STC, y aunque el precio de dicho equipo de medida no es excesivamente caro comparándolo con otros equipos, en torno a 1000 € incluyendo cientos de fungibles de medición, el objetivo consiste en la medición del dióxido de cloro partiendo de los equipos disponibles en el laboratorio, por lo que la realización de un proceso de calibración de los equipos válidos del laboratorio es un primer proceso que se debe acometer.

## > Espectrofotómetro.

El espectrofotómetro es un instrumento apto para el análisis rutinario de todos los tipos de agua, capaz de medir las diferentes propiedades o componentes del agua problema basándose en colorimetría.

El fotómetro disponible en el laboratorio es de la marca MERCK, modelo NOVA 60 Spectroquant, alimentado únicamente por corriente eléctrica. Realiza la medida de absorbancia por lámpara halógena de tungsteno, teniendo como rango de medida de 340-820 nm en intervalos de 50 nm. Dispone de métodos de medición libre y programables (oxidación de DPD) (Merck, 2017).

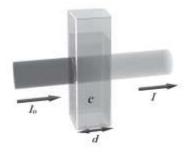


Ilustración 24: Absorbancia en cubeta de ensayo de espectrofotómetro (Merck, 2014).

Dicho equipo de medida se le analizan a priori algunos inconvenientes, tales como la ausencia de portabilidad, un manejo más complejo que el equipo amperimétrico anterior y un mayor precio (en torno a 6000 € (Vidrafoc, 2017)). Sin embargo, es un equipo encontrado con facilidad en todo laboratorio por el gran rango de pruebas que puede realizar.

Aunque no se debe asumir el coste del equipo para la realización de dicho proyecto, debido a la no experiencia previa en medición del dióxido de cloro es necesario la compra de un kit fotométrico programado para la medición del dióxido de cloro. Analizando el manual de kits disponibles para el equipo (Merck, 2015), el kit que es necesario adquirir es la referencia 00608, Cloro dióxido, método S-DPD. De acuerdo a la información ofrecida por profesionales del laboratorio, dicho kit de medición ha supuesto un costo de 200€.

En la siguiente imagen se expone el método propuesto por el fabricante para la medición del dióxido de cloro utilizando el kit de medida adecuado.



Ilustración 25: Protocolo de medición del dióxido de cloro mediante kit nova 60 (Merck, 2015).

Se debe matizar que se han establecido algunas diferencias con el protocolo propuestas. En primer lugar, tras las primeras pruebas, no se ha vuelto a repetir el paso 1 y 2, ya que se ha analizado que el dióxido de cloro no modifica el pH del agua problema y que este siempre se va a encontrar en el rango 4-8. Por último, aunque carece de relevancia, siguiendo los consejos de profesionales del laboratorio, en el tubo de ensayo se ha pipeteado siempre 10 ml del agua problema para evitar confusiones en la toma de muestras y ser un valor estándar de diversas pipetas del laboratorio.

Por lo tanto, con este kit especializado en la medición de dióxido de cloro, la medición de absorbancia es proporcional a una concentración de dióxido de cloro entre un rango específico calibrado anteriormente en el kit de medición.

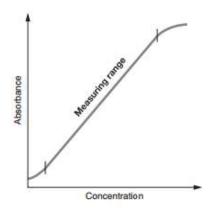


Ilustración 26: Kit de medición calibrado para un rango de medida acotado (Merck, 2014).

Las cubetas en las que se realizan los test son de 10 mm, por lo que el intervalo de medida determinado por fabricante es de 0.2 - 7.5 mg/l de dióxido de cloro.

De esta especificación se extrae otra desventaja de este equipo con respecto al amperimétrico. El rango de medida es muy reducido comparándolo con el rango del amperimétrico (0.02 – 50 mg/l), por lo que la resolución en mínimos residuales de producto es peor y para medir concentraciones mayores a 7.5 mg/l es necesaria la dilución de la muestra, con el consiguiente incremento de la incertidumbre en la medida.





Ilustración 27: Kit de medición de dióxido de cloro: Tubo calibrado + 2 reactivos.

Teniendo el kit de medición especializado y siguiendo el protocolo de medición que el fabricante recomienda se podría pensar que está asegurada la correcta medición del dióxido de cloro. Sin embargo, profesionales del laboratorio se muestran muy escépticos respecto a esta afirmación. La incertidumbre de medida con el uso de estos kits es elevada por la variabilidad en la realización del test y, como variable más determinante, se debe tener en cuenta el estado de la lámpara halógena de tungsteno. Dicho equipo ha sido usado durante diversos años para la medición de múltiples propiedades y componentes, por lo que el progresivo deterioro de la lámpara halógena es un hecho que hay que tener en cuenta, afectando directamente al valor de la absorbancia y, por tanto, al valor de la concentración final.

Por ambos motivos, una calibración del equipo debe ser realizada para asegurar la trazabilidad de las medidas.

Para realizar una calibración metrológica, estudiamos los aspectos del proceso que añaden incertidumbre a la medida final, y si se requiere, se utiliza como patrón o referencia de medida el valor obtenido por el equipo amperimétrico.



Ilustración 28: Calibración equipo Merck Nova 60 con equipo Palintest como patrón.

Dentro de los parámetros o características que añaden incertidumbre al proceso de medición se pueden comentar los siguientes:

- ➤ <u>pH</u>: Tal y como ya se ha comentado, para que el kit pueda utilizarse el agua problema a ensayar debe estar dentro del rango 4-8 de pH. Como el dióxido de cloro, en dosis de uso, no modifica el pH dicho parámetro no nos afecta para el proceso de medición.
- El kit de medición se comporta de manera lineal entre 15-30 °C. La temperatura media de las pruebas de medición en el laboratorio ha sido de 22.3 °C, y la temperatura del agua problema en un rango de 21-26 °C, por lo que en ningún momento se ha incluido esta corrección en la medida por temperaturas fuera del rango.
- Tiempo de reacción: Una vez realizada la cubeta con el agua problema a ensayar, dicha medición se debe realizar en un tiempo menor a los 45 minutos, ya que posteriormente se puede producir un descenso en la colorimetría de la muestra. En el proceso de medición realizado, para asegurar precisión y repetibilidad, se han tenido que hacer multitud de test, por lo que el tiempo máximo en el que se hacía la medición tras realizar la muestra no superaba nunca los 5 minutos.
- Estratificación del producto en la generación: Fenómeno ya comentado en el punto 2.3.2.1 de esta memoria. Observado en la primera medición tras la generación del producto. Tal y como se ha explicado, se solucionó moviendo las garrafas de componentes del producto antes de su generación.

Parámetros asociados al proceso y equipo de medición: Asegurar una completa repetibilidad en la adicción de los reactivos del kit, y el correcto funcionamiento de la lámpara halógena del instrumento de medición, son dos variables que difícilmente se pueden dar por supuesto. Para intentar caracterizar y solucionar este rango de error en la medida se realizan dichos ensayos de calibración.

En todos los ensayos de calibración, para evitar la incertidumbre en la medida por gasto del producto en desinfección o reducción de componentes orgánicos o inorgánicos del agua, se va a utilizar agua desionizada y utensilios previamente esterilizados. De esta manera, no se contempla pérdida de concentración por desinfección.

En la siguiente tabla se muestra uno de los procesos de medición característicos para la calibración del espectrofotómetro en todo su rango de medición.

\*Concentración teórica: basada en el resultado teórico obtenido de las fórmulas de dilución.

Número de muestra	Concentración teórica (mg/L)	Medida espectrofotómetro (mg/L)	Medida amperimétrica (mg/L)	% Error en medida de espectrofotómetro
1	10	error	9,97	-
2	7	6,5	7,02	7,1%
3	6	5,6	6,05	6,7%
4	5	4,7	4,96	6,0%
5	4	4,13	3,94	3,3%
6	3	2,89	2,92	3,7%
7	2	1,92	2,03	4,0%
8	1	0,91	1,03	9,0%
9	0,5	error	0,3	-
10	0	0	0	

Tabla 3: Ensayos calibración espectrofotómetro.

Tras la realización de múltiples ensayos de medición para asegurar los resultados con la repetibilidad necesaria, se obtienen estos resultados del proceso de calibración que se exponen en el siguiente gráfico.

#### 12,0% 10,1% 10,0% 8,4% ERROR DE MEDIDA (%) 7,4% 8,0% 6,5% 6,0% 6,0% 3,7% 3,5% 4,0% 3,2% 2.0% 0.0% 0-1 1-2 6-7 7-8 CONCENTRACIÓN DE DIÓXIDO DE CLORO (MG/L)

# Media errores medida Espectrofotómetro

Gráfico 1: Errores medios del proceso de calibración del espectrofotómetro.

En el gráfico anterior se representa el error medio analizado en la calibración del espectrofotómetro en relación a la concentración de dióxido de cloro presente en la muestra.

Tal y como se esperaba, una corrección en los valores medidos por el espectrofotómetro debe ser tenida en cuenta. Dicho grado de incertidumbre debe ser considerado en futuras mediciones. De dichos resultados, se extrae que los rangos de error mayores se encuentran en los límites superior e inferior del rango de medición. Dichos resultados permiten concluir que la medición de residuales o concentraciones muy bajas o mayores de 6-7 mg/L pueden presentar un error del 10 % en la medida, por lo que queda corroborado que dicho instrumento presenta esa limitación en esos casos.

## Kits reactivos de oxidación DPD marca blanca:

Ya fuera del proceso de calibración del espectrofotómetro, con el objetivo de reducir los futuros gastos de la medición del dióxido de cloro en el laboratorio, se ha realizado una búsqueda para intentar crear los dos reactivos que conforman el kit comprado, para de esta manera no depender de ello en el futuro.

Finalmente se encontró una referencia bibliográfica adecuada (Marín Galvín, 1998), en donde se determinaba el proceso de creación de dichos reactivos.

### El proceso realizado fue el siguiente:

Disolución de DPD (reactivo  $ClO_2-_1$ ): disolver 1,0 g de oxalato de DPD ó 1,1 g de sulfato de DPD en 500 ml de agua destilada conteniendo 8 ml de  $H_2SO_4$  (1:3) (v/v) y 200 mg de AEDT. Enrasar a 1000 ml con agua destilada. Esta disolución guardada en frasco oscuro permanece inalterable durante 2 meses y no puede ser considerada como válida si presenta cloración o fenómenos de precipitación.

Dilución reactivo 2: (reactivo  $ClO_2-_2$ ): Añadir 10 g de glicina y enrasar a 50 ml con agua destilada.

Sin embargo, la realización de dicha dilución es difícil de estandarizar para nosotros en el laboratorio, por lo que los resultados no han sido los esperados. Como se observa en la siguiente imagen, el resultado colorimétrico de aplicar ante una misma muestra el kit comprado y los reactivos creados, es claramente diferente.



Ilustración 29: Proceso creación kit DPD y resultados en colorimetría

Ante la dificultad extra de añadir al proceso de medición una nueva variable de error más, como es el error introducido por crear nosotros mismos los reactivos de oxidación DPD, y no es esta la misión del proyecto que se desarrolla, se descarta durante el resto del proceso el utilizar los reactivos creados.

Pruebas realizadas en el mes de febrero 2016 en el laboratorio de química de la Universidad Pontificia Comillas.

# Equipo de absorbancia.

Una vez realizado el proceso de calibración del espectrofotómetro, los resultados comentados han reflejado una serie de inconvenientes en el proceso de medición. Con el objetivo de solventar parte de los inconvenientes que presenta el espectrofotómetro, se va a proceder a realizar las mediciones de dióxido de cloro en el equipo de absorbancia Agilent Cary 60 UV-Vis disponible en el laboratorio de la universidad. Durante los meses de utilización, el instrumento de medición era prácticamente nuevo, habiendo sido usado solo en pocas ocasiones por profesionales del laboratorio, por lo que el estado del equipo era inmejorable, reduciendo errores o incertidumbres inherentes al desgaste del equipo durante su uso.

Medir el dióxido de cloro en dicho equipo, supone tener que realizar diferentes procesos previos. El equipo mide directamente absorbancia, por lo que es tarea del usuario establecer un nuevo modelo de medición para los diferentes compuestos que se desee. Algunos de los parámetros que hay que establecer son la frecuencia a la cual se quiere realizar la medición de absorbancia, y la creación de una recta de calibrado, absorbancia – concentración.



Ilustración 30: Equipo de absorbancia Agilent Cary 60 UV-Vis.

El funcionamiento del equipo se basa en la medida de absorbancia por lámpara halógena en pulsos de xenón. Puede medir en un rango de medida espectro UV/Vis completo entre 190-1100 nm en intervalos de 0,5 nm (Agilent Technologies, 2016). Posee una gran reproducibilidad en el proceso de medición y puede ser utilizado mediante métodos libre y programables (oxidación de DPD).

La cantidad de intensidad absorbida por la muestra se verá representada de forma directamente proporcional en función de la recta absorbancia-concentración establecida.

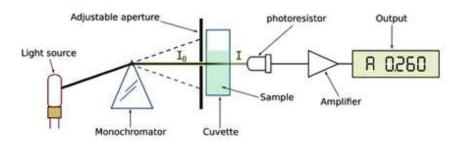


Ilustración 31: Esquema de funcionamiento equipo de absorbancia (Agilent Technologies, 2012).

El primer parámetro que se debe establecer en la medición de la absorbancia es la frecuencia a la cual se desea medir.

Se posee diversa bibliografía la cual nos puede proponer un valor de frecuencia a establecer. Por ejemplo, el equipo de espectrofotometría con el kit tenía como preestablecido realizar las mediciones a una frecuencia de 514 nm. Analizando la bibliografía estudiada en el estado del arte, se propone como banda característica del dióxido de cloro los 528 nm (Ku, 1933).

Otros autores no son tan precisos y establecen un rango de frecuencia entre 510 – 580 nm para la adecuada medición del dióxido de cloro. Por ello, y gracias a la opción que ofrece el equipo de absorbancia del que se dispone, se va a realizar un barrido de frecuencias entre 400-700 con distintas soluciones con dióxido de cloro, para de esta manera, establecer la frecuencia característica a la cual se debe medir el dióxido de cloro en el equipo.

1.0-0.8-2 0.6-0.4-0.2-400 500 600

La siguiente ilustración extraída directamente del programa del equipo de absorbancia, refleja los resultados de absorbancia en el rango de frecuencias establecido.

Ilustración 32: Absorbancia del dióxido de cloro en función de la frecuencia de medición.

Wavelength (nm)

Analizando dicho gráfico, el rango de frecuencias entre 510-580 posee un mayor potencial de absorbancia que el resto, por lo que debemos realizar las mediciones en dicho rango. Para ser más precisos, observamos dos picos en la gráfica a las frecuencias características de 520 y 555 nm.

Por ello, en el resto de mediciones se va a establecer como frecuencia característica en la medición los 555 nm.

En segundo lugar, se debe establecer una recta de calibración absorbancia – concentración con un alto grado de correlación.

De esta manera, una vez establecida la recta definitiva, se podrá obtener directamente en el programa el valor de concentración de dióxido de cloro.

Las ventajas de este método radican en que, una vez creada la recta de calibración, no existen los límites de concentración tan estrictos como ocurría con el espectrofotómetro (límites 0.2-7.5 mg/L). Además, dado que se utiliza una recta directamente proporcional absorbancia-concentración, se puede reducir el error (el propio programa indica el grado de correlación de la recta creada) y se puede homogeneizar el error, al utilizar el método de mínimos cuadrados en la representación lineal.

Dichos argumentos unidos a la mayor repetibilidad de las mediciones y el mejor estado del equipo, hacen que se establezcan todos los esfuerzos en conseguir una buena calibración del equipo para que este sea el equipo de medición de las futuras pruebas en el laboratorio.

Para la realización de dicha recta, se han realizado multitud de pruebas. El protocolo de realización de las pruebas ha sido muy similar en todas ellas, y como lo único que nos hacía descartar dicha prueba era un valor menor al esperado en el dato de correlación lineal de la recta resultado, tan solo se va a exponer detenidamente todos los datos y resultados de la recta de calibración definitiva.

Alguno de los problemas detectados en los ensayos previos se fueron subsanando, al observar un excesivo tiempo entre la realización de la medida de concentración con el

espectrofotómetro calibrado o equipo amperimétrico y la posterior medida de absorbancia en el equipo. Por ello, para evitar esas pérdidas mínimas de concentración se optimizó el método realizándolo de manera simultánea.

Como se analiza en la siguiente imagen, para la obtención de una adecuada recta de calibrado, se intentaba ampliar lo más posible el número de muestras y el rango de concentraciones. Finalmente se establecieron 10 muestras en el rango de concentraciones de 0-10 mg/L de dióxido de cloro.

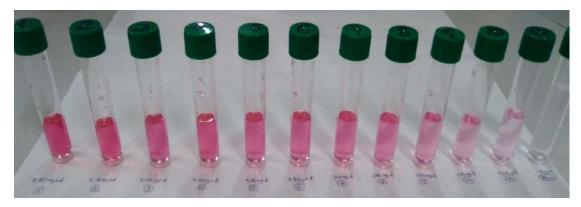


Ilustración 33: Rango de muestras para recta de calibrado de equipo de absorbancia.

En la imagen anterior, se observa con claridad el efecto que tiene la diferente concentración de dióxido de cloro en la colorimetría de la muestra, pudiendo observarse una progresión lineal en el color.

La siguiente tabla expone los valores de concentración de dióxido de cloro de las diferentes muestras anteriores. Se puede observar que al utilizar como equipo de medición amperimétrica o el espectrofotómetro calibrado, el rango de desviación entre la concentración teórica y la medida es muy pequeño y se mantiene dentro de un margen constante en su rango de medición. Además, dicha incertidumbre en la medida ya tan solo se debe a pequeñas desviaciones de lo teórico al realizar las diluciones.

Número de muestra	Concentración teórica (mg/L)	Medida amperimétrica / espectrofotómetro calibrado (mg/L)	% Error en medida de espectrofotómetro
1	10	9,8	2,0%
2	7	7,12	1,7%
3	6	6,21	3,5%
4	5	4,87	2,6%
5	4	3,89	2,8%
6	3	2,9	3,3%
7	2	2,05	2,5%
8	1	1,05	5,0%
9	0,5	0,46	8,0%
10	0	0	

Tabla 4: Datos de concentración para la recta de calibrado de equipo de absorbancia.

Con los datos obtenidos de concentración y los valores que ofrece de absorbancia el equipo, se realiza la recta de calibración concentración – absorbancia utilizando las 10 muestras con diferentes concentraciones de dióxido de cloro.

La recta de calibración resultante se muestra en la siguiente imagen extraída del programa asociado al equipo de absorbancia.

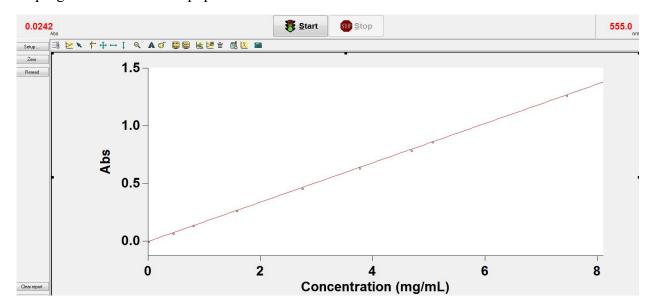


Ilustración 34: Recta de calibración concentración - absorbancia.

Una correlación perfecta de la recta, supondría un valor de correlación lineal r=1. Sin embargo, dado que alcanzar dicha perfección teórica no se consigue en un proceso real, se pretende llegar a un valor cercano en al menos las primeras cifras decimales.

Por ello, la recta que se expone en la figura previa se estableció como válida al poseer un valor de correlación lineal r = 0.99995.

Con la obtención de dicha recta de calibración para el equipo de absorbancia, se puede dar por concluido el proceso de caracterización y calibración de los equipos del laboratorio de química de la Universidad Pontificia Comillas para la correcta medición del dióxido de cloro.

Para las pruebas orgánicas e inorgánicas y ensayos de desinfección que se van a realizar en los apartados siguientes, se va a utilizar como instrumento de medición del laboratorio el equipo de absorbancia, ya que una vez establecida una adecuada recta de calibración, se puede obtener una medida robusta en unidades de concentración, asegurando la repetibilidad, con una incertidumbre baja y homogénea y un rango de medición más amplio debido a la extrapolación de la recta de calibración por sus extremos.

# **Conclusiones: Comparación equipos de medida calibrados.**

De los resultados obtenidos se pueden sacar buenas conclusiones sobre la calibración de los equipos realizada. Tan importante es calibrar un instrumento de medición como saber el rango de error o incertidumbre que debe acompañar a los ensayos realizados según el instrumento de medición utilizado.

Tal y como se ha comentado durante el proceso, entre los tres aparatos de medición utilizados en los ensayos, el que aúna las mejores características para la medición del dióxido de cloro es el instrumento amperimétrico Palintest. Dicho aparato de medición, cedido para las pruebas realizadas en el proyecto por la empresa STC, ha sido utilizado como patrón en las calibraciones debido a su gran precisión y fiabilidad en la repetibilidad de las medidas en un gran rango de concentraciones. Además, la facilidad de uso, su portabilidad y la ausencia de reactivos para realizar la medición, son otras de sus ventajas frente a los otros aparatos de medición.

Entre los aparatos calibrados se tiene el espectrofotómetro y el equipo de absorbancia. Debido a la mejor repetibilidad en las medidas y mayor precisión, se considera que el equipo de absorbancia ha ofrecido mejores resultados en la medición del dióxido de cloro. Durante el proceso de calibrado, al haber logrado una recta de calibración concentración-absorbancia con una gran correlación, se ha podido alcanzar un bajo rango de error en las medidas además de un mayor rango de concentraciones medible.

Por último, aunque el equipo espectrofotométrico también ha sido calibrado, los resultados obtenidos arrojan un rango de incertidumbre del 3-4% para valores de concentración entre 2-5 mg/l, que aumentan entre un 7-10% para rangos de concentración entre 0-2 mg/l y 5-8 mg/l.

Además del considerable error en la medición en algunos casos, la repetibilidad de las medidas no está siempre asegurada, y dado que es un equipo de medición que está en constante uso para diversos ensayos, se considera que la lámpara halógena que emite el haz de luz para la medición está algo desgastada del uso continuado.

Por dichas razones, se prefiere el uso del equipo de absorbancia, o para casos críticos el apoyo el equipo amperimétrico frente al espectrofotómetro.

De igual manera, ambos equipos quedan calibrados para la correcta medición del dióxido de cloro, por lo que se procede a comenzar con los ensayos programados con el dióxido de cloro.

# 4.2.3 COMPORTAMIENTO ORGÁNICO – PODER DE DESINFECCIÓN.

Una vez realizados los ensayos de calibración de los equipos de medición del laboratorio para la correcta medición del dióxido de cloro, se procede a analizar el comportamiento del dióxido de cloro en el campo de la desinfección.

En los apartados introductorios de esta memoria, se han enumerado y justificado distintas propiedades físico-químicas que caracterizan al dióxido de cloro puro y estable. El objetivo es corroborar dichas características mediante diversas pruebas en el laboratorio de química de la Universidad Pontificia Comillas.

En este primer punto, se expone el conjunto de pruebas realizadas para el análisis del poder de desinfección del dióxido de cloro, comparando su eficacia frente a diferentes métodos de aplicación y contaminantes orgánicos.

Tiempo de contacto, concentración y persistencia del producto serán las variables fundamentales a considerar, y que permitirán una posterior comparación con otros productos utilizados ampliamente en la desinfección como por ejemplo el cloro.

### - Pruebas iniciales

Las pruebas realizadas en este apartado siguen los protocolos establecidos para pruebas de desinfección orgánica, por lo que existe una gran repetibilidad en el proceso. Por ello, tan solo se va a narrar en una ocasión todo el proceso en detalle. Sin embargo, antes de introducirnos en el proceso, existen diversas propiedades del dióxido de cloro que nos llevan a tener que establecer precauciones durante el proceso.

En primer lugar, volver a nombrar algunos factores ya comentados con anterioridad. Para evitar diluciones con concentraciones no esperadas, se debe evitar la estratificación de los componentes, moviendo dichas garrafas antes de la generación del dióxido de cloro.

Sin embargo, en este punto inicial sería conveniente comentar la influencia en el proceso que tienen dos de las características del dióxido de cloro.

#### ➤ Volatilidad:

Como se ha expuesto en el punto 1.3 de esta memoria, el dióxido de cloro se ha conseguido estabilizar en agua, pero se mantiene en su forma gaseosa dentro de la dilución. Dicha característica unida a la gran volatilidad que define al dióxido de cloro, hace que haya que tener precaución durante el proceso para evitar pérdidas de concentración en las diluciones. En algunos de los primeros ensayos, si se manejan concentraciones muy bajas de producto, y se comenten fallos en el proceso pueden derivar en la pérdida del producto y, por lo tanto, pueden hacer concluir resultados erróneos sobre su poder de desinfección.

Para evitarlo, se debe evitar durante el proceso la agitación del producto, la aireación mediante burbujeo, o evitar cascadas u otras formas de mezcla bruscas durante el proceso de dilución del producto. Actuando de esta manera, se consigue minimizar la pérdida de concentración de producto por esta causa.

### > Fotosensibilidad:

De manera análoga, se pueden producir pérdidas de concentración en el tiempo debido a que el dióxido de cloro es fotosensible. Por ello, durante el proceso se debe evitar la exposición continuada del producto o dilución con la luz. Dicha recomendación debe ser especialmente tenida en cuenta en aplicaciones industriales con el contacto directo del producto y el sol.

De la realización de múltiples pruebas, se ha concluido que dicha característica afecta en mayor medida en altas concentraciones de producto, por lo que el impacto en el proceso de laboratorio no es demasiado importante.

En la siguiente imagen, se muestran algunas medidas de precaución tomadas para evitar perder concentración de producto por fotosensibilidad. En la imagen de la izquierda se observa como se ha establecido un bote opaco para contener el producto tras la generación (concentraciones muy altas, alrededor de 7500 ppm). En la segunda imagen se exponen unos tubos de ensayo opacos para las muestras. Tras ver que no afectaba debido a la baja concentración de dióxido de cloro en dichas muestras, se realizaron el resto de los ensayos con tubos de ensayo transparentes.





Ilustración 35: Recipientes opacos para evitar la fotosensibilidad del producto.

Por lo tanto, tras tener equipos calibrados para la correcta medición del dióxido de cloro y haber optimizado el proceso evitando introducir factores que hagan perder concentración de dióxido de cloro, se procede a comenzar las pruebas de desinfección orgánica con dióxido de cloro.

### - Desinfección orgánica.

# Medición de componentes orgánicos en agua problema.

Para realizar ensayos de desinfección orgánica, el primer paso consta de la creación de un agua problema contaminada orgánicamente.

El proceso estandarizado seguido es el siguiente:

Se añaden 160 mg de peptona a 4 litros de agua desionizada, con el objetivo de conseguir una contaminación orgánica inicial de 40 mg/L. Se debe asegurar una agitación constante tras la adicción de la peptona durante al menos 5 min.

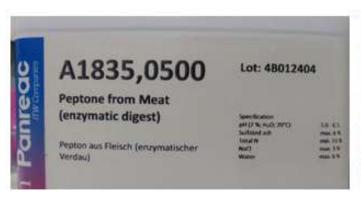




Ilustración 36: Fabricación de agua problema: peptona como contaminante orgánico.

Durante los dos meses de realización de los ensayos de desinfección, la contaminación orgánica del agua problema va a ir aumentando progresivamente, por lo que desde unos valores de DBO = 40 mg/L iniciales, se van a alcanzar valores superiores, con los que poder realizar ensayos de desinfección en condiciones de contaminación orgánica similares a las plantas de potabilización de agua (ETAP).

Cabe matizar que el recipiente elegido para guardar durante dichos meses el agua problema es opaco, para evitar el excesivo crecimiento orgánico y de esta manera, poder realizar ensayos de desinfección en un rango más amplio de contaminación orgánica.

La necesidad de conocer el nivel de contaminación orgánica que tiene el agua problema, hace que el primer paso que hay que realizar todos los días antes del proceso de desinfección sea la medición de dicho parámetro.

Para ello, se realiza la medición de la DQO (Demanda química de oxígeno) y COT (carbono orgánico total) del agua problema en cada ensayo de desinfección. Se realizan dichas mediciones debido a que son datos que se pueden referenciar en la industria, en procesos de tratamiento de aguas, etc., se puede asumir el tiempo del proceso para poder realizar un ensayo de desinfección cada día y el laboratorio dispone de los instrumentos necesarios para la toma de dichos datos. Por ejemplo, los instrumentos disponibles en el laboratorio para la medición de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO), necesitan un proceso de al menos 5 días para obtener dicho valor, por lo que se considera que no es un método adecuado para los ensayos realizados.

En las siguientes dos imágenes se muestran los protocolos normalizados para la obtención del carbono orgánico total y la demanda química de oxígeno. Se han utilizado los reactivos disponibles para la obtención de dichos valores en el espectrofotómetro nova 60, utilizando el proceso estandarizado TOC, en el cual se oxida la totalidad de materia orgánica presente (Hyminen, 1998).

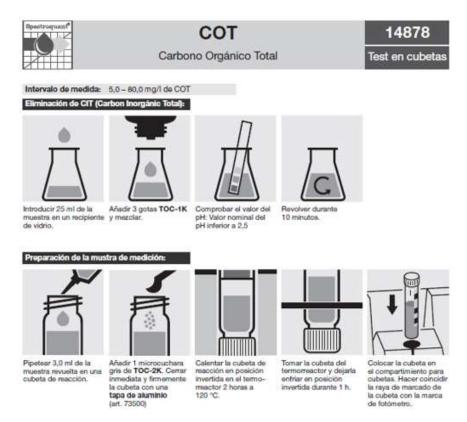


Ilustración 37: Protocolo normalizado para la obtención del COT (Merck, 2015).

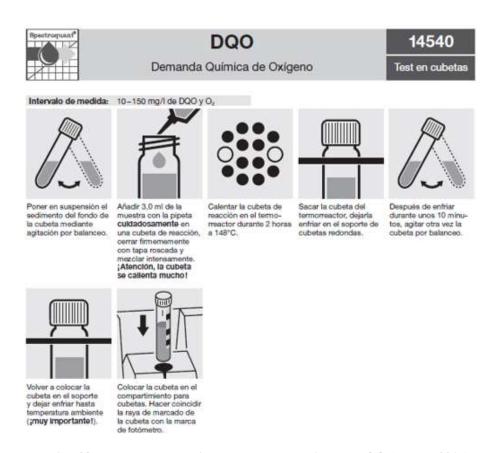


Ilustración 38: Protocolo normalizado para la obtención del DQO (Merck, 2015).

Como se observa en los protocolos, el proceso de obtención de la DQO y COT consta principalmente de dos partes. En primer lugar, la elaboración de la muestra a ensayar, tomando el agua problema inicial, y añadiéndole, según el protocolo normalizado, diversos reactivos pertenecientes al kit de reactivos de Merck adaptados para el esquipo espectrofotométrico nova 60.

En la siguiente imagen se muestran los dos reactivos utilizados junto con los tubos de ensayo donde se hace el proceso. Para la realización de la mezcla se utilizan vasos de ensayo junto con un agitador magnético para lograr la homogeneidad en la mezcla.





Ilustración 39: Proceso 1 en medición de DQO y COT: kit de reactivos y mezcla inicial.

El segundo proceso que caracteriza este ensayo consiste en calentar la cubeta con la mezcla de ensayo creada durante 2 horas. Para ello, en el laboratorio se dispone de un digestor donde estableciendo las correctas variables de entrada (temperatura y tiempo), permite la realización correcta del proceso. El digestor utilizado junto con las dos cubetas para obtener los valores de DQO y COT se muestra en la siguiente imagen.



Ilustración 40: Proceso 2 en medición de DQO y COT: digestor.

Tal y como queda reflejado en los protocolos normalizados, al manejar instrumentos y mezclas a temperaturas cercanas a los 150°C, se deben tomar las medidas de seguridad necesarias durante el proceso. Se debe prestar especial atención debido a las reacciones exotérmicas que se producen al mezclar algunos compuestos durante el proceso.

Como se ha podido analizar, únicamente el proceso de medición de los contaminantes orgánicos del agua problema conlleva un proceso que dura durante al menos 4-5 horas hasta poder obtener los valores buscados. Por esa razón, no se contempla la realización de más de una prueba de desinfección orgánica por día.

Para acabar con la explicación del proceso de medición de los componentes orgánicos del agua problema, e introducirnos en los ensayos de desinfección, que al fin y al cabo es el objetivo de esta parte del proyecto, se va a explicar las ampliaciones que se realizaron al proceso anterior con el fin de automatizar la toma de los datos de DBO durante los meses de medición.

Como se ha comentado con anterioridad, aparte de los datos de DQO y COT, otro de los indicadores de materia orgánica más extendidos en la industria es la demanda bioquímica del agua (DBO). A priori, en las pruebas de desinfección que se pretenden realizar, los valores de DQO y DBO deben ser casi coincidentes, debido a que se ha utilizado agua desionizada para la preparación del agua problema.

En un principio, como los métodos disponibles para obtener la DBO en el laboratorio exigían procesos de al menos 5 días, se había descartado su obtención. Sin embargo, durante los últimos 20 días de ensayos de desinfección, se dispuso, por préstamo de una empresa, de un medidor automático de DBO.

La mezcla a realizar consistía de 157 ml de agua problema, más la adicción de 5 gotas de inhibidor y 4 gotas del indicador vertidas en el tapón. Con la utilización de este instrumento, se pudo obtener de manera automatizada valores de DBO en el rango de 0-200 mg/L y de esta manera, corroborar que tal y como se esperaba en los ensayos de desinfección realizados, la diferencia entre los valores de DBO y DQO se podía despreciar.

Aunque con la utilización de este medidor de DBO automatizado hubiera sido suficiente para la caracterización de los componentes orgánicos del agua, tras el análisis de algunos errores en alguna de las mediciones de DBO, se opta por contrastar siempre este instrumento con los procesos de medición DQO y COT anteriormente descritos.



Ilustración 41: Medidor de DBO automático.

# Desinfección con ClO<sub>2</sub>.

Una vez caracterizado el proceso anterior, se pueden realizar las pruebas pertinentes para obtener las características y el poder de desinfección del dióxido de cloro.

Se realizan multitud de pruebas de desinfección orgánica con niveles progresivos de contaminación orgánica del agua problema. No se considera necesario la inserción de todas las pruebas de desinfección realizadas, por lo que, en las siguientes tablas y gráficos, se van a exponer los ensayos más característicos de los que se han extraído las conclusiones en materia de desinfección.

Aunque ya se ha realizado un estudio detallado en el punto 1.3 de esta memoria, se debe dedicar una breve mención a las características físico-químicas que se atribuyen al dióxido de cloro en materia de desinfección. Según lo expuesto, el dióxido de cloro no debe reaccionar de ninguna forma cuando está en contacto con el material orgánico en el agua, evitando la generación de subproductos nocivos derivados de la desinfección. Esta característica, unido a la alta selectividad celular durante el proceso de desinfección orgánica, hace que la persistencia del producto sea mucho mayor, y que la eficacia con respecto a otros desinfectantes como el hipoclorito sea de 5 a 10 veces mayor.

Dichas características son las que se pretenden corroborar y analizar mediante los ensayos de desinfección realizados.

De las particularidades del dióxido de cloro expuestas, existe una característica que tiene especial importancia en el mundo de la desinfección. La ausencia de generación de subproductos durante la desinfección hace que el comportamiento de esta materia activa sea totalmente diferente a otras.

Se debe insistir que los resultados solo se asemejarán a lo esperado si se tiene la seguridad de que el dióxido de cloro utilizado durante la aplicación sea puro y estable, aspecto no habitual en los productos comercializados y que en el contexto actual solo Clodos Technology certifica y asegura.

Por ejemplo, si se está familiarizado con el sector de la desinfección, es ampliamente conocida la curva característica de demanda de cloro en un proceso de desinfección. Dicha gráfica se expone en la siguiente ilustración.

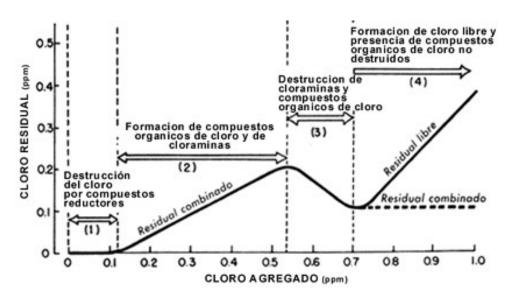


Ilustración 42: Curva de demanda de cloro (Cidta, 2016).

En dicha gráfica, se expone con claridad la diferencia entre el cloro agregado en la desinfección y el cloro residual obtenido. Debido a la formación de subproductos durante la desinfección, tener residual de cloro no asegura la desinfección del agua problema. Tan solo cuando se ha añadido una gran cantidad de cloro al proceso, se puede realizar una comparativa del residual libre de cloro y la desinfección.

Debido a las características comentadas del dióxido de cloro, se espera la obtención de otras gráficas diferentes durante el proceso de desinfección, donde la obtención de residual de dióxido de cloro si asegure la desinfección del agua problema.

En estos ensayos la concentración de la dilución inicial de ClO<sub>2</sub> se mide con el equipo de absorbancia anteriormente calibrado, pero no es necesario fijar dicha concentración a un valor determinado, ya que el único objetivo es conocer la cantidad de dióxido de cloro agregado a la muestra.

En las siguientes tablas se muestran los datos recogidos durante el proceso de desinfección con valores crecientes de contaminación orgánica del agua problema.

Posteriormente a la tabla con los datos recogidos, se expone una gráfica realizada con dichos datos que muestran la curva característica de demanda de dióxido de cloro para dicho ensayo.

Ensayo 1 desinfección orgánica con ClO2. Realizado por: David Muñoz Gordo 02/06/2016 Laboratorio Química ICAI

DQO	Concentración ClO2				
120 mg/L	7,12 mg/L	Volumen dilución ClO2 (ml)	Volumen agua problema (ml)	ClO <sub>2</sub> añadido (mg/L)	ClO2 residual (mg/L)
		0	100	0	0
		1	99	0,07	0
		5	95	0,37	0
		7	93	0,54	0,15
		10	90	0,79	0,36
		12	88	0,97	0,47
		15	85	1,26	0,68

Tabla 5: Ensayo 1 desinfección orgánica con ClO2: datos del proceso.

Punto de desinfección al añadir 0,54 mg/L de ClO2.

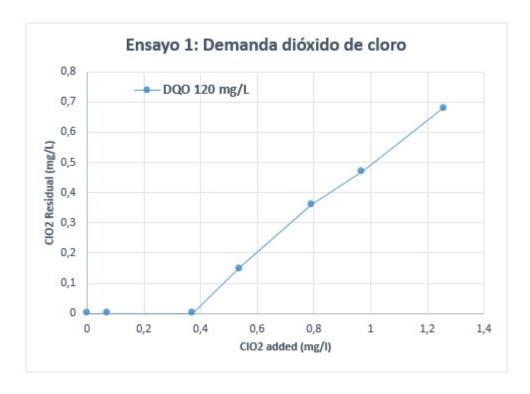


Gráfico 2: Ensayo 1 desinfección orgánica con ClO2: Curva demanda ClO2.

Ensayo 2 desinfección orgánica con ClO<sub>2</sub>.

06/06/2016

Realizado por: David Muñoz Gordo

Laboratorio Química ICAI

DQO	Concentración ClO2	84.5		50:	2
144 mg/L	6,31 mg/L	Volumen dilución ClO2 (ml)	Volumen agua problema (ml)	ClO <sub>2</sub> añadido (mg/L)	ClO2 residual (mg/L)
		0	50	0	0
		2	48	0,26	0
		4	46	0,55	0
		5	45	0,70	0,13
		7	43	1,03	0,35
		10	40	1,58	0,65
		15	35	2,70	1,18
		20	30	4,21	1,7

Punto de desinfección al añadir 0,70 mg/L de ClO2.

Tabla 6: Ensayo 2 desinfección orgánica con ClO2: datos del proceso.

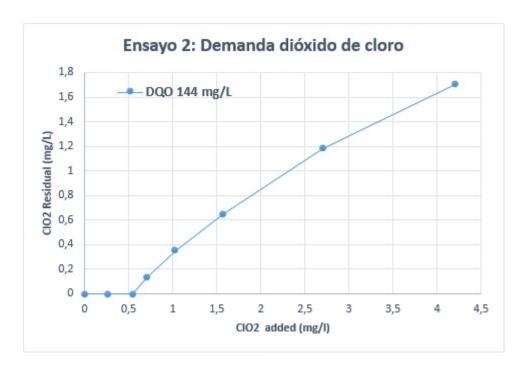


Gráfico 3: Ensayo 2 desinfección orgánica con ClO2: Curva demanda ClO2.

Ensayo 3 desinfección orgánica con ClO<sub>2</sub>.

13/06/2016

Realizado por: David Muñoz Gordo

Laboratorio Química ICAI

DQO	Concentración ClO2				
162 mg/L	6,47 mg/L	Volumen dilución ClO2 (ml)	Volumen agua problema (ml)	ClO <sub>2</sub> añadido (mg/L)	ClO2 residual (mg/L)
		0	50	0	0
		1	49	0,13	0
		3	47	0,41	0
		5	45	0,72	0
		6	44	0,88	0,18
		7	43	1,05	0,3
		10	40	1,62	0,54
		15	35	2,77	1,16
		20	30	4,31	1,7

Punto de desinfección al añadir 0,88 mg/ L de ClO2.

Tabla 7: Ensayo 3 desinfección orgánica con ClO2: datos del proceso.

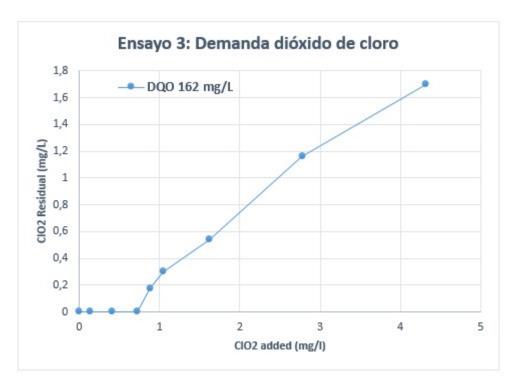


Gráfico 4: Ensayo 3 desinfección orgánica con ClO2: Curva demanda ClO2.

Ensayo 4 desinfección orgánica con ClO<sub>2</sub>.

16/06/2016

Realizado por: David Muñoz Gordo

Laboratorio Química ICAI

DQO	Concentración ClO2		yos	ge so	
666 mg/L	6,17 mg/L	Volumen dilución ClO2 (ml)	Volumen agua problema (ml)	ClO <sub>2</sub> añadido (mg/L)	ClO2 residual (mg/L)
		0	50	0	0
		2	48	0,26	0
		5	45	0,69	0
		7	43	1,00	0
		10	40	1,54	0,19
		12	38	1,95	0,3
		15	35	2,64	0,52
		20	30	4,11	0,92

Punto de desinfección al añadir 1,54 mg/L de ClO2.

Tabla 8: Ensayo 4 desinfección orgánica con ClO2: datos del proceso.

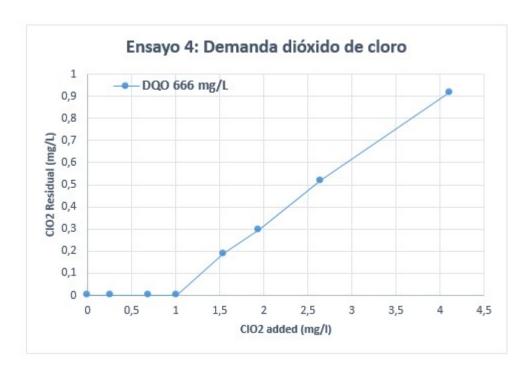


Gráfico 5: Ensayo 4 desinfección orgánica con ClO2: Curva demanda ClO2

De los múltiples ensayos de desinfección expuestos, se pueden extraer los siguientes resultados y comparativas.

En primer lugar, de cada una de las gráficas de cada ensayo, que representan la curva de demanda de dióxido de cloro durante la desinfección, se puede analizar un patrón común en todas ellas. A diferencia de la curva de demanda de cloro anteriormente expuesta, en la desinfección con dióxido de cloro no se observan esas variaciones producidas por la generación de subproductos durante la desinfección con cloro.

En las gráficas obtenidas, se analizan dos tendencias principales:

En primer lugar, cuando la cantidad de dióxido de cloro añadido al agua problema es insuficiente para realizar la desinfección, dicho dióxido de cloro añadido se va a gastar por completo, por lo que no se observa medida de residual alguna en la mezcla final.

Por el contrario, una vez que se añade la cantidad de dióxido de cloro necesario para lograr la desinfección completa del agua problema, se observa una tendencia lineal creciente entre el dióxido de cloro residual medido y la cantidad de más que se introduzca de dióxido de cloro.

La comparativa de dichas curvas de demanda de dióxido de cloro en función de los niveles de contaminación orgánica del agua problema se refleja en la siguiente gráfica.

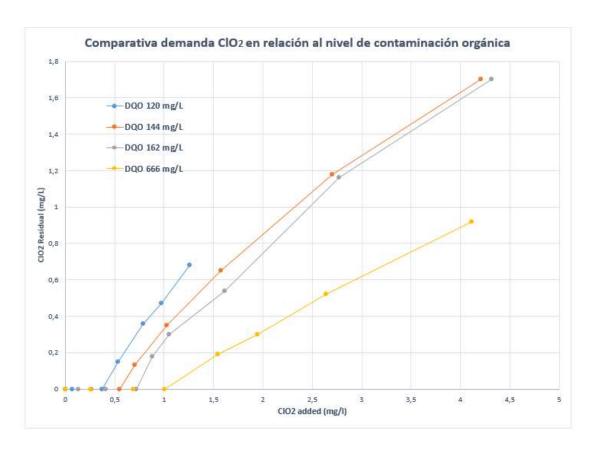


Gráfico 6: Demanda de ClO2 en función del nivel de contaminación del agua problema

Debido a las características del dióxido de cloro, si no tiene ningún componente (orgánico o inorgánico) con el que reaccionar, este se mantiene en una concentración estable durante mucho tiempo en la mezcla final. Como ya se ha comentado, para asegurar dicha persistencia también hay que prestar atención a factores como la luz o aireación, ya que se puede perder concentración por dichos motivos.

De estos resultados, se puede por lo tanto corroborar que la medición de un residual de dióxido de cloro tras el proceso de desinfección asegura que todo patógeno y organismos orgánicos has sido eliminados del agua problema. Sin lugar a duda, esta es una afirmación que supone una gran ventaja en las aplicaciones de desinfección y tratamiento de aguas.

Conviene matizar la variable "tiempo de contacto" en este proceso. Tal y como ya se ha comentado, el dióxido de cloro es capaz de eliminar diversos componentes patógenos de las aguas entre los que se encuentran bacterias, virus, hongos, biofilm, etc. La dificultad de eliminar a cada uno de estos agentes es completamente diferente, por lo que el proceso de oxidación celular que debe llevar a cabo el dióxido de cloro para su eliminación requiere de un mayor o menor tiempo de contacto.

Por esta razón, durante el proceso de desinfección realizado, se han debido de tener en cuenta dichas variables para poder obtener resultados válidos. En alguno de los ensayos, especialmente cuando el nivel de contaminación orgánica era mayor, se ha tenido que repetir dos o tres veces la medición del residual de dióxido de cloro estableciendo un tiempo entre dichas mediciones, para de esta manera asegurar el valor de residual obtenido. Al añadirse una cantidad de dióxido de cloro a un agua problema con alto nivel de contaminación orgánica, si se mide inmediatamente el residual, existe la posibilidad de que el resultado sea distinto de cero, pero, no obstante, no esté asegurada la desinfección.

Esto se debe a que, si no se deja el tiempo necesario de contacto, el residual que se mide es dióxido de cloro que todavía está actuando para la desinfección, por lo que la medida no sería válida. Realizando dicho proceso, si en la siguiente medición el residual ha bajado, quiere decir que la medición anterior no era correcta y que la desinfección no está garantizada (si el residual ahora es nulo). Sin embargo, si el residual se mantiene en un valor estable, queda asegurada la desinfección completa de la mezcla.

Este proceso de corroboración de los valores de residual se ha llevado a cabo para poder asegurar que los valores medidos se ajustaban al estado real de la desinfección.

En los anteriores resultados de los ensayos de desinfección, se ha intentado ajustar la cantidad de dióxido de cloro que hay que añadir para asegurar la desinfección del agua problema. Dicho punto, sería el valor óptimo que habría que añadir en un proceso industrial de desinfección ya que se reduce al mínimo el gasto de producto, asegurando la desinfección.

En la siguiente gráfica, se muestra que, como era de esperar, la cantidad de dióxido de cloro a añadir para conseguir la desinfección aumenta conforme se incrementa el nivel de contaminación orgánica del agua problema.

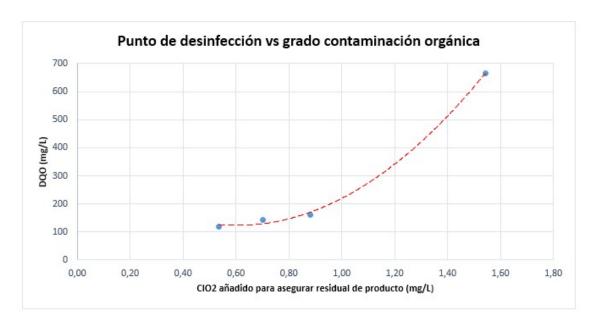
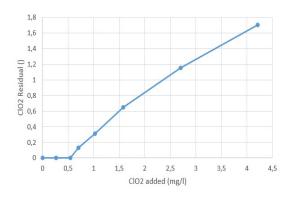


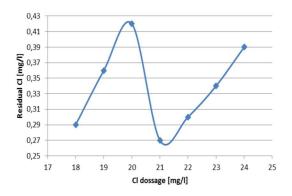
Gráfico 7: Evolución del punto de desinfección en función del nivel de contaminación orgánica.

De las características analizadas del dióxido de cloro en el proceso de desinfección, se puede deducir la diferencia en el poder de desinfección que existe entre el dióxido de cloro y otras materias activas. De los datos registrados, se analiza una eficacia media de 7 veces mayor con respecto al hipoclorito, por lo que se corroboran los datos presentados en el apartado 1.3 de esta memoria.

Tal y como se ha analizado, las causas principales que justifican que el dióxido de cloro tenga un poder de desinfección entre 5 y 10 mayor a los productos derivados del cloro, radica en que el 100 % materia activa (dióxido de cloro) se emplea en la desinfección, evitando la pérdida de eficacia por reacciones intermedias y creación de subproductos de la desinfección, que además de disminuir la eficacia, son nocivos para las aplicaciones. Además, la mayor selección celular del dióxido de cloro incrementa dicha efectividad.

En las siguientes gráficas, se muestra un ejemplo de la comparativa de desinfección entre cloro y dióxido de cloro, donde quedan patentes las diferencias.





- (a) Curva de demanda de dióxido de cloro
- (b) Curva de demanda de cloro

Gráfico 8: Comparación curva de demanda de dióxido de cloro y demanda de cloro.

Pero, aun exponiendo dichos resultados, se vuelve a insistir que la particularidad que define al proceso de desinfección con dióxido de cloro radica en que, si se ha dejado el tiempo de contacto necesario, y se obtiene, aunque sea un mínimo residual de dióxido de cloro, se puede asegurar la completa desinfección del agua problema.

Esta afirmación, que no se puede realizar con tanta libertad si se desinfecta con otras materias activas, se considera que ofrece unas grandes ventajas para cualquier aplicación dentro de los diversos sectores industriales. Midiendo un residual de dióxido de cloro, se asegura la desinfección del proceso.

# 4.2.4 COMPORTAMIENTO INORGÁNICO.

### - <u>Importancia de caracterización inorgánica del ClO2.</u>

En el punto 1.3 de esta memoria, se han desarrollado las diferentes reacciones químicas antes diversos componentes inorgánicos que presenta el dióxido de cloro. Para una aplicación industrial adecuada, es necesario identificar tanto los componentes que reaccionan y, por tanto, afectan al producto que se está utilizando, como los componentes que no afectan al producto. La caracterización de ambos grupos supone el conocimiento de las limitaciones y ventajas del producto lo que amplia y permite comprender el campo de aplicación del mismo.

Se han expuesto los componentes inorgánicos que reaccionan con el dióxido de cloro. Entre ellos, se destaca la oxidación del hierro y manganeso, la eliminación de sulfuros, fenoles, cianuros, mercaptanos, aminas, entre otros (Belío Aragón, 2015), (Stevens, 1982).

Debido a las limitaciones que en parte están presentes en la caracterización inorgánica de los equipos y compuestos del laboratorio, pero sobre todo, por su importancia en aplicaciones industriales en tratamiento de aguas, este apartado del proyecto se va a focalizar en la oxidación que produce el dióxido de cloro al hierro y manganeso. En particular, se va a ensayar la oxidación del manganeso, utilizando para ello permanganato potásico, que debido a su color característico va a ayudar en la corroboración de los resultados.

Multitud de aguas de tratamiento tienen niveles considerables de Fe y Mn, por lo que la corroboración de la oxidación de dichos componentes con el dióxido de cloro es necesaria para poder determinar el gasto de ClO2 en la oxidación inorgánica, y poder tener en cuenta las posibles ventajas o inconvenientes de dicho proceso.

#### Oxidación compuestos inorgánicos: Ensayos con permanganato potásico.

La elección del permanganato potásico  $(KMnO_4)$  como producto para probar la oxidación del Mn en aplicaciones con dióxido de cloro se ha realizado por diversos motivos.

En primer lugar, la fácil disponibilidad de dicho producto en el laboratorio y su sencillo manejo para los múltiples ensayos lo hacen apto.

En segundo lugar, debido a la ausencia de electrodos que puedan medir la concentración del Mn, los ensayos a realizar presentan una dificultad mayor. Por esta razón, no es posible añadir simplemente Mn al agua y realizar los ensayos con dióxido de cloro al no disponer de método sencillo para medir posteriormente el cambio en la concentración de Mn en el agua problema. Utilizando el permanganato potásico en los ensayos, debido a su intensa colorimetría violeta, se prevé que se pueda analizar de manera visual las reacciones que se produzcan durante los ensayos por cambios en su colorimetría.

El tercer motivo viene por un posible interés industrial en la eliminación del permanganato en etapas finales de tratamientos de agua potable. En el momento de la realización de este proyecto, no existía ninguna referencia de ensayos de eliminación del permanganato potásico con dióxido de cloro, por lo que por primera vez se va a intentar explorar dicha aplicación a través de este ensayo. Cabe matizar que, aunque se preste atención a este proceso intentado llegar a unos resultados y conclusiones, no es el objetivo de esta parte del proyecto, siendo este la caracterización y análisis inorgánico del dióxido de cloro.

El permanganato potásico es un importante agente oxidante industrial que está presente en diversas aplicaciones tanto en la manufactura química para el proceso de fabricación de intermediarios químicos y farmacológicos, como en algunas etapas de tratamientos de aguas potables y residuales, donde se utiliza como controlador de olores y sabores, prevención de formación de trihalometanos, eliminación de diversos metales pesados y compuestos inorgánicos como precisamente el Fe y Mn (Medialdea, Arnáiz, & Díaz, 2005).

De esta breve descripción se observa que algunas aplicaciones son similares a las del dióxido de cloro, o incluso las mismas que se pretenden corroborar mediante este proyecto. Sin embargo, se deben indicar algunos de los inconvenientes que presenta el permanganato potásico entre los que se destaca la necesidad de un largo tiempo de contacto para lograr procesos de desinfección, que puede llegar a colorear el agua en diversas aplicaciones, además de ser un producto catalogado como tóxico e irritante (Lázaro, 2008).

Esta toxicidad o el añadir color al agua son los motivos principales por los que se requiere la eliminación del permanganato en los procesos finales de diversas aplicaciones donde dicho compuesto está presente.

# Primeros ensayos

Como en apartados anteriores se ha corroborado que el dióxido de cloro no se ve afectado por el pH del agua, dicha variable no va a ser considerada durante los distintos ensayos inorgánicos.

Al igual que lo realizado en los ensayos de desinfección orgánica, se va a intentar aislar la variable a analizar. En estos ensayos, el objetivo es analizar las reacciones que presenta el ClO<sub>2</sub> ante el compuesto inorgánico Mn.

En estos ensayos, el agua problema va a estar conformada por un volumen establecido de agua desionizada al que le es añadido una cierta cantidad de permanganato potásico alcanzando la concentración deseada en cada ensayo. Siguiendo este procedimiento, se evita la actuación del dióxido de cloro con otros posibles compuestos inorgánicos u orgánicos que pudiera tener un agua estándar no controlada.

El siguiente ensayo que se expone, pertenece a los primeros realizados donde el propósito principal era conocer si el permanganato permitía la correcta visualización de las reacciones inorgánicas del dióxido de cloro, permitiendo la oxidación de Mn partiendo de su estado molecular inicial.

Sin embargo, aun no teniendo claro el tipo de reacciones que se producían en el agua problema, rápidamente se estableció la continuación de los ensayos debido a los datos visuales que reflejaban los vasos de ensayo.

El agua problema fue generada introduciendo 0,5 gramos de  $KMnO_4$  en 1 litro de agua desionizada. La temperatura del ensayo se mantuvo constante en 24.6 °C.

Tras ir añadiendo cantidades progresivas de dióxido de cloro al agua problema (en estos primeros ensayos sin contabilizarla) se obtienen diferentes colorimetrías en los vasos de precipitado, y en alguno de ellos, tras dejar unas horas tras el ensayo, se llega a observar precipitación de algún compuesto en el vaso, tal y como se muestra en la siguiente imagen.



Ilustración 43: Primeros ensayos: diferencias en colorimetría en función de ClO2 añadido.

Cabe anotar que no se puede medir con técnica espectrofotométrica si existe residual de dióxido de cloro en los diferentes vasos de precipitado que caracterizan el proceso, debido a que, mediante instrumentos basados en colorimetría, no es posible realizar la medición si la muestra no es completamente transparente y en este caso, la presencia de colores muy intensos violetas y marrones impide dicho proceso.

Tras dejar dichos vasos de precipitados en reposo durante un tiempo mayor a las 40 horas, se analiza que de una manera muy lenta se produce el precipitado de sedimentos muy pequeños presentes en la mezcla. Dicho proceso es fácilmente observable al comparar la imagen siguiente con los vasos de precipitado anteriores.



Ilustración 44: Primeros ensayos: cambio en tonalidad de la mezcla por lenta sedimentación.

Aunque en los dos primeros vasos se analiza una mayor presencia de precipitados en las paredes, el proceso se observa con claridad en el tercer vaso, donde se observa una gran cantidad de precipitados de color marrón en el fondo, y al agua prácticamente totalmente clarificada. La diferencia de tonalidad entre los vasos 1 (color violeta) y 2 (color marrón), se analizan mejor en las cubetas que se muestran a continuación.





Ilustración 45: Tonalidades durante proceso.

Ilustración 46: Precipitado marrón intenso.

Evaluando la clarificación de la muestra 3, se procede a analizar si el color característico de las muestras 1 y 2 se debe únicamente a sólidos en suspensión no sedimentables. Para ello, se incorpora a los ensayos la medición de la turbidez de las mezclas.

Tras dejar en reposo durante más de una semana el segundo vaso de precipitado, se mide con el turbidímetro la cantidad de sólidos de suspensión de la mezcla. El turbidímetro utilizado es Portable Turbiquant 1000 IR, Cat No.: 1.18334.0001 de Merck.





Ilustración 47: Medida de turbidez de vasos de precipitado.

El valor obtenido de turbidez de 132.1 NTU refleja que, tal y como se pensaba, la muestra presenta un alto nivel de sólidos en suspensión no sedimentables. Sin embargo, intentando aislar dichos sedimentos, el agua no queda clarificada, observándose tonalidades violetas y marrones, por lo que se entiende que cada vaso de precipitado representa un punto diferente en el proceso de reacción inorgánica del dióxido de cloro con el manganeso del  $KMnO_4$ .

En la siguiente imagen, se observa con mayor claridad las diferentes tonalidades que caracterizan al agua problema pasando del violeta característico del permanganato a tonos rojizos y marrones, según se va añadiendo mayor cantidad de dióxido de cloro al agua problema.

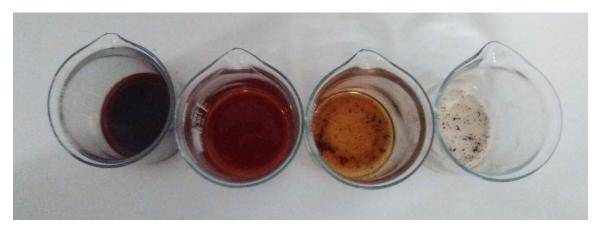


Ilustración 48: Distintas tonalidades que se presentan durante el ensayo.

# > Oxidación del manganeso: datos y resultados de los ensayos.

Tras los resultados de los ensayos iniciales, aunque en ese punto todavía no se conozca la naturaleza química de las reacciones que se producen durante el proceso, se ha podido analizar la presencia de dichas reacciones, por lo que se procede a realizar ensayos más detallados con diferentes concentraciones iniciales de permanganato. Durante el proceso se va a utilizar un conductivímetro para analizar las variaciones de conductividad en el agua problema durante las diferentes etapas del proceso de adicción de dióxido de cloro.

Al igual que en los ensayos anteriores de desinfección orgánica, se han tenido que realizar multitud de diferentes ensayos para poder sacar unos resultados válidos. El procedimiento de inserción del dióxido de cloro al agua problema se fue variando, ya que dependiendo de la concentración con la que se introducía se hacía demasiado lento y poco visual el proceso de las reacciones. Por ello, se observa en las tablas de datos que conforme avanza el ensayo, se modifica la concentración con la que se introduce el dióxido de cloro, llegando a introducir el dióxido de cloro en concentraciones máximas de generación (7500 ppm).

De todos los ensayos realizados, se va a exponer tres de los más característicos en los que no se ha analizado ningún factor externo que modificara negativamente los resultados.

Las concentraciones iniciales de permanganato potásico son de 10 mg/l, 30 mg/l, y 100 mg/l respectivamente, y se exponen los datos recogidos durante el proceso junto con diferentes imágenes para mostrar la tonalidad y sedimentación del agua problema durante el proceso.

*Ensayo 1:* Agua problema = 1 litro de agua desionizada + 10 mg de permanganato.

En este primer ensayo, se parte de una concentración baja de permanganato (10 mg/L). Con la adicción de 4 ml de dióxido de cloro a una concentración de 7500 ppm se observa la oxidación del permanganato.

En la siguiente tabla se muestran los datos registrados durante el proceso. Las diferentes imágenes que muestran las reacciones que se producen en los diferentes puntos del ensayo se referencian en la tabla de datos, y se adjuntan en la siguiente página del informe.

Debido a la baja concentración de permanganato, no se aprecia un precipitado tras el ensayo, por lo que en este caso no se realizará el proceso necesario para pesar dichos precipitados. En los ensayos 2 y 3 si se realizará dicho proceso, por lo que se realizará entonces una descripción del mismo.

Conductividad (µS/cm)	Cl02 aña	adido en etapa	Cl02 total en agua problema		Apariencia
	Volumen (ml)	Concentración (ppm)	Volumen (ml)	Concentración (ppm)	muestra
3,76 (inicial)	0	0	0	0	Violeta claro
3,70 (iiiiciai)	U	U	U	O -	(Imagen 49)
61,1	1	7500	1	7500	Rosa claro
01,1	1	7300	1		(Imagen 50)
109,7	1	7500	2	7500	Rosa claro
172,4	1	7500	3	7500	Color Carne
					(Imagen 51)
220	1 7500	4	7500	Amarillo claro	
				(Imagen 52)	

Tabla 9: Datos ensayo 1 pruebas inorgánicas.

Ilustración 49: Ensayo 1: Imagen proceso 1.

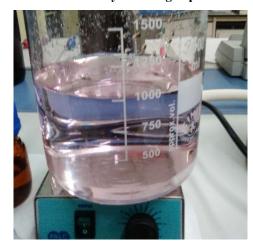


Ilustración 50: Ensayo 1: Imagen proceso 2.



Ilustración 51: Ensayo 1: Imagen proceso 3.

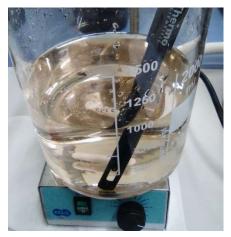
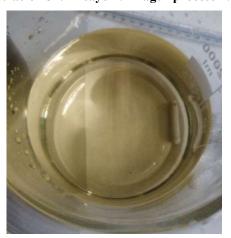


Ilustración 52: Ensayo 1: Imagen proceso 4.



Debido a la baja concentración de permanganato en el agua problema, las imágenes iniciales del proceso muestran una tonalidad violeta muy débil en comparación con los ensayos que se expondrán a continuación.

Tras la adicción del dióxido de cloro, se observa la eliminación de dicho color, resultando sedimentos casi inapreciables en las paredes del vaso.

La última imagen del proceso muestra un color amarillento, lo que acompañado a un intenso olor característico del dióxido de cloro, hace asumir que existe un gran residual de dióxido de cloro tras el ensayo en el vaso de precipitados.

*Ensayo 2:* Agua problema = 1 litro de agua desionizada + **30 mg** de permanganato.

En el ensayo 2, se parte de una concentración baja de permanganato (30 mg/L). Con la adicción de 17 ml de dióxido de cloro a una concentración de 7500 ppm se observa la oxidación del permanganato.

En la siguiente tabla se muestran los datos registrados durante el proceso. Las diferentes imágenes que muestran las reacciones que se producen en los diferentes puntos del ensayo se referencian en la tabla de datos, y se adjuntan en la siguiente página del informe.

Conductividad	Cl02 aña	adido en etapa	Cl02 total en agua problema		Apariencia	
(µS/cm)	Volumen (ml)	Concentración (ppm)	Volumen (ml)	Concentración (ppm)	muestra	
28,54 (inicial)	0	0	0	0	Violeta	
20,54 (IIIICIai)		U	0	U	(imagen 53)	
106,8	1	7500	1	7500	Violeta	
178,8	1	7500	2	7500	Violeta	
289	1	7500	3	7500	Vino tinto	
209	1	7500			(Imagen 54)	
372	1	7500	4	7500	Vino tinto	
508	1	7500	5	7500	Vino tinto	
587	1	7500	6	7500	Vino tinto	
653	1	1 7500	7	7500	Marrón	
033	1	/300	/	/300	(Imagen 55)	
723	1	7500	8	7500	Marrón	
787	1	7500	9	7500	Marrón	
849	1	7500	10	7500	Marrón	
917	1	7500	11	7500	Marrón	
981	1	7500	12	7500	Marrón	
1033	1	7500	13	7500	Marrón	
1080	1	7500	14	7500	Marrón	
1130	1	7500	15	7500	Marrón	
1187	1	7500	16	7500	Marrón	
1237	1	7500	17	7500	Precipitación	
1237	1 /300	1 /	7500	(Imagen 56-58)		

Tabla 10: Datos ensayo 2 pruebas inorgánicas.

Ilustración 53: Ensayo 2: Imagen proceso 1.



llustración 54: Ensayo 2: Imagen proceso 2.



Ilustración 55: Ensayo 2: Imagen proceso 3.



Ilustración 56: Ensayo 2: Imagen proceso 4.



Ilustración 57: Ensayo 2: Imagen proceso 5.



llustración 58: Ensayo 2: Imagen proceso 6.



En comparación con el ensayo anterior, la mayor concentración de permanganato en el agua problema hace que la tonalidad violeta de la muestra sea de mayor intensidad. De esta manera, se ha observado cómo ha ido cambiando el color del agua problema desde el violeta hasta un intenso marrón.

Tras analizar partículas en suspensión en la muestra, dicho vaso de ensayo se deja en reposo durante 24-48 horas evitando agitación alguna. Las dos últimas imágenes del proceso muestran que, tras dicho tiempo de sedimentación, las partículas en suspensión precipitan al fondo del vaso de ensayo, resultado un agua prácticamente clarificada.

Con el objetivo de poder medir un residual de dióxido de cloro en la muestra final, y poder realizar una estimación de la cantidad de sólidos sedimentados, se realiza el siguiente proceso.

Se analiza que los sedimentos son poco densos, lo que impide su eliminación manual al adherirse a las paredes de los recipientes. Por ello, se procede a la filtración del agua resultante mediante un filtro simple.

De esta manera, se puede medir el residual de dióxido de cloro en el agua filtrada, obteniendo un residual de dióxido de cloro de 0.25 mg/l.

Para estimar la cantidad de sólidos sedimentados se realiza el siguiente proceso:

- 1. Se pesa el filtro antes de la realización del proceso en una báscula de precisión.
- 2. Tras el proceso de filtrado, se introduce el filtro con los sedimentos recogidos en un horno a 120 °C hasta que se evapore toda el agua del filtro.
- 3. Se pesa de nuevo el filtro con los sedimentos en la báscula de precisión. La diferencia entre el peso tras el proceso y el peso inicial supondrá el peso de los sedimentos.

En las siguientes imágenes se observa dicho proceso de filtrado.

Los resultados obtenidos han sido:

Peso filtro (antes de proceso): 12.9680 gramos.

Peso filtro (después de proceso): 12.9754 gramos.

Peso sedimentos del ensayo: 0.0074 gramos.

Ilustración 59: Ensayo 2: Imagen proceso 7.



Ilustración 60: Ensayo 2: Imagen proceso 8.



Ilustración 61:Ensayo 2: Imagen proceso 9.



**Ensayo 3:** Agua problema = 1 litro de agua desionizada + **100 mg** de permanganato.

Por último, se realiza un ensayo a una concentración alta de permanganato (100 mg/L). Con la adicción de 50 ml de dióxido de cloro a una concentración de 7500 ppm y 900 ml a una concentración de 5.66 ppm, se observa la oxidación del permanganato.

En la siguiente tabla se muestran los datos registrados durante el proceso. Las diferentes imágenes que muestran las reacciones que se producen en los diferentes puntos del ensayo se referencian en la tabla de datos, y se adjuntan en la siguiente página del informe.

Conductividad	Cl02 aña	dido en etapa	Cl02 total en	agua problema	Apariencia
(μS/cm)	Volumen (ml)	Concentración (ppm)	Volumen (ml)	Concentración (ppm)	muestra
86,8 (inicial)	0	0	0	0	Violeta
87,2	25	5,66	25	5,66	Violeta
87,5	25	5,66	50	5,66	Violeta
87,8	25	5,66	75	5,66	Violeta
88,6	25	5,66	100	5,66	Violeta
89,6	25	5,66	125	5,66	Violeta
90,9	25	5,66	150	5,66	Violeta
91,4	25	5,66	175	5,66	Violeta
92	25	5,66	200	5,66	Violeta
93,5	100	5,66	300	7500	Violeta
96,3	100	5,66	400	7500	Violeta
98	100	5,66	500	7500	Violeta
100	200	5,66	700	7500	Violeta
103,7	200	5,66	900	7500	Violeta
310	5	7500	900	5,66	Violeta
508	5	7500	900	5,66	Vino tinto
308	3	/300	10	7500	(Imagen 62)
885	10	7500	900	5,66	Vino tinto
863	10	7500	20	7500	villo tilito
1208	10	7500	900	5,66	Marrón
1200	10	7500	30	7500	(Imagen 63)
1511	10 7500	7500	900	5,66	Marrón
1311		7500	40	7500	
1837	7500 900 50 50	900	5,66	Precipitación	
1037		50	7500	(Imagen 64-67)	

Tabla 11: Datos ensayo 3 pruebas inorgánicas.

Ilustración 62: Ensayo 3: Imagen proceso 1.

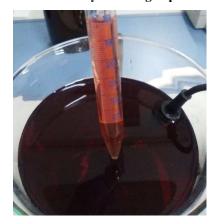


Ilustración 64: Ensayo 3: Imagen proceso 3.



Ilustración 63: Ensayo 3: Imagen proceso 2.



Ilustración 65: Ensayo 3: Imagen proceso 4.



Ilustración 66: Ensayo 3: Imagen proceso 5.



Ilustración 67: Ensayo 3: Imagen proceso 6.



Debido a la mayor concentración de permanganato en el agua problema se explican las tonalidades más intensas del agua problema en los diferentes puntos del ensayo. Del mismo modo, se espera una mayor cantidad de sólidos sedimentados tras el proceso.

En la tercera y cuarta ilustración del ensayo se analiza la presencia de gran cantidad de sólido en suspensión procedentes de las reacciones producidas entre el permanganato y el dióxido de cloro. Tras dejar dicho vaso de ensayo en reposo durante 24-48 horas evitando agitación alguna, se observa que las partículas en suspensión precipitan al fondo del vaso de ensayo, resultado un agua prácticamente clarificada con un tono amarillento. Tal y como se esperaba, se analiza una mayor cantidad de sólidos sedimentados.

Tras este ensayo, se va a realizar el mismo proceso de filtrado y pesaje de los sólidos sedimentados que se ha explicado en el ensayo anterior.

Tras filtrar el agua, el agua clarificada de tono amarillo puede ser analizada, resultando un valor de residual de dióxido de cloro de 2.28 mg/l. La razón de la tonalidad amarilla y el olor a dióxido de cloro en el agua clarificada radica en la presencia de un residual elevado, tal y como se ha podido medir.

Para estimar la cantidad de sólidos sedimentados se repite el proceso realizado anteriormente.

- 1. Se pesa el filtro antes de la realización del proceso en una báscula de precisión.
- 2. Tras el proceso de filtrado, se introduce el filtro con los sedimentos recogidos en un horno a 120 °C hasta que se evapore toda el agua del filtro.
- 3. Se pesa de nuevo el filtro con los sedimentos en la báscula de precisión. La diferencia entre el peso tras el proceso y el peso inicial supondrá el peso de los sedimentos.

En las siguientes imágenes se observa dicho proceso de filtrado, analizando una mayor cantidad de sólidos sedimentados, tal y como se esperaba.

Los resultados obtenidos han sido:

Peso filtro (antes de proceso): 13.2125 gramos.

Peso filtro (después de proceso): 13.2305 gramos.

Peso sedimentos del ensayo: 0.018 gramos.

Ilustración 68: Ensayo 3: Imagen proceso 7.



Ilustración 70: Ensayo 3: Imagen proceso 9.



Ilustración 71: Ensayo 3: Imagen proceso 10.



Ilustración 72: Ensayo 3: Imagen proceso 11.



Ilustración 73: Ensayo 3: Imagen proceso 12.





Ilustración 74: Ensayo 3: Imagen proceso 13.

#### Explicaciones y conclusiones de la caracterización inorgánica.

Como ya se ha comentado en diversos puntos de esta memoria, la novedad de algunos de los estudios o ensayos que se realizan en este proyecto hacen que las respuestas a las incertidumbres del proceso no puedan basarse en ensayos previos o bibliografía contemporánea.

Debido a que no se han encontrado experiencias previas de ensayos entre el permanganato potásico y el dióxido de cloro, debido al desconocimiento químico del proceso se ha tenido que realizar un trabajo conjunto con diversos profesionales del sector.

Por su importancia en diversos documentos del estado del arte actual del dióxido de cloro y su colaboración en las conclusiones de estos ensayos realizados, cabe mencionar al químico Francisco Belío, que va a prestar una gran ayuda en la caracterización química de las distintas reacciones que se producen entre el dióxido de cloro y el permanganato.

Tras los ensayos realizados, se corrobora que el dióxido de cloro oxida el manganeso, incluso estando esté presente en la molécula del permanganato potásico, donde a priori no se habían analizado experiencias de oxidación.

El proceso presenta muchas similitudes con una permanganimetría clásica, como es la oxidación del peróxido de hidrógeno a oxígeno  $(H_2O_2 \rightarrow O_2)$ . Lo habitual de este proceso es que el peróxido de hidrógeno actúe como oxidante reduciéndose a agua  $(H_2O_2 \rightarrow H_2O)$ .

En la siguiente imagen extraída de un guion de prácticas (Belío F., 2016), se puede analizar la similitud de colores durante el proceso con los ensayos realizados.

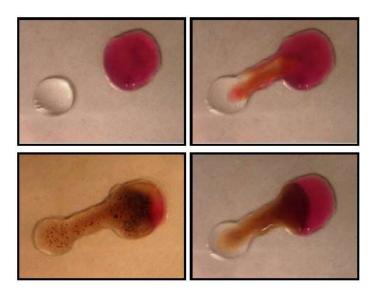


Tabla 12: Imágenes del proceso de permanganimetría clásica (Belío F., 2016).

Analizando el comportamiento que se produce entre el permanganato y el dióxido de cloro, se establece que la reacción que se produce es la oxidación del  $ClO_2$  a  $ClO_3^-$  (clorato), en lugar de la habitual reducción del  $ClO_2$  a  $ClO_2^-$  (clorito).

La reacción más probable que se produzca siguiendo el estudio de profesionales químicos es:

$$MnO_{4-} + 5 \ ClO_2 + H_2O \rightarrow Mn_{2+} + 5 \ ClO_{3-} + 2 \ {H_2}^+$$

De todos los ensayos expuestos se extraen las mismas conclusiones. Se va a realizar las conclusiones y cálculos partiendo de los datos del ensayo 3.

Analizando los datos del proceso, los 100 ppm de permanganato potásico se convierten parte en  $Mn_{2+}$  (disuelto en el agua) y otras precipitan como  $MnO_2$  (precipitado marrón), que en este ensayo se pueden determinar como 18 ppm, la diferencia del peso inicial y final del filtro.

Analizando los datos del ensayo, la dosis para eliminar el permanganato es la adicción de 900 ml de dióxido de cloro, lo que suponen al 0.75%, 6750 mg, cerca de los 3500 ppm ya que el volumen final es cercano a los dos litros.

Aunque dichos valores pueden ser refinados, las conclusiones reflejan que la dosis es demasiado alta para poder utilizarlo como medio rentable para eliminar el permanganato, generando además una gran cantidad de cloratos durante el proceso.

No obstante, aunque dicha aplicación industrial no sea rentable, no conviene olvidar que los ensayos inorgánicos han sido satisfactorios, al haber podido comprobar como el dióxido de cloro reacciona con el manganeso produciendo oxidación. Como se ha visto reflejado en estos ensayos, el gasto de producto por reacciones inorgánicas con el agua a tratar debe ser siempre analizado, para asegurar que se está introduciendo la cantidad de producto necesaria para asegurar posteriormente la desinfección u objetivo en el proceso.

# CAPITULO 5 Estudio técnico-económico de aplicaciones industriales

# 5.1 PLANTA DESALADORA POR ÓSMOSIS

# 5.1.1 ESTUDIO DE LA PLANTA Y PROCESO.

#### - Desalación: la tecnología del presente y futuro.

Antes de realizar un estudio de viabilidad detallado de las posibilidades de aplicación del dióxido de cloro en el proceso de desalación, se establece como necesario desarrollar en primer lugar un estudio de las características y etapas principales de dichas plantas y procesos, con el ánimo de adquirir la información técnica adecuada para el posterior estudio del dióxido de cloro dentro del proceso de desalación.

Las plantas desaladoras suponen uno de los procesos industriales más relevantes y característicos de las islas y zonas costeras españolas, analizándose también un gran auge en países con dificultades de obtención de agua por otros medios (Oriente Medio).

La desalación mediante ósmosis inversa, presenta hasta diversos inconvenientes y dificultades. Dichas desventajas son la aparición de nuevos contaminantes y la interrupción de procesos en los microorganismos que hay en el agua de mar, entre otras, siendo el coste de esta actividad alto, requiriendo elevadas cantidades de energía y restringiendo en ocasiones la cantidad y calidad de agua producida. Sin embargo, el avance en la tecnología ha supuesto que esta barrera económica sea controlable, convirtiéndose en una de las tecnologías de obtención de agua más competitiva.

La desalación mediante membranas de ósmosis inversa ha desbancado al resto de tecnologías debido principalmente al aspecto económico, al reducirse considerablemente el consumo de energía en los procesos. Este consumo es mucho menor que en procesos de destilación, siendo el más eficiente de todos y proveyendo así agua a un costo menor. Actualmente, para producir 1 m³ de agua desalada, la energía que se requiere es ya inferior a 3,0 KWh/ m³, frente a los más de 10 KWh/ m³ que se requerían hace no muchos años. Sin duda, los avances en la tecnología y el desarrollo constante de membranas semipermeables más eficientes han ido acompañando a esta reducción en los costes.

Tabla 1. Consumo energético de diferentes tecnologías de desalación										
Tecnología de desalación	Energía total equivalente (kWh/m³)									
Evaporación multiefecto	5,7 - 6,5									
Evaporación multietapa	17 - 18									
Recompresión de vapor	8,5									
Ósmosis inversa	3 - 5									

Tabla 13: Consumo energético de diferentes tecnologías de desalación (Bartels & Rybar, 2007).

Los principales aspectos en los que la osmosis es hoy en día la más competitiva del mercado son: consumo energético, coste de instalaciones, capacidad de producción, fiabilidad, corrosión, superficie de terreno requerido, mantenimiento, etc. Además, esta tecnología no solo avanza, sino que las demás parecen tener cada vez más dificultades para competir en el mercado. Un ejemplo de ello es que la energía para transportar agua se incrementa con el paso de los años, por lo que la producción localizada en focos de consumo de las plantas desaladoras supone una ventaja competitiva.

En los procesos de ósmosis inversa, uno de los costos que más peso tienen dentro del aspecto económico es el costo de desalar. El desarrollo de la tecnología ha originado la reducción de dicho costo, mientras que otras tecnologías se ven más afectadas por la sobreexplotación y contaminación, haciendo que la calidad del agua se reduzca y por lo tanto aumente el costo de acondicionamiento, encontrando mayores costes de inversión y mantenimiento en las ETAP y EDAR. Además, debido el aumento constante de la demanda, la perforación necesaria en los pozos para captación de aguas subterráneas aumenta, lo cual incrementa también el costo de estas tecnologías (no así de los procesos de ósmosis inversa como se ha comentado).

Todo ello hace concluir que, contrariamente a lo establecido hace décadas, el agua desalada ha dejado de ser cara, llegando a estar entre los 0,35 y 1 euro el metro cúbico.

#### - Membranas: la clave de la tecnología y su desarrollo.

Como se ha observado en el análisis de los costos generales del proceso, la etapa de desalar (realizada en este caso por las membranas de ósmosis inversa), aúna la mayor parte de los costos del proceso, por lo que el desarrollo tecnológico de estas membranas ha originado que la tecnología de desalación mediante ósmosis inversa se haya universalizado y expandido por toda la geografía internacional.

Desde que Charles E. Reid en 1953 propuso el proceso de ósmosis inversa para la obtención de agua potable a partir del agua de mar hasta la actualidad, la tecnología no ha hecho más que desarrollarse, siguiendo un paralelismo con el desarrollo de las membranas semipermeables, elemento indispensable para dicho proceso (Denbigh, 1955). En sus inicios, el proceso de ósmosis inversa carecía de una membrana adecuada y eficiente, ya que estas no resistían químicamente las soluciones salinas. Además, éstas membranas eran membranas muy poco porosas para permitir solo el paso del solvente (agua pura), obteniendo un buen coeficiente de rechazo de sales, pero a costa de una alta presión de operación. A partir del desarrollo de las primeras membranas de acetato de celulosa, se ha producido un desarrollo continuado para optimizar el proceso, solventando

procesos adversos como la capa de polarización, capa de iones salinos que se situaban en la membrana y elevaban la presión osmótica del proceso disminuyendo la eficiencia, entre otros inconvenientes (Londsdale & Podall, 1972). Dicho problema se solventó produciendo una agitación convectiva, provocando un flujo turbulento (altos números de Reynolds), que dificultaban la deposición de dichos iones salinos sobre las membranas.

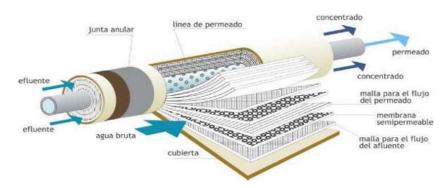


Ilustración 75: Membrana semipermeable multicapa (Megaozon Ingeniería del Agua, 2017).

Actualmente, el desarrollo de multitud de membranas para diferentes condiciones y puntos de funcionamiento es un hecho, realizándose de diversos polímeros obteniendo resultados cada vez mejores. La evolución de las membranas para el proceso de ósmosis inversa se presenta a continuación.

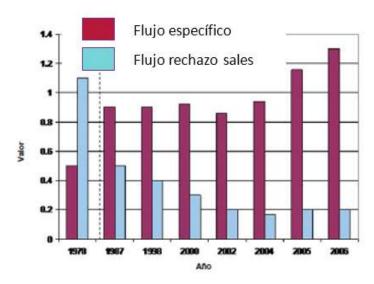


Ilustración 76: Evolución de las membranas de ósmosis inversa (Bartels & Rybar, 2007).

Como se puede observar, con el paso de los años, se ha conseguido aumentar (casi triplicar) el flujo especifico obtenido y disminuir (entre 5 y 6 veces menos) el paso de sales.

# - Planta de desalinización: Procesos y características técnicas.

De forma esquemática, uno puede hacerse a la idea del funcionamiento de este tipo de plantas en las que se extrae agua del mar para producir agua utilizable en procesos industriales y de uso doméstico. Una de sus ventajas es la simplicidad de las instalaciones frente a otras alternativas.

En la ilustración que se muestra a continuación se pueden observar las diferentes etapas en las que generalmente se divide una planta de desalación.

Las diferentes etapas se pueden aunar en tres grandes grupos:

- Captación agua salada y procesos de desinfección y filtrado.
- Ósmosis inversa.
- Post tratamiento: desinfección y remineralización.

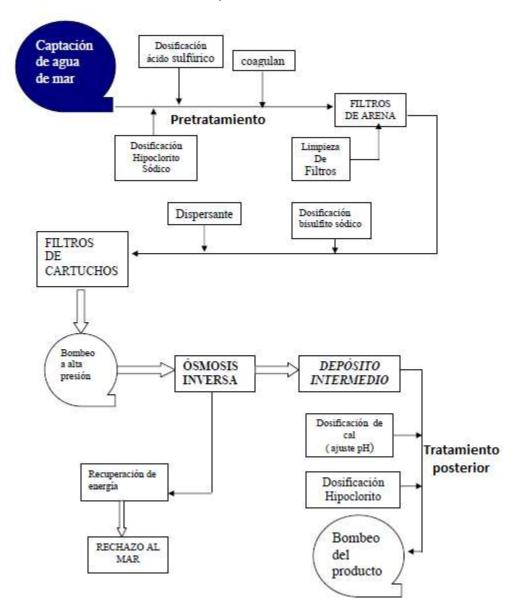


Ilustración 77: Esquema de los procesos de una planta desaladora por OI (UPCommons, 2013).

A continuación, se presentan estas etapas brevemente, así como sus rasgos característicos más importantes. De esta manera, posteriormente será más sencillo analizar los puntos concretos o etapas en las que el dióxido de cloro puede jugar un papel ventajoso para el proceso, estableciendo con mayor rigurosidad los condicionantes técnicos y económicos que se originarían.

Algunas de las imágenes del proceso que se exponen en los siguientes puntos corresponden a los estudios realizados durante los meses de junio y julio de 2016 en la desaladora de Las Palmas de Gran Canaria, explotada por la empresa Emalsa.

Dicha planta será sobre la que se base el estudio de viabilidad de la aplicación con dióxido de cloro en el proceso.

### 1. Bombeo del agua de alimentación

La primera etapa consiste en aspirar el agua del mar para que entre en la planta de desalinización. Para ello se dispone de bombas de agua, llamadas de baja presión al ser la que menos diferencia de presión ejercen de toda la planta. Estas bombas ponen en movimiento el agua del mar hacia las instalaciones de la planta. Generalmente, se extrae agua del mar en un punto alejado de la costa y en profundidad. La localización del punto de suministro de agua debe respetar el ecosistema del mar, evitando dañarlo al aspirar el agua, y también debe minimizar la cantidad de algas y arena en el agua de alimentación ya que esto supondrá un tratamiento más costoso como se verá en la siguiente etapa.

En el caso particular estudiado, la captación de agua de mar es abierta en superficie, utilizando dos edificios que contienen el equipo de bombeo, como se analiza en la siguiente imagen.





Ilustración 78: Planta desaladora Emalsa en Las Palmas de Gran Canaria.

Ilustración 79: Captación agua mar.

Dicho punto de captación se encuentra rodeado de un conjunto de diques que encierran un volumen de agua marina. El agua entra al interior de los diques por la parte más profunda de los pasamuros, por lo que se reduce el contenido de sobrenadantes, aunque al tratarse de agua profunda sin exposición solar, da lugar a un alto contenido de microorganismos, por lo que la bio-película observada en diversos procesos de la planta se debe a dichas propiedades del agua de captación.

### 2. Tratamiento previo

Una vez que se ha bombeado el agua hasta la planta, se procede al primer tratamiento del agua de alimentación proveniente del mar. Esta etapa tiene como objetivo que el agua pueda ser tratada por las membranas de osmosis inversa sin dañarlas ni obstruir el circuito. Para ello se elimina todo organismo que pueda dañar la salud del ser humano como bacterias o virus. Esto se consigue gracias a productos químicos y filtros. Estos filtros permiten también eliminar toda sustancia que no sea agua o sal fundamentalmente.

También se utilizan sistemas como la flotación de aire disuelto antes de la utilización de los filtros ya que permiten eliminar moléculas y elementos más grandes. Esta técnica consiste en separar los sólidos y aceites que hubiese en suspensión en el agua de mar. A través de la disolución de aire a baja presión en el agua, este circula hasta la superficie formando burbujas en las que se adhiere la materia que se quiere eliminar. Con unas palas mecanizadas, se consigue empujar el barro que se forma en la superficie hasta retirarlo por completo del agua. En la siguiente ilustración de puede observar dicho proceso.

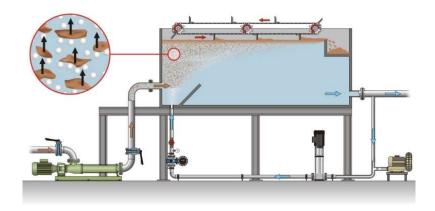


Ilustración 80: Esquema de una instalación de flotación de aire disuelto (FAD)

También es necesario ajustar el pH del agua, así como la cantidad de algunos componentes como el sulfato de calcio.

Además, en esta etapa, se presuriza el agua de alimentación con bombas de alta presión. La determinación de la presión depende del grado de salinidad del agua de alimentación y por lo tanto su concentración en cloruro de sodio. Esta presión, superior a la presión osmótica, permitirá que se efectúe la osmosis inversa en la siguiente etapa y es una de las variables críticas a definir en el proceso.

En la planta de Emalsa estudiada, el agua marina se acumula en balsas de captación, donde mediante el método descrito se eliminan los sólidos en suspensión y sólidos gruesos.

Posteriormente, el proceso de filtrado consta de una filtración gruesa llevada a cabo por filtros de arena, y una filtración fina conformada por dos etapas de filtros de cartuchos.



Ilustración 81: Balsa captación agua marina.



lustración 82: Bombas de impulsión alta presión.



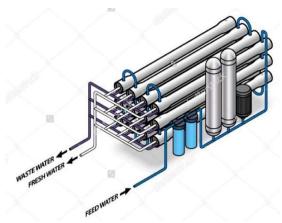
Ilustración 83: Filtros arena y cartucho.

En el proceso, también se añade hipoclorito de sodio para desinfección orgánica y lavado de filtros, y posteriormente metabisulfito sódico para eliminar el hipoclorito (membranas de poliamida son atacadas irreversiblemente por el cloro), además de la adicción de otros productos químicos para evitar ensuciamiento, incrustaciones, etc.

Dicho proceso se explicará detalladamente en el estudio de viabilidad técnico ya que la posible incorporación del dióxido de cloro va a jugar un papel destacado en esta etapa.

#### 3. Desalación: Membranas ósmosis inversa.

En la ilustración que se muestra a continuación se puede observar el módulo de ósmosis inversa.





ustración 84: Esquema de un módulo de ósmosis Ilustración 85: Bastidores membranas ósmosis inversa (Monografias, 2017). planta Emalsa.

En esta etapa, el agua presurizada entra en los bastidores de ósmosis inversa. Como se puede observar en la ilustración, el agua de alimentación entra en los tubos en los que se encuentran enrolladas las membranas. Esta disposición de las membranas permite reducir el espacio de la planta al disponer de más superficie en la que se produce la ósmosis inversa. El agua de alimentación va cediendo sus moléculas de agua a través de la membrana y aumentando cada vez más su concentración en sal. Por otro lado, el agua pura va aumentando su caudal hasta salir del circuito de ósmosis inversa. En este punto, se obtienen dos flujos diferentes: el flujo de agua pura, también llamada agua producto, y el flujo de agua de alimentación que ha visto como su caudal ha disminuido y su concentración en sal ha aumentado (agua de rechazo).

Particularizando para la planta de Emalsa estudiada la producción media diaria se establece en 80.000 m<sup>3</sup>/h, para lo cual se establecen 10 bastidores de membranas aunando más de 7000 membranas en total.

El índice de conversión lograda entre agua alimentación y agua producto se mantiene en valores superiores al 50%, habiendo reducido el consumo específico a valores inferiores a 3 kWh/m³ (Ministerio Agricultura, Alimentación y Medio ambiente., 2011).

Dichos datos justifican la razón por la que a esta planta desaladora se la califica como una de las más tecnológicamente avanzadas en el sector. El proceso de ósmosis se realiza en dos etapas, siendo el agua rechazo de la primera etapa parte de la alimentación de la segunda.

Originalmente la energía presente en el agua de rechazo (presión) era recuperada mediante turbinas Pelton. Sin embargo, el sistema actual que se sigue es de una eficiencia mucho mayor, quedando reflejada en el siguiente diagrama.

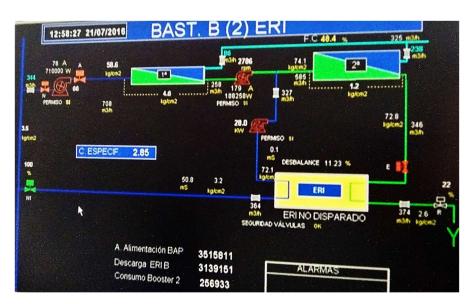


Ilustración 86: Diagrama operación etapas de ósmosis y recuperador de energía ERI.

Para lograr un menor consumo específico en el proceso, se han sustituido las turbinas por cámaras isobáricas (ERI: Energy Recovery Inc). Como se observa en el diagrama anterior, a través de la cámara isobárica se produce un eficiente traspaso de energía (en forma de presión) desde el caudal de rechazo de la segunda etapa hacia la toma de agua que servirá de mezcla para el agua de alimentación de la segunda etapa.

En las siguientes ilustraciones que se presentan, se puede analizar con mayor detalle el funcionamiento de la cámara isobárica que ha hecho que el consumo específico de la planta logre valores muy bajos.



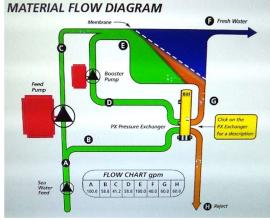


Ilustración 87: Cámara isobárica ERI.

Ilustración 88: Diagrama de funcionamiento de cámara isobárica.

#### 4. <u>Tratamiento posterior</u>.

Al igual que en la primera etapa, el agua producto necesita algunos ajustes para poder ser consumida por el ser humano o utilizada en los procesos industriales. Analizando por ejemplo el pH del agua producto, sale del proceso de ósmosis con un pH de 5, ajustándose hasta alcanzar un pH neutro, es decir, pH de 7. Otro ajuste importante tiene que ver con mineralización del agua.

Por ello, dependiendo de los requerimientos posteriores del agua producto (World Health Organization, 2004), se añaden diferentes componentes para ajustar los valores del agua.

En la planta analizada, el tratamiento de remineralización cosiste en añadir hidróxido cálcico y posteriormente gas carbónico, además de cloro para asegurar desinfección orgánica durante almacenaje y traslado a punto de consumo.

### 5.1.2 VIABILIDAD TÉCNICA Y OPERATIVA.

Por las particularidades de las plantas desaladoras, junto con las características analizadas en distintas etapas de la planta desaladora Emalsa en concreto, se analiza un problema de biocapa existente en múltiples puntos de la instalación: etapas de captación y pretratamiento, filtros y bastidores de membranas.

Conociendo las propiedades físico-químicas de la tecnología de dióxido de cloro puro y estable, se pretende realizar un estudio de viabilidad técnico-económico de la dosificación del dióxido de cloro puro y estable para solventar los problemas de desinfección y biocapa que se presentan en la instalación.

Del análisis anterior de las distintas etapas de la planta desadora, se plantean varios puntos posibles de dosificación del producto.

Entre dichos puntos se destacan los siguientes, realizando una valoración técnica y operativa de las ventajas y dificultades que supondría la aplicación para el proceso.

1. Dosificación  $ClO_2$  en captación de agua marina, previo a balsas de homogeneización.

Ventajas de aplicación	Dificultades / Requerimientos de aplicación				
Evitar formación de algas, moluscos en tuberías de captación y primeras etapas de planta.	Necesario optimizar la aplicación: elevados caudales y contaminantes orgánicos originan un alto consumo de producto.				
Eliminación biocapa.	Es necesario instalar filtros adecuados para				
Oxidación efectiva de Fe y Mn, en caso de existencia como iones oxidables.	recoger los precipitados oxidados de Fe Mn. En caso contrario, posible obstrucción filtros de instalación.				
Inicio desinfección orgánica.	Se requiere asegurar la pureza del $ClO_2$ en la aplicación.				
Inhibición de la formación posterior de trihalometanos al no existir el contacto entre el cloro y los bromuros.					
Residual de $ClO_2$ es utilizado en etapas posteriores.					

Tabla 14: Viabilidad técnico-operativa de aplicación en punto de dosificación 1.

# 2. Dosificación $ClO_2$ en pretratamiento.

Ventajas de aplicación	Dificultades / Requerimientos de aplicación
Eliminación efectiva biocapa.	Necesario analizar los contaminantes orgánicos presentes en las etapas, filtros, etc.
Limpieza de filtros de arena y cartuchos reduciendo la pérdida de carga de la etapa, consiguiendo una mayor eficiencia.	Posibilidad de tener que tratar un agua con alto contaminante orgánico por ausencia de tratamiento previo en captación.
Oxidación efectiva de Fe y M, en el caso de existencia como iones oxidables.  Desinfección orgánica.	Es necesario instalar filtros adecuados para recoger los precipitados oxidados de Fe y Mn. En caso contrario, posible obstrucción de filtros de instalación.
Eliminación del pretratamiento del hipoclorito sódico y el metabisulfito sódico utilizado para neutralizarlo.	Se requiere asegurar la pureza del $\mathcal{ClO}_2$ en la aplicación.
Residual de $ClO_2$ es utilizado en etapas posteriores.	

Tabla 15: Viabilidad técnico-operativa de aplicación en punto de dosificación 2.

# 3. Dosificación en ${\it ClO}_2$ bastidores de membranas.

Ventajas de aplicación	Dificultades / Requerimientos de aplicación
Eliminación efectiva biocapa en las membranas de ósmosis.	Posibilidad de que la aplicación no sea económicamente rentable si en etapas previas no se utiliza el producto.
Reducción de pérdida de carga de la etapa, por lo que se consigue una mayor eficiencia del proceso.	Se requiere asegurar la pureza del $ClO_2$ en la aplicación para la ausencia de daño irreversible a las membranas. En caso contrario, los derivados clorados dañarán
Desinfección orgánica. Aunque en esta etapa de ósmosis inversa los contaminantes orgánicos deben ser ya escasos en su entrada.	irreversiblemente dichas membranas.
No daño a membranas, mejorando su limpieza y aumentando su durabilidad y eficacia.	
Residual de <i>ClO</i> <sub>2</sub> es utilizado en etapas posteriores.	

Tabla 16: Viabilidad técnico-operativa de aplicación en punto de dosificación 3.

# 4. Dosificación en ${\it ClO}_2$ post-tratamiento previo a envío a red.

Ventajas de aplicación	Dificultades / Requerimientos de aplicación
Eliminación efectiva biocapa en tuberías de agua producto, tanques de almacenaje, tuberías de distribución del agua a red, etc.	Implica un estudio detallado de la red de distribución y almacenaje de agua para asegurar la desinfección hasta punto de consumo.
Desinfección orgánica efectiva hasta punto de consumo.	Si no se utiliza en etapas previas, no afecta a la mejora de los procesos de la planta de ósmosis, sino a la calidad del agua obtenida.
Evitar la generación de trihalometanos al eliminar el uso de hipoclorito sódico.	
Residual de $ClO_2$ puede estar presente en el almacenaje de agua producto y posterior distribución hasta punto de consumo, asegurando la desinfección.	Se requiere asegurar la pureza del $ClO_2$ en la aplicación para no tener presencia de derivados clorados, trihalometanos, etc., en el análisis de agua.
Permite cumplir con los requerimientos de aguas potables europeos.	

Tabla 17: Viabilidad técnico-operativa de aplicación en punto de dosificación 4.

#### Valoración cualitativa y cuantitativa

Como se ha podido analizar, la aplicación de la tecnología de dióxido de cloro puro y estable al proceso de desalación origina diversas ventajas que pueden eliminar algunos de los problemas actuales del proceso, optimizando la eficiencia de la planta y mejorando la calidad del agua producto.

No obstante, el estudio de viabilidad de la aplicación debe derivar desde un estudio técnico-operativo de la aplicación hasta una valoración en términos económicos.

Por ello, se va a describir la aplicación óptima del producto en la planta de desalación, analizando de los diferentes costos o ahorros económicos en los que se incurre. Dicha valoración va a desarrollarse en parte cuantitativamente, al disponer de precios y costos estimados recogidos durante el estudio de la planta desaladora en verano de 2016, pero también en parte cualitativamente, debido a la dificultad de valorar económicamente y obtener datos económicos precisos de algunas de las mejoras que la aplicación originaría a la planta.

Una de las ventajas principales de la tecnología de dióxido de cloro puro y estable es su persistencia y durabilidad, por lo que la aplicación técnicamente óptima radica en dosificar el producto en la captación del agua marina para que, de esta manera, se dosifique la cantidad óptima para asegurar un mínimo residual al final de la planta, asegurando pues la desinfección y limpieza de biofilm y biofouling durante todas las etapas del proceso hasta el punto de consumo final.

Aunque se realizan test previos con dosis de hasta 10 ppm de producto para asegurar que no se produce ningún inconveniente en ninguna etapa del proceso con dosis muy elevadas, para estas primeras pruebas y análisis de viabilidad se va a establecer una aplicación que esté dentro del reglamento alemán de ClO<sub>2</sub> para aguas potables.

En dicho reglamento, se establece la recomendación de no dosificar más de 0,4 mg/l de dióxido de cloro en el agua potable, estableciendo a la salida de la planta de tratamiento un residual máximo de 0,2 mg/l y un residual mínimo para asegurar la desinfección de 0,05 mg/l (Reglamento alemán para desinfección de aguas potables., 2001).

Siguiendo las guías de dicho reglamento se establece una dosificación de 0,3 ppm en continuo en las tuberías de captación del agua marina de la planta.

De esta manera, tal y como se ha comentado en este punto del informe de viabilidad técnico, se pretende asegurar un residual durante las distintas etapas del proceso para lograr la desinfección orgánica, eliminar la biocapa, oxidar el Fe y Mn presentes en su forma iónica, asegurando la limpieza de etapas de filtrado y membranas de ósmosis.

Con dicha dosificación en continuo, se observan los siguientes residuales de dióxido de cloro en las diferentes etapas de la planta desaladora.

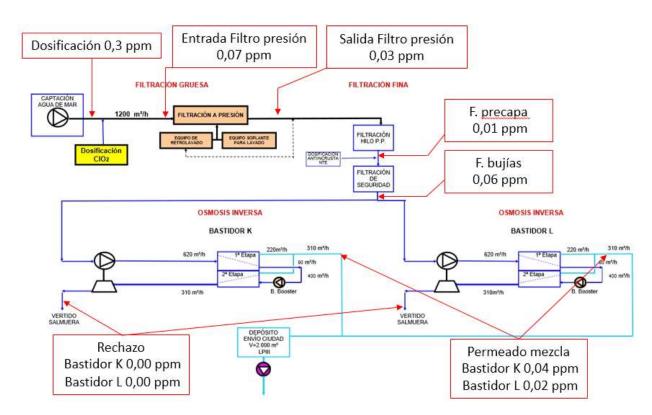


Ilustración 89: Esquema planta desaladora con puntos de aplicación de ClO<sub>2</sub> y medidas de residual durante el proceso.

#### - Costo dosificación en continuo producto ClO2 puro y estable:

Dosificación de producto en continuo = 0,3 ppm = 0,3  $\frac{mg \ de \ Cl_2}{L \ de \ agua} = 0,0003 \frac{Kg \ de \ ClO_2}{m^3 \ de \ agua}$ 

Realizando el cálculo de la aplicación para una línea de producción (1 bastidor), cuyo caudal medio estimado de agua producto es de  $310 \frac{m^3}{h}$ , con una conversión que nunca baja del 50%, por lo que es tomado este como valor de cálculo.

El caudal de agua a tratar por cada uno de los 10 bastidores de la planta es de  $620 \frac{m^3}{h}$ .

Ello resulta un gasto de producto por hora por bastidor igual a:

$$\frac{Kg \ de \ ClO_2}{h} = 0.0003 \ \frac{Kg \ de \ ClO_2}{m^3} * 620 \frac{m^3}{h} = 0.186 \frac{Kg \ de \ ClO_2}{h}$$

Si la densidad media del producto se puede aproximar a 1.02  $\frac{Kg}{m^3}$ , y el producto tiene una relación de 1 L producto = 7.5 g de  $ClO_2$ :

El gasto de producto por bastidor por hora será igual a:

$$\frac{L\ de\ producto}{h} = 0.186 \frac{Kg\ de\ ClO_2}{h} * \frac{m^3}{1.02Kg} * \frac{1000\ L}{m^3} * \frac{1\ L\ producto}{0.75\ kg\ de\ ClO_2}$$

$$= 242\ \frac{L\ producto}{h}$$

Estableciendo un costo del producto igual a 2  $\frac{\epsilon}{L}$ :

Se obtiene un coste aproximado de aplicación por bastidor igual a 485  $\frac{\epsilon}{h}$ .

Dicha aplicación puede ampliarse a las 10 líneas en paralelo de la planta desaladora, tratando un total de  $160.000 \frac{m^3}{día}$ , para generar la media de  $80.000 \frac{m^3}{día}$  de agua producto.

#### - Costos derivados de la aplicación:

Para la dosificación del producto a la tubería del sistema, se desaconseja introducir el producto en su concentración máxima, debido a que se puede perder homogeneidad y precisión en la dosificación si no se hace adecuadamente.

El por ello, que ya sea en aplicaciones en continuo o en procesos de lavado, en una pequeña tubería secundaria, o un depósito de mezcla se realice una mezcla inicial del producto para posteriormente, mediante bombas dosificadoras, introducir el producto a la tubería principal.

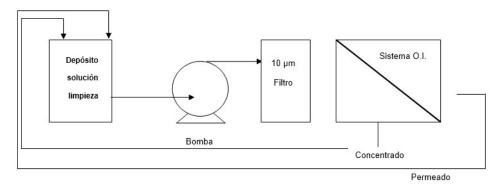


Ilustración 90: Ejemplo depósito de mezcla y bomba dosificadora para proceso de limpieza.

Coste estimado depósito de mezcla, bombas dosificadoras e instalación = 3000 €.

Coste equipo de medición de residual Palintest con kit de fungibles = 1100 €.

#### - Coste de mano de obra.

El coste de operario no se tiene en cuenta en el estudio de viabilidad de esta aplicación. De lo observado en la planta desaladora, existen un número de operarios que se dedican a la supervisión, mantenimiento y tareas de limpieza de filtros, membranas, tuberías, dosificación de productos, etc. Por ello, no se tiene en consideración el coste de nuevos operarios para esta aplicación, debido a que puede ser realizado por los ya existentes sin necesidad de mayor cualificación.

Además, la aplicación del dióxido de cloro simplificaría en parte el trabajo de dichos operarios al manejar un producto de baja peligrosidad, se eliminarían productos del proceso como el hipoclorito sódico y el metabisulfito sódico, y se reducirían el número de lavados de filtros y membranas y limpieza de biocapa de la instalación.

#### - Coste de mantenimiento y almacenaje.

El envío del producto a la planta desaladora se realizaría en los componentes A y B descritos en el capítulo 4 de esta memoria, por lo que los costos asociados a la manipulación y almacenaje se pueden despreciar. Esto se debe a que el producto puede ser generado directamente antes de las aplicaciones, evitando la pérdida de producto. Además, el único requerimiento es evitar exponer los productos a la radiación solar directa, pero debido a la disponibilidad de múltiples espacios cubiertos dentro de la planta, el almacenaje del producto no supondrá nuevos costos a tener en cuenta.

En cuanto al mantenimiento, debido a las características físico-químicas del producto, no se estima un deterioro de ningún instrumento de la instalación. Hay que remarcar que la aplicación del producto reducirá la corrosión de la planta, al evitarse el uso de otros productos.

#### - Costo dosificación producto ClO2 puro y estable en choques diarios:

Tal y como se va a analizar en los resultados del estudio de viabilidad económico de la aplicación, aunque la dosificación en continúo expuesta anteriormente es técnica y operativamente la que optimiza las ventajas para toda la instalación y calidad del agua resultante hasta el punto de consumo, también supone un gran consumo de producto. Los resultados reflejan pues unos costos muy elevados, que al precio actual del agua y sin la inserción de otras tecnologías más competitivas, como los reactores de generación de ClO2 puro y estable, hace que exista un riesgo en los estudios de rentabilidad de la aplicación.

Por ello, se opta por optimizar el proceso de dosificación del producto en choques periódicos, controlando la proliferación microbiológica en las instalaciones y asegurando la limpieza y desinfección del proceso, consiguiendo un gran ahorro en el producto.

Además de la inserción del dióxido de cloro en los protocolos de limpieza que se realizan periódicamente en etapas de filtrado y membranas, se introduce una dosificación diaria del producto en la captación de agua marina y en el punto previo a la etapa de ósmosis en las membranas.

Los cálculos estimados de dicha dosificación (cálculos equivalentes a los realizados en la dosificación en continuo) se exponen a continuación:

#### Dosificación diaria en captación (1 ppm, 30 minutos)

$$C*V = C_{Clo2}*V_{Clo2}; \ 1\ ppm*620\ \frac{m^3}{h*bastidor} = 7500\ ppm*\frac{m^3\ producto\ ClO_2}{h*bastidor};$$
 
$$\frac{L\ producto\ ClO_2}{h*bastidor} = 826;$$
 
$$Coste\ producto\ ClO_2 = 826\frac{L\ producto}{h*bastidor}*2\frac{€}{L\ producto} = 1652\ \frac{€}{h*bastidor}$$
 
$$Coste\ dosificación\ diaria = 1652\ \frac{€}{h*bastidor}*0.5\frac{h}{día} = 826\ \frac{€}{dia*bastidor}$$

#### Dosificación diaria en membranas (0,1 ppm, 30 minutos)

$$C*V = C_{Clo2}*V_{Clo2}; \ 0.1 \ ppm*620 \ \frac{m^3}{h*bastidor} = 7500 \ ppm* \frac{m^3 \ producto \ ClO_2}{h*bastidor};$$

$$\frac{L \ producto \ ClO_2}{h*bastidor} = 82.6;$$

$$Coste \ producto \ ClO_2 = 82.6 \ \frac{L \ producto}{h*bastidor} * 2 \ \frac{\textbf{€}}{L \ producto} = 165.2 \ \frac{\textbf{€}}{h*bastidor}$$

$$Coste \ dosificación \ diaria = 165 \ \frac{\textbf{€}}{h*bastidor} * 0.5 \ \frac{h}{día} = \textbf{82.6} \ \frac{\textbf{€}}{dia*bastidor}$$

\*El estudio de la aplicación del producto mediante los choques diarios descritos también será realizado en el apartado de viabilidad económica.

#### - Ahorro por disminución de biocapa en la instalación.

Además de tener en cuenta el ahorro que supone el reducir drásticamente el costo de mantenimiento de la instalación al evitar incrustaciones orgánicas y biocapa (relevante pero difícil de estimar excepto para los profesionales de la planta desaladora), sí que se puede estimar el aumento de eficiencia que puede lograr la planta con la aplicación del dióxido de cloro descrita.

La planta analizada tiene un consumo específico de entre 2.4-2.5 kWh/m³. Sin embargo, cabe mencionar que, en otros datos analizados, la empresa establece un valor mínimo de 3,86 kWh/m³ y un valor medio de 4,13 kWh/m³. Esto se debe a que la planta, al pertenecer a un organismo público, aúna también los costes de bombeo de agua producto a depósitos de almacenaje, bombeo a red, etc., lo que hace incrementar dichos valores de coste específico.

Por otra parte, el coste medio de desalación se establece en 0.517 €/ m³. Por la misma razón que la expuesta anteriormente, en este coste no se contemplan los costes de maquinaria, etc., que, si se tienen en cuenta en otras desaladoras, por lo que dicho valor normalmente es algo superior.

Por esto, el ahorro de la aplicación que se estudia se puede derivar hacia dos vertientes: un ahorro en el consumo específico de la planta (que origina menor gasto en electricidad y, por lo tanto, una mayor eficiencia de la planta) o en una mayor producción de agua (lo que aumenta las ventas y por tanto aumenta la eficiencia de la planta).

Estos ahorros se originan directamente al eliminar la biocapa de la instalación. Al eliminar el ensuciamiento orgánico, se produce una menor pérdida de carga en cada punto de la instalación, especialmente palpable en los filtros y bastidores de membranas. Al tener una menor pérdida de carga, la presión osmótica total de la planta para lograr el proceso de ósmosis inversa en las membranas es menor, produciendo un menos gasto energético en las bombas que impulsan las diferentes etapas de la planta. Esto ocurre si las bombas son de frecuencia variable, pudiendo trabajar para producir un mismo caudal con menor consumo.

Si, por el contrario, se fija el punto de funcionamiento de las bombas, una reducción de la pérdida de carga de la instalación supondrá un aumento del caudal producido de agua desalada, por lo que aumenta la eficiencia del mismo modo.

Centrándose en este segundo caso, se realizan algunos ensayos previos para analizar y poder cuantificar en términos económicos el efecto de las limpiezas de membranas con dióxido de cloro.

Dichos ensayos se realizan siguiendo la estrategia de dosificación mediante choques diarios en etapas de captación de agua marina, y en etapa previa a las membranas de ósmosis. De esta manera, tal y como se va a corroborar en el apartado de viabilidad económica, dichos choques de aplicación junto con la dosificación del dióxido de cloro en los protocolos de limpieza de membranas y filtros, se consigue controlar la proliferación microbiológica de microorganismos en la instalación, reduciendo los costes que supone una dosificación en continuo con los grandes caudales de la planta desaladora estudiada.

En las siguientes gráficas se observan los ensayos realizados en dos bastidores, pudiendo analizar las diferencias entre una limpieza convencional de membranas (limpieza inorgánica: alcalina y ácida), y una limpieza inorgánica más una limpieza orgánica con el producto basado en dióxido de cloro puro y estable (Clodos Technology, 2016).

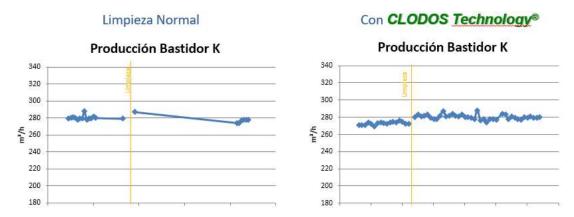


Ilustración 91: Ensayo bastidor K limpieza convencional y con dióxido de cloro.

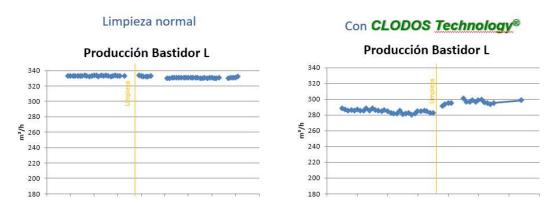


Ilustración 92: Ensayo bastidor L limpieza convencional y con dióxido de cloro.

De los ensayos realizados se puede apreciar que tras la limpieza convencional hay un aumento de la producción, pero tras un corto periodo de tiempo, la producción vuelve a disminuir por un rápido ensuciamiento de las membranas.

Sin embargo, en la gráfica donde se realiza una limpieza con dióxido de cloro, tras la limpieza se aprecia un aumento de la producción, pero en este caso, el efecto es más duradero a lo largo del tiempo, pudiendo evitar ensuciamiento orgánico con un adecuado tratamiento en continuo como se propone.

Además, en algunos ejemplos como en el bastidor L, la limpieza tradicional no origina el efecto deseado, no observándose una mejora en la producción tras la limpieza.

El mismo efecto se puede analizar en las etapas de filtrado, por lo que se analizan unas limpiezas químicas más efectivas y duraderas al utilizar el producto.

De los ensayos analizados, se analiza un grado de ensuciamiento variable entre un 5-10%, por lo que evitar dicha pérdida de carga supone una mejora en la eficiencia de la planta.

El aumento medio de la producción por la ausencia de la biocapa se puede estimar en 10 m³/h por bastidor, por lo que estimando un precio de venta del agua producto a 1 €/m³:

Ahorro por aumento de eficiencia en membranas por bastidor =  $10 \in /h$ .

\* Habría que considerar también la influencia del resto del proceso: filtros, tuberías, etc.

### - Ahorro por eliminación de otros productos.

Como se ha indicado anteriormente, los productos que se eliminarían del proceso serían principalmente el hipoclorito sódico y el metabisulfito sódico.

El hipoclorito, utilizado para lograr una desinfección orgánica, además de ser muy poco eficiente para la eliminación de la biocapa, produce una importante corrosión de los sistemas, además de dañar irreversiblemente las membranas de ósmosis. Es por ello, que se neutraliza antes de los bastidores de membranas con metabisulfito sódico. Para asegurar la ausencia de cloro residual, en ocasiones se introduce un exceso de metabisulfito, aportando un mayor número de nutrientes que producirán en las membranas la creación de mayor ensuciamiento.

Por esta razón, la eliminación del proceso de ambos productos supone una gran ventaja para la instalación.

Además, se ha expuesto que, para el estudio de viabilidad de esta aplicación, se ha tomado como base el reglamento alemán. Dicho reglamento, considera como necesario que, con dichas dosis de dióxido de cloro, se asegura la desinfección del agua hasta el punto de consumo final.

Es necesario recalcar que las ventajas de esta aplicación van mucho más allá de la planta desaladora. Para cumplir la legislación utilizando hipoclorito, para obtener 0,3 ppm en punto de consumo, es necesario introducir no menos de 10-15 ppm en la salida de la planta.

Estas dosis tan elevadas, además de suponer un elevado costo en el producto, ocasionan una gran corrosión en los sistemas, además de la creación de multitud de derivados clorados y elementos cancerígenos como los trihalometanos.

El coste del hipoclorito (0,2-0,4 €/L) y del metabisulfito es muy bajo, pero cabe volver a detallar las conclusiones obtenidas en el capítulo 4 de la memoria, y es que es gasto de hipoclorito va a ser no menor de 3 a 5 veces mayor al del dióxido de cloro, y va a producir muchos más efectos secundarios.

Aunque de manera más cualitativa que cuantitativa, ya que estos datos son difícilmente ofrecidos por el sector empresarial, se gastan al año miles de metros cúbicos de desinfectantes (hipoclorito en este caso), para cumplir la legislación de aguas potables. Para asegurar 0.2 ppm de residual de cloro en punto de consumo, se deben añadir no menos de 5-10 ppm a la salida de la planta, con los problemas de corrosión y creación de derivados clorados y trihalometanos que conlleva.

Realizando una estimación conservadora para la planta desaladora estudiada, se puede establecer un consumo de hipoclorito a la salida de la planta por bastidor por hora de:

$$C*V = C_h*V_h; \ 5ppm*310 \ \frac{m^3}{h*bastidor} = 1000ppm* \frac{m^3 \ hipoclorito}{h*bastidor};$$
 
$$\frac{L \ hipoclorito}{h*bastidor} = 1550;$$
 
$$Coste \ hipoclorito = 1550 \ \frac{L \ hipoclorito}{h*bastidor} * 0.2 \ \frac{\epsilon}{L \ hipoclorito} = 310 \ \frac{\epsilon}{h*bastidor}$$

<sup>\*</sup>Valores estimados de manera conservadora para añadir dicho valor a los cálculos del estudio de viabilidad

#### 5.1.3 VIABILIDAD AMBIENTAL

Para la realización de un estudio de viabilidad ambiental se debe considerar tanto el impacto del producto en el medio ambiente durante todo el proceso de aplicación: transporte, almacenaje, generación, aplicación y residuo; junto con una valoración del costo de las medidas correctoras para evitar tales impactos.

El impacto que el producto basado en dióxido de cloro puro y estable tiene en el medio ambiente es fácilmente identificable, ya que es nulo. Por ello, confirma la ausencia de costo alguno en las medidas correctoras para evitar tales impactos ambientales.

Como se ha desarrollado durante el capítulo 4, las propiedades físico-químicas del dióxido de cloro presentan una ausencia de impacto ambiental, al contrario que otros biocidas o productos desinfectantes utilizados (CDG Environmental, 2011). Además, la gama de productos basados en dióxido de cloro puro y estable disponibles para la realización de esta aplicación están registrados y certificados como productos con residuo cero, asegurando la ausencia de impacto ambiental en cualquier etapa de la aplicación.

Analizando el ciclo de vida del producto en la aplicación estudiada, el transporte y almacenaje del producto no supone un riesgo de impacto ambiental, debido a que cualquier derrame simplemente al ser diluido con agua se elimina toda fuente posible de impacto. Tan solo cuando el producto está en sus componentes iniciales A y B, se deben de tener las precauciones establecidas en el capítulo 4 de esta memoria para eliminar cualquier tipo de problema durante el manejo de los productos.

Analizando el comportamiento del producto en la instalación donde se aplica, del estudio de viabilidad técnica realizada se analiza una ausencia de impacto en el medio ambiente en ninguna de las etapas de la planta donde se utiliza.

Por último, es necesario corroborar el impacto del producto basado en dióxido de cloro como residuo de la aplicación. En multitud de aplicaciones, se intenta asegurar la ausencia de impacto durante la aplicación en el proceso industrial. Sin embargo, se obvia o se intenta obviar el impacto que tienen los productos utilizados durante el proceso una vez que son residuos industriales. Sin embargo, la legislación intenta acotar dicho impacto estableciendo reglamentos que obligan a las industrias a tener una calidad mínima en todos los vertidos y residuos que deriven de su industria.

En la planta desaladora, analizar el impacto del producto en los residuos o vertidos de la planta supone analizar el impacto del producto en el caudal de sal muera que se vierte al mar, una vez que se ha corroborado que el producto tan solo aumenta la calidad del agua producto que sale de la planta desaladora a la red. Aunque la legislación establece reglas para controlar dicho vertido de sal muera al mar (controlando pH, grado de salinidad, presencia de químicos, punto de vertido al mar, etc.,) la influencia del dióxido de cloro puro y estable en dicho vertido no supone ningún impacto para el entorno marino.

Según los ensayos realizados no se muestra ningún residual del producto en el caudal de sal muera de la planta ya que se consume el producto antes, pero, aunque existiera, no tendría ningún impacto negativo en el entorno marino (por ejemplo, se utiliza en otras aplicaciones como desinfección de piscifactorías con peces, etc.,).

# 5.1.4 <u>VIABILIDAD ECONÓMICA.</u>

Del estudio de viabilidad técnico-económico realizado se extraen los siguientes datos cualitativos y cuantitativos, que se resumen y exponen en la siguiente tabla:

Descripción partida	Cuantía
Coste de producto dosificación ClO2 en continuo	$485 \; \frac{ \in}{h*bastidor}$
Coste de producto dosificación ClO2 en choques diarios	910 € día * bastidor
Coste de instalación auxiliar, depósito de mezcla, bombas dosificadoras, etc.	3000 €
Coste equipo Palintest medición residual ClO2	1100 €
Coste mano de obra adicional necesaria para la aplicación	N/A
Coste almacenaje y mantenimiento	N/A
Beneficio eliminación biocapa instalación	*Más la mejora de rendimiento debida a limpieza de filtros, tuberías, etc., junto con la reducción de gasto en mantenimiento de la instalación, corrosión, incrustaciones orgánicas, etc.
Beneficio eliminación productos químicos (hipoclorito sódico y bisulfito sódico)	$310 \; \frac{\in}{h * bastidor}$

Tabla 18: Datos económicos coste-beneficio de la aplicación industrial estudiada.

Aunque ya se indica en la tabla anterior, antes de realizar los cálculos económicos del estudio, es necesario volver a resaltar que existe un gran número de beneficios que, aunque son técnicamente analizados, son dificilmente expresables en términos económicos sin disponer de los datos particulares de la industria donde se realiza la aplicación, pero que sin embargo hacen que el estudio de viabilidad sea mucho más favorable.

En las siguientes tablas se expone el estudio económico de la aplicación para un periodo de un año, particularizando el estudio para una línea de producción y para el total de la planta de desalación estudiada respectivamente. Se exponen solo los datos cuantitativos de los que se disponen y que se han calculado con detalle en el estudio de viabilidad técnico-operativo presentado en el punto anterior.

#### - Dosificación en continuo

Tal y como se ha estructurado el estudio de viabilidad técnico – operativo, en primer lugar, se exponen los resultados de una dosificación en continuo en la planta desaladora estudiada:

Estudio anual por bastidor con PRODUCTO CIO2												
Mes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Coste producto CIO2	-360.840	-325.920	-360.840	-349.200	-360.840	-349.200	-360.840	-360.840	-349.200	-360.840	-349.200	-360.840
Coste mano obra adicional	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Coste almacenaje y mantenimient	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Beneficio eliminación biocapa	7.440	6.720	7.440	7.200	7.440	7.200	7.440	7.440	7.200	7.440	7.200	7.440
Beneficio eliminación hipoclorito	230.640	208.320	230.640	223.200	230.640	223.200	230.640	230.640	223.200	230.640	223.200	230.640
Cash flows	-122.760	-110.880	-122.760	-118.800	-122.760	-118.800	-122.760	-122.760	-118.800	-122.760	-118.800	-122.760
TOTAL ANUAL	-1.445.400											

Tabla 19: Estudio anual por bastidor con Producto ClO2 en continuo para 1 año de aplicación.

Estudio anual en planta con PRODUCTO CIO2												
× T	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Coste producto CIO2	-3.608.400	-3.259.200	-3.608.400	-3.492.000	-3.608.400	-3.492.000	-3.608.400	-3.608.400	-3.492.000	-3.608.400	-3.492.000	-3.608.400
Coste mano obra adicional	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Coste almacenaje y mantenimient	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Beneficio eliminación biocapa	74.400	67.200	74.400	72.000	74.400	72.000	74.400	74.400	72.000	74.400	72.000	74.400
Beneficio eliminación hipoclorito	2.306.400	2.083.200	2.306.400	2.232.000	2.306.400	2.232.000	2.306.400	2.306.400	2.232.000	2.306.400	2.232.000	2.306.400
Cash flows	-1.227.600	-1.108.800	-1.227.600	-1.188.000	-1.227.600	-1.188.000	-1.227.600	-1.227.600	-1.188.000	-1.227.600	-1.188.000	-1.227.600
TOTAL ANUAL	-14.454.000											

Tabla 20: Estudio anual de la planta desaladora con Producto ClO2 en continuo para 1 año de aplicación.

Analizando los datos que se han podido extraer en la planta desaladora, se observa un costo anual de aproximadamente 1.5 millones de euros para el tratamiento de un bastidor, cuantía que se multiplica aproximadamente 10 veces si se amplía dicho estudio para el total de la planta desaladora, dato que se esperaba al existir 10 líneas paralelas de producción en la planta.

Antes de extraer conclusiones y matizar dichos resultados, se expone un estudio de viabilidad más amplio de la aplicación analizada. En la siguiente tabla, se muestra el estudio para un periodo de 5 años (ciclo de vida medio de las membranas de ósmosis en desalación), donde se incluyen los costes de inversión inicial, amortizaciones, inflación, etc., obteniendo entre otros valores los cash flows del proyecto, el valor actual neto y las tasas de retorno.

Estudio	Estudio viabilidad por bastidor a 5 años con PRODUCTO CIO2											
Año	0	1	2	3	4	5						
Coste producto ClO2		-4.248.600	-4.248.600	-4.248.600	-4.248.600	-4.248.600						
Coste mano obra adicional		0	0	0	0	0						
Coste almacenaje y mantenimiento	0	0	0	0	0							
Beneficio eliminación biocapa		87.600	87.600	87.600	87.600	87.600						
Beneficio eliminación hipoclorito		2.715.600	2.715.600	2.715.600	2.715.600	2.715.600						
Margen bruto		-1.445.400	-1.445.400	-1.445.400	-1.445.400	-1.445.400						
Amortización		820	820	820	820	820						
Inversión instalación e instrumentación	-4.100	0	0	0	0	0						
Cash flows	-4100	-1.444.580	-1.444.580	-1.444.580	-1.444.580	-1.444.580						

Valor Actual Neto (VAN)	-6.427.042
Tasa Interna de Retorno (TIR)	-
Inflacción	3%

Tabla 21: Estudio viabilidad por bastidor en 5 años con producto CIO2 en continuo.

Ampliando el estudio a un periodo de 5 años e incluyendo los costes de inversión y amortización, estableciendo un índice de inflación del 3% (base anual), se obtiene un Valor Actual Neto de la aplicación estudiada de −6.5 millones €.

En este punto del estudio, los datos obtenidos requieren una explicación más detallada. Como se ha indicado en el estudio de viabilidad técnico realizado, solo se han podido estimar algunas de las variables en las que la aplicación del dióxido de cloro impacta en el proceso de ósmosis. De hecho, las partidas que no han podido ser estimadas numéricamente, o que simplemente se tienen valores cualitativos, suponen efectos positivos de gran impacto en el proceso.

En instalaciones similares donde se puede realizar una extrapolación de los datos, la eliminación de las incrustaciones orgánicas en las etapas de captación de agua marina, supone la reducción de más de un 50% en costos de revisiones, limpiezas manuales, aumentando alrededor de un 50% el tiempo entre paradas de la línea de captación. Aunque no se disponga de la partida detallada de los costos ahorrados, se puede estimar una gran cuantía, debido a que la limpieza manual de las incrustaciones en los conductos de captación se realiza normalmente con buzos especializados y el mantenimiento de estas etapas supone un gran coste de operación de la planta.

Además, en el estudio realizado no se ha valorado cuantitativamente la mejora de rendimiento debido a la óptima limpieza de las etapas filtrado (filtros de arena y cartuchos), junto con la reducción de gasto en mantenimiento de la instalación, corrosión, etc. Dichos ahorros no son para nada despreciables en una planta desaladora con 10 líneas de producción con 80.000 m³/día.

Además, de acuerdo con la experiencia expuesta por diversos operarios de dichas plantas, el gasto estimado de otros desinfectantes como el hipoclorito sódico son bastante mayores a los estimados, originando multitud de problemas secundarios, pero dichos consumos no son fácilmente ofrecidos por dichas empresas del sector.

La incorporación de dichos beneficios a la valoración económica sin duda hace que el valor actual neto de la aplicación no releje la baja rentabilidad que los datos muestran.

Por todo ello, analizando la complejidad del estudio de viabilidad al no poder expresar a priori numéricamente todas las partidas que envuelven a la aplicación, se comprende la dificultad de inserción de dichas aplicaciones en grandes procesos industriales por la aparente ambigüedad económica que los resultados pueden ofrecer en la etapa del estudio de viabilidad del proceso inicial, haciendo reticentes a las empresas en la toma de decisión.

Aunque se ha expuesto que el estudio económico realizado, junto con la adicción de las variables que no han podido ser cuantificadas, reflejan un estudio con posibilidades de buena rentabilidad, en ocasiones también puede suponer algún riesgo si se tiene un desconocimiento del funcionamiento y parámetros reales de la planta o instalación.

Como los datos económicos reflejan, la aplicación en continuo en plantas con grandes consumos supone en ocasiones un riesgo en la rentabilidad de la aplicación en los estudios preliminares. Por ello, tal y como se ha comentado en el apartado de viabilidad técnica, con el objetivo de optimizar el uso del producto en la planta estudiada, se optó por una dosificación en choques diarios cuyo estudio se expone en el siguiente punto.

#### - Dosificación en choques diarios

Debido a la dificultad señalada de valorar cuantitativamente todas las variables mejoradas en el proceso, junto con la necesidad de tratar una planta de grandes dimensiones como la estudiada, para evitar que exista un riesgo económico en el estudio de viabilidad de la aplicación, se optimiza la metodología de dosificación del producto.

Como se ha explicado en el estudio de viabilidad técnico-económico, los ensayos realizados muestran un control en la proliferación microbiológica realizando choques diarios en la etapa de captación de agua marina (1 ppm durante 30 min de dosificación) y en la etapa previa a la entrada del agua en las membranas de ósmosis (0,1 ppm durante 30 minutos).

Se consigue un ahorro muy elevado en el consumo de producto frente a la aplicación en continuo, optimizándose su aplicación para mantener limpia la instalación de biofilm y biofouling, desinfectar filtros, membranas, asegurando la calidad del agua; controlando de esta manera el ciclo de vida de la proliferación microbiológica.

Utilizando los valores calculados en el estudio de viabilidad técnico-operativa, se obtienen las siguientes estimaciones económicas:

Estudio anual por bastidor con dosificación en CHOQUES DIARIOS												
Mes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Coste producto C1O2	-28.210	-25.480	-28.210	-27.300	-28.210	-27.300	-28.210	-282.224	-27.300	-28.210	-27.300	-28.210
Coste mano obra adicional	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Coste almacenaje y mantenimiento	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Beneficio eliminación biocapa	7.440	6.720	7.440	7.200	7.440	7.200	7.440	7.440	7.200	7.440	7.200	7.440
Beneficio eliminación hipoclorito	230.640	208.320	230.640	223.200	230.640	223.200	230.640	230.640	223.200	230.640	223.200	230.640
Cash flows	209.870	189.560	209.870	203.100	209.870	203.100	209.870	-44.144	203.100	209.870	203.100	209.870
TOTAL ANUAL	2.217.036											

Ilustración 93: Estudio anual por bastidor con Producto ClO2 en choques diarios para 1 año de aplicación.

Estudio viabilidad	por bastidor a 5 a	ños con dosifica	ción en CHOQ	UES DIARIOS	5	
Año	0	1	2	3	4	5
Coste producto CIO2		-584.000	-584.000	-584.000	-584.000	-584.000
Coste mano obra adicional	0	0	0	0	0	
Coste almacenaje y mantenimiento	0	0	0	0	0	
Beneficio eliminación biocapa	87.600	87.600	87.600	87.600	87.600	
Beneficio eliminación hipoclorito		2.715.600	2.715.600	2.715.600	2.715.600	2.715.600
Margen bruto		2.219.200	2.219.200	2.219.200	2.219.200	2.219.200
Amortización		820	820	820	820	820
Inversión instalación e instrumentación	-4.100	0	0	0	0	0
Cash flows	-4100	2.220.020	2.220.020	2.220.020	2.220.020	2.220.020

Valor Actual Neto (VAN)	9.866.934			
Tasa Interna de Retorno (TIR)	(E)			
Inflacción	3%			

Ilustración 94: Estudio viabilidad por bastidor en 5 años con producto ClO2 en choques diarios.

Los resultados reflejan una elevada rentabilidad y viabilidad en la aplicación de producto en choques diarios.

Se analiza como la baja inversión inicial, unido al beneficio debido a la mejora de eficiencia por eliminación de la biocapa, junto con el alto ahorro en la utilización de hipoclorito y bisulfito en la instalación (evitando los efectos secundarios nocivos para la planta), se consiguen obtener unos valores competitivos para la dosificación del producto en la instalación.

#### - Dosificación en continuo con Reactores

Para concluir el estudio de viabilidad realizado, se va a introducir una modificación en la aplicación inicial presentada. Para que el estudio de viabilidad de la dosificación en continuo refleje una previsión favorable sin necesidad de incluir las variables cualitativas mencionadas, se ve necesario reducir el coste del producto ClO2 debido al elevado consumo en la aplicación. No cabe ninguna duda que, si se opta por tratar todo el proceso o no una parte del mismo, es mucho más rentable introducir reactores de generación de ClO2 puro y estable in situ al proceso.

De esta manera, se consigue reducir el coste del producto generado desde los 2 €/L hasta los 0,3-0,4 €/L, incluyendo un alquiler/amortización mensual de los reactores, haciéndolo ya muy competitivo por si solo al hipoclorito utilizado,

Dicha tecnología está aún en periodo de optimización, ya que se debe asegurar la pureza del dióxido de cloro generado, destruyendo las membranas de ósmosis en caso contrario, pero en las siguientes tablas se muestra los resultados ya muy favorables y claros que se reflejan de la posible inserción de los reactores en la aplicación.

Estudio anual por bastidor con REACTOR												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Coste producto CIO2	-54.312	-49.056	-54.312	-52.560	-54.312	-52.560	-54.312	-54.312	-52.560	-54.312	-52.560	-54.312
Coste mano obra adicional	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Coste almacenaje y mantenimient	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Beneficio eliminación biocapa	7.440	6.720	7.440	7.200	7.440	7.200	7.440	7.440	7.200	7.440	7.200	7.440
Beneficio eliminación hipoclorito	230.640	208.320	230.640	223.200	230.640	223.200	230.640	230.640	223.200	230.640	223.200	230.640
Cash flows	183.768	165.984	183.768	177.840	183.768	177.840	183.768	183.768	177.840	183.768	177.840	183,768
TOTAL ANUAL	2.163.720											

Tabla 22: Estudio anual por bastidor con Reactor de CIO2 para 1 año de aplicación.

Estudio viabilidad por bastidor a 5 años con REACTOR						
Año	0	1	2	3	4	5
Coste producto ClO2		-639.480	-639.480	-639.480	-639.480	-639.480
Coste mano obra adicional		0	0	0	0	0
Coste almacenaje y mantenimiento		0	0	0	0	0
Beneficio eliminación biocapa		0	0	0	0	0
Beneficio eliminación hipoclorito		2.715.600	2.715.600	2.715.600	2.715.600	2.715.600
Margen bruto		2.076.120	2.076.120	2.076.120	2.076.120	2.076.120
Amortización		820	820	820	820	820
Inversión instalación e instrumentación	-4.100	0	0	0	0	0
Inversión alquiler reactores		-40.000	-40.000	-40.000	-40.000	-40.000
Cash flows	-4100	2.036.940	2.036.940	2.036.940	2.036.940	2.036.940
Valor Actual Neto (VAN)	9.052.902					
Tasa Interna de Retorno (TIR)	49681%	-				
Inflacción	3%	_				

Tabla 23: Estudio viabilidad por bastidor en 5 años con Reactor de ClO2.

Esta tecnología de reactores in situ para generación de dióxido de cloro se expone con mayor detalle en el capítulo de aplicaciones en desarrollo y futuras.

## CAPITULO 6 Líneas futuras y en desarrollo

De la realización del proyecto se puede comprender el gran impacto y las amplias posibilidades de aplicación en diferentes sectores del dióxido de cloro puro y estable.

En el proyecto descrito, debido al desconocimiento inicial de dicha tecnología basada en dióxido de cloro puro y estable, se ha optado por realizar en primer lugar un detallado estudio del producto en el laboratorio de química de ICAI.

Las propiedades físico-químicas analizadas que caracterizan al producto, hacen que su inserción y aplicación en diferentes procesos industriales suponga grandes ventajas para el determinado proceso.

A través del estudio del proceso de ósmosis, junto con el análisis de viabilidad realizado de la aplicación del dióxido de cloro puro y estable a la planta desaladora, se han podido observar dichas ventajas en un proceso industrial en concreto.

Pero no se debe pensar que las posibilidades de esta tecnología se reducen a dicha aplicación. Del estado de arte ya se puede extraer que las aplicaciones en diferentes sectores industriales son muy amplias, pasando desde las primeras aplicaciones en la industria papelera, hasta aplicaciones en depuración y potabilización de agua, aguas de consumo humano, agrícola o animal, procesos de desinfección, limpieza o lavados de cualquier industria, aplicaciones de eliminación de biocapa en instalaciones o conductos, etc.

Debido a la novedad en el mercado industrial de esta tecnología basada en dióxido de cloro puro y estable, algunas de las aplicaciones expuestas se enmarcan en una etapa de aprendizaje y optimización, otras en una etapa de consolidación, mientras que otras se pueden considerar como aplicaciones a desarrollar en un futuro cercano.

Es por ello, que en este punto de la memoria se pretende hacer una breve exposición de algunas de las aplicaciones en desarrollo más características, junto con algunos desarrollos y líneas futuras que se derivan del estado actual de la tecnología y de la demanda industrial de algunos sectores.

### **6.1** APLICACIONES EN DESARROLLO

#### **6.1.1** RED AGUAS REUTILIZADAS.

La aplicación de la tecnología de dióxido de cloro puro y estable en aguas de consumo humano y aguas reutilizadas, supone la inserción en un sector donde la estricta legislación por la repercusión directa en la salud humana del proceso, hace que pocos productos puedan ser utilizados durante el dicho proceso. Como se ha observado en los registros ofrecidos por la empresa STC en el punto 2.3.1 de la memoria, esta tecnología de dióxido de cloro está registrada y autorizada para aguas de consumo humano, por lo que la inserción del producto en estos sectores industriales no supone ningún inconveniente legal.

En las aplicaciones que se encuentran en desarrollo en este sector, la característica del dióxido de cloro que origina una gran ventaja competitiva en estas aplicaciones es la persistencia del producto.

En la aplicación concreta estudiada, se analiza una estación depuradora de aguas residuales para la reutilización de dicha agua para riego en parques y jardines. El agua depurada proviene de la ciudad principal cercana con un censo de 600.000 habitantes, siendo la capacidad de la planta 52.000 m³/día.

La dosificación del producto en diferentes etapas de la depuración está siendo actualmente estudiada tanto en algunas plantas residuales como en estudios a nivel de laboratorio, como el que se está realizando en el laboratorio de química de la Universidad Pontificia Comillas en la desinfección de lodos.

Sin duda, el mayor conocimiento del comportamiento del dióxido de cloro frente a las aguas residuales, y frente a los diferentes microorganismos aerobios y anaerobios que caracterizan algunos de los procesos de la depuración, permitirán optimizar la aplicación del dióxido de cloro en diferentes etapas de la EDAR. Estas aplicaciones suponen sin duda una de las vías de desarrollo futuras para el producto.

Actualmente, en la planta descrita, se demandó la utilización del dióxido de cloro debido al descontrol que existía en diferentes puntos del proceso y red de suministro de esas aguas reutilizadas, al encontrar presencia de huevos de nematodos, grandes olores por bacterias sulfato-reductoras, etc.

Por lo tanto, el problema era controlar la calidad del agua reutilizada, tanto a la salida de la EDAR como en los puntos de utilización, estando algunos de ellos a más de 20 km de la planta depuradora. El origen del problema era la baja eficacia de otros desinfectantes utilizados, como el hipoclorito, que originaban excesivos problemas secundarios, junto con la nula eficacia ante redes de suministro tan largas.

Como se analiza en la siguiente ilustración de la planta, el dióxido de cloro está siendo aplicado antes de los últimos filtros de arena de la planta, con el objetivo de, en primer lugar, realizar la desinfección de los 3 filtros de arena (3 x 24 m³), para, de esta manera, asegurar la desinfección del agua reutilizada a la salida de la EDAR, y una vez limpiadas las tuberías, que con un mínimo residual se permita asegurar la desinfección durante toda la red de suministro.



Ilustración 95: Aplicación dióxido de cloro en EDAR antes de filtros de arena.

En estas aplicaciones de largas redes de suministro de aguas, se enmarca un importante sector de aplicación debido a que la persistencia del producto junto con su gran eficacia en la selectividad, hace que no tenga rival competitivo en el mercado una vez optimizado el punto y forma de aplicación.

### **6.1.2** CIRCUITOS DE REFRIGERACIÓN.

De manera análoga al proceso de ósmosis estudiado, otra de las características del dióxido de cloro es la alta efectividad en aplicaciones de eliminación de biocapa.

En particular, en los últimos años se ha optimizado la aplicación del dióxido de cloro en diversos procesos de refrigeración. Aunque en todos los procesos de refrigeración las ventajas son similares, tales como desinfección del circuito de refrigeración (especiales aplicaciones para legionella (Clodos Technology, 2017)), reducción de la corrosión del sistema y eliminación de la biocapa, se va a mencionar con algo más de detalle los sistemas de refrigeración que toman como medio refrigerante el agua marina.

El agua de mar lleva millones de organismos vivos que una vez entran en el circuito de refrigeración del proceso, se adhieren a las paredes internas de las tuberías y tomas de mar originando la bio-incrustación.

Este ambiente es muy propicio para su proliferación pues les provee de una superficie donde adherirse (las paredes internas de las tuberías), una temperatura óptima para su crecimiento, y un constante flujo de comida y oxígeno gracias al caudal de agua que pasa por las tuberías.

De esta forma todas las tuberías y tomas de mar quedan obstruidas por los organismos vivos que se incrustan en ellas, reduciendo el diámetro de las tuberías igual que lo hace el colesterol en nuestras venas, reduciendo por tanto el caudal de agua, y colapsando todo el circuito de refrigeración.

En la siguiente imagen se observa como la biocapa puede llegar a reducir drásticamente el diámetro efectivo de las tuberías de los circuitos.



Ilustración 96: Incrustaciones orgánicas en tuberías de captación de agua de mar (LLalco Fluid Technology, 2017).

La biocapa está formada principalmente por polisacáridos, y puede eliminarse mediante el uso de detergentes o biodispersantes. Estos se suelen emplear durante el proceso de higienización periódica de la torre, no obstante, en torres con una gran tendencia a formar biocapa, por el tipo de materiales, temperaturas o cualquier otro factor puede resultar conveniente la adición de biodispersantes regularmente (Ministerio de Salud, 2017).

Como se ha analizado en el estudio del proceso de ósmosis, la creación de biocapa e incrustaciones para nada se presenta solo en circuitos de refrigeración, observándose en prácticamente cualquier sistema donde el agua sea transportada con proliferación de microorganismos. Sin embargo, se particulariza el ejemplo de aplicación en los sistemas de refrigeración debido a su amplia presencia en multitud de instalaciones industriales (Clodos Technology, 2017).

Al igual que en el estudio de viabilidad realizado, la aplicación del dióxido de cloro en estos sistemas de refrigeración se traduce en un ahorro económico.

Por ejemplo, en aplicaciones que se están desarrollando en la actualidad en grandes plantas de generación de gas, se inserta el dióxido de cloro en la zona de captación de agua de mar por las bombas de impulsión. Una vez limpias las tuberías del sistema de refrigeración, la persistencia del producto permite evitar incrustaciones y corrosión en todo el sistema hasta los evaporadores. De esta manera, el consumo de las bombas del sistema es menor al evitar las pérdidas de carga originadas por la biocapa, y se elimina el costoso mantenimiento al no tener que limpiar periódicamente las tuberías, realizar el mantenimiento manual de los evaporadores mediante martillos neumáticos junto con el posterior repulido y remetalizado, etc.

Solventar dichos inconvenientes y altos costos de mantenimiento, junto con no incurrir en problemas medioambientales en los vertidos de agua posteriores hace que el dióxido de cloro sea totalmente competitivo en estos sectores, siendo una de las líneas en desarrollo presentes más relevantes.

### **6.1.3** CLEANING IN PLACE (CIP).

Aunando las características de alta efectividad y persistencia, se encuentran aplicaciones en desarrollo altamente competitivas en los procesos de limpieza industriales (CIP).

Se particulariza en este sector ya que estos procesos de limpieza se realizan periódicamente (diariamente en muchos casos) en multitud de procesos industriales, por lo que su importancia y rango de aplicación es muy amplio.

Los lavados CIP son fundamentales para el correcto funcionamiento del proceso principal, ya que una limpieza inadecuada puede acarrear que cantidades importantes de materia prima se contaminen y se conviertan en residuos.

El proceso básico del lavado CIP consiste en (Clodos Technology, 2015):

Aclarado inicial: inserción de agua limpia en el circuito durante un tiempo establecido.

Circulación y limpieza con sosa.

Aclarado intermedio con agua caliente, dejando el circuito con ácido fosfórico.

Aclarado final: utilizando gran cantidad de agua para eliminar cualquier traza de los ácidos. Purgado de agua con ácidos para su reciclaje.

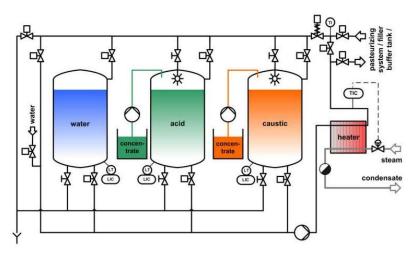


Ilustración 97: Esquema desinfección y lavado CIP en cervecera (BrauXP, 2017).

Como se ha comentado, este proceso se presenta en una amplia variedad de sectores industriales. Actualmente, se está aplicando la tecnología de dióxido de cloro puro y estable en los procesos CIP de industria alimentaria, cerveceras, procesos de envasado etc.

Las ventajas que se analizan se basan en la sustitución de los ácidos por el dióxido de cloro.

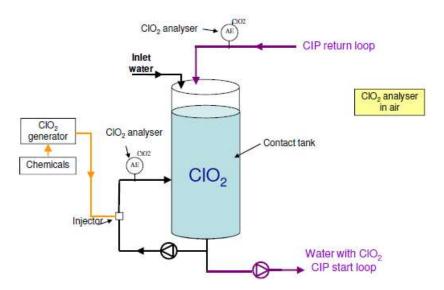


Ilustración 98: Ejemplo aplicación dióxido de cloro en procesos CIP (Nestlé Waters MT, 2010).

De esta manera, se reduce drásticamente la corrosión de los sistemas. Además, al utilizar ácidos durante el proceso, el gasto de agua del lavado final para asegurar la eliminación de toda traza de ácidos durante el proceso es mucho más elevado, por lo que en procesos donde se intenta minimizar el gasto el agua (cerveceras, etc.,), estas aplicaciones pueden tener un gran recorrido. Por último, al sustituir el ácido por dióxido de cloro, permite que la gestión posterior del agua utilizada durante el lavado en muchas ocasiones no sea considerada como un residuo, o al menos se reduce el gasto en gestión de residuos en gran medida.

### **6.2** LÍNEAS FUTURAS

### **6.2.1** APLICACIONES AGROALIMENTARIAS.

Aunque en la actualidad se empiezan a analizar aplicaciones del dióxido de cloro en el sector agrícola, la necesidad de estudio particularizado de cada aplicación, las dificultades de inserción en el sector agrícola para una tecnología no conocida en el sector, y los cambios constantes de legislación actuales, que hacen dudar del marco legal donde se podrá enmarcar el producto, conllevan a clasificar dichas aplicaciones como una gran línea de desarrollos futuros.

Debido a las características físico-químicas del dióxido de cloro, la eliminación de bacterias, virus, hongos, eliminación del biofilm, etc., abren la posibilidad de inserción de este biocida en el campo agrícola.

El dióxido de cloro puro y estable, al estar homologado para aguas de consumo humano, comienza a ser utilizado en los campos como desinfectante del agua de riego, obteniendo resultados muy positivos la calidad del agua de riego, desinfección de embalses de agua, eliminación de biocapa orgánica de tuberías de riego, e incluso en la eliminación posterior de multitud de enfermedades que afectan al cultivo.

Actualmente, incluido como OMDF (otros medios de defensa fitosanitaria) permite aplicar el producto para dichos fines, pero las variaciones de legislación actuales y la ausencia de registro de la materia activa como medio fitosanitario, auguran un arduo trabajo a desarrollar en el futuro.



Ilustración 99: Ejemplo aplicaciones agrícolas en campos de cultivo (Clodos Technology, 2017)

Asegurando contacto, concentración de producto y persistencia, las propiedades del dióxido de cloro auguran aplicaciones muy interesantes para el sector como son la ausencia de resistencia por parte de los agentes nocivos, la ausencia de residuos tras la aplicación y la posibilidad de aplicación sin tener en cuenta plazos de seguridad para plantaciones.

Sin duda, en desarrollos futuros de la tecnología, se podrán realizar proyectos de investigación y estudio de aplicaciones de dióxido de cloro en el sector agroalimentario, algunos de los cuales se están empezando a desarrollar en el presente.

### 6.2.2 REACTORES DIÓXIDO DE CLORO PURO Y ESTABLE.

Algunas de las aplicaciones estudiadas a lo largo de la memoria, aunque se contraste de manera clara las ventajas de la aplicación del dióxido de cloro en el proceso, el factor económico o técnico de la aplicación supone una limitación en la toma de decisión.

Aplicaciones como las expuestas en los procesos de ósmosis, desinfección de aguas potables o residuales, etc., requieren una adicción de dióxido de cloro de manera continuada, para así asegurar la desinfección del proceso en cada instante, optimizando el uso de los recursos. Además, en algunas aplicaciones el caudal a tratar es tan elevado que el gasto de producto para asegurar la desinfección en todo el proceso hace ineficiente la aplicación.

Es por ello, que el desarrollo y comercialización de reactores de generación de dióxido de cloro en donde se asegure la pureza constituye otra de las líneas de desarrollo futuras que por demanda tenderá a expandirse en un periodo breve.

Tal y como se ha comentado en el estado del arte, existen reactores de generación de dióxido de cloro desde hace ya décadas, pero la inestabilidad en la generación y el alto riesgo de explosión, hacen que estas técnicas tradicionales raramente superen el 60-70 % de pureza, siendo el resto derivados clorados.

Es necesario puntualizar que para que los generadores se puedan aplicar con los mismos beneplácitos que el producto analizado en este proyecto, se debe asegurar la pureza del dióxido de cloro generado, asegurando la ausencia de subproductos en el proceso de generación.

En la siguiente ilustración se analiza el esquema de uno de los generadores modernos de dióxido de cloro puro, que actualmente está en la etapa de desarrollo e inserción en el mercado.

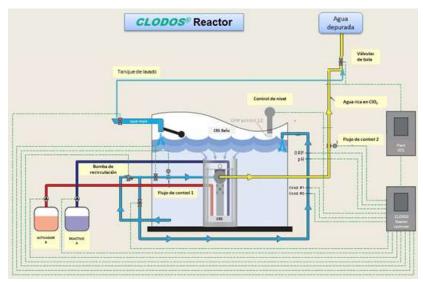


Ilustración 100: Esquema reactor dióxido de cloro (Clodos Technology, 2017).

El desarrollo de dichos generadores, junto con la búsqueda de mayor simplicidad y portabilidad del generador, permitirá poder introducirse en multitud de nuevas aplicaciones.

## **CAPITULO 7** Conclusiones

Tras la realización del proyecto expuesto en esta memoria, las conclusiones que se derivan del trabajo realizado, junto con la gran diversidad de líneas futuras y en desarrollo que la tecnología ofrece, permite mencionar multitud de razonamientos favorables con los que valorar las conclusiones del proyecto realizado.

No obstante, para intentar acotar las conclusiones que se derivan del propio proyecto realizado, evitando verse influenciado por el amplio conocimiento que ahora se dispone sobre el área en el cual se enmarca la tecnología del dióxido de cloro, se van a exponer las conclusiones mediante el análisis de los resultados que derivan de la consecución de cada uno de los ítems u objetivos que inicialmente se plantearon para el proyecto.

✓ De la realización detallada del estado del arte, se ha podido obtener un amplio conocimiento sobre las distintas tecnologías basadas en dióxido de cloro, habiendo analizado una clara diferenciación entre las tecnologías tradicionales que se encuentran en el mercado (dióxido de cloro ni puro ni estable), frente a la tecnología actual sobre la que se basa el proyecto realizado, la cual se caracteriza por la estabilidad y pureza del dióxido de cloro.

Con dichas conclusiones expuestas, se pretende haber establecido unas robustas bases para corregir el pobre conocimiento encontrado en diversos centros académicos e industriales sobre la tecnología del dióxido de cloro, confundiéndose en diversas ocasiones con otros productos o basadas en conclusiones erróneas de aplicaciones tradicionales del dióxido de cloro.

Según la ciencia del dióxido de cloro, asegurando la pureza del producto, se convierte en el mejor desinfectante de los que se conocen. La realización del estudio físico-químico del dióxido de cloro, ha permitido no solo asumir estas propiedades que la ciencia expone, sino que se han podido corroborar con los ensayos realizados en el laboratorio de química de ICAI.

Los resultados obtenidos del proceso de calibración realizado en los distintos equipos de medición del laboratorio, corroboran la gran importancia de realizar un estudio y calibración de los instrumentos de medida antes de comenzar a realizar los ensayos con un producto nuevo, como en este caso ha sido el dióxido de cloro. El proceso metrológico llevado a cabo para la calibración arroja unos excelentes resultados, haciendo hincapié en que tan importante es calibrar un instrumento de medición, como saber el rango de error o incertidumbre que debe acompañar a cada ensayo medido.

Las conclusiones que se extraen de los ensayos de desinfección orgánica realizados corroboran que, tal y como la ciencia describía, el dióxido de cloro posee un potencial de desinfección de entre 5 a 10 veces mayor que los productos basados en cloro. Los estudios realizados han reflejado que, si se dispone de dióxido de cloro puro y estable, se puede asegurar la desinfección si existe un mínimo residual de dióxido de cloro durante la aplicación. Además, durante el proceso no se generan productos derivados de la desinfección, lo que origina un cambio de paradigma en el sector de la desinfección, ya que los derivados clorados que normalmente acompañan

a estos procesos han ocasionado tradicionalmente multitud de inconvenientes en las aplicaciones.

De igual manera, los últimos ensayos realizados han corroborado el comportamiento inorgánico del dióxido de cloro. La oxidación de Fe y Mn presentes en el agua amplía las posibles aplicaciones en el mundo industrial.

Por lo expuesto, las conclusiones de este amplio estudio físico-químico realizado son muy positivas, al haber podido asegurar que el comportamiento orgánico e inorgánico del dióxido de cloro puro y estable es tan ventajoso como se narraba científicamente. Asimismo, se ha obtenido un gran manejo del producto en el laboratorio, allanando el camino a futuros proyectos en esta materia.

No se ha querido concluir el proyecto sin al menos realizar un estudio de viabilidad de alguna de las múltiples aplicaciones industriales posibles. El estudio técnico-económico realizado en la planta desaladora por ósmosis ha permitido obtener, en primer lugar, un detallado conocimiento sobre este sector industrial, para posteriormente analizar el comportamiento del dióxido de cloro en este proceso.

Las conclusiones del estudio de viabilidad realizado reflejan que, aunque la aplicación supone mejoras de gran valor para la planta desaladora, se analizan algunas dificultades propias de una tecnología en desarrollo. Aunque sea por la imposibilidad de cuantificar con detalle todos los parámetros en la etapa inicial de viabilidad de la aplicación, no dudándose de la viabilidad y rentabilidad del estudio, se debe mencionar que los datos económicos iniciales reflejan un gran costo previsto si se desarrolla una dosificación en continuo en la planta.

Por ello, una colaboración y confianza mutua entre los responsables de estas grandes plantas industriales y los responsables de la tecnología de dióxido de cloro es necesaria, para poder optimizar la aplicación y conseguir grandes beneficios mutuos al salvar las barreras iniciales en la inserción.

Dichas conclusiones reflejan que, la estrategia para una adecuada aplicación, debe ser introduciendo el producto en pequeños sectores o puntos de aplicación, realizando una dosificación en choques diarios para controlar la proliferación microbiológica, para de esta manera, optimizando la dosificación y expandiendo progresivamente el campo de aplicación según se vayan cerciorándose los aspectos positivos de la tecnología, se consigan altas rentabilidades en las aplicaciones.

Por último, tras la exposición de las múltiples aplicaciones en desarrollo y futuras de la tecnología, se puede concluir que la expansión y conocimiento de la tecnología de dióxido de cloro puro y estable no ha hecho nada más que comenzar, por lo que en los años venideros se espera un gran auge de la tecnología en los distintos sectores industriales.

Por ello, se ha pretendido que el proyecto realizado pueda marcar las bases para investigaciones futuras, habiendo realizado un estudio del dióxido de cloro desde sus técnicas tradicionales, hasta las aplicaciones industriales que pueden desarrollarse con las nuevas tecnologías de dióxido de cloro puro y estable.

# CAPITULO 8 Bibliografía

- \*Nota: Se ha consultado un mayor volumen de bibliografía, pero a continuación se exponen las referencias de mayor relevancia y que han sido citadas durante la memoria realizada.
- AENOR. (2009). UNE-EN 12671. Madrid.
- AENOR. (2017). Producción de animales sin antibióticos. 22-27.
- Agilent Technologies. (27 de Febrero de 2012). *Gama comercial Agilent Cary 60 UV-Vis. Especificaciones técnicas.* Obtenido de http://www.agilent.com/cs/library/slidepresentation/Public/3.Cary\_60\_y\_FTIR\_630 Herramientas para mejorar el rendimiento de su laboratorio.pdf
- Agilent Technologies. (March de 2016). *Producto Cary 60 UV-Vis*. Obtenido de http://www.agilent.com/en-us/products/uv-vis-uv-vis-nir/uv-vis-uv-vis-nir-systems/cary-60-uv-vis#features
- Alliger, H. (2001). An Overall View of ClO2. GQF Manufacturing.
- American chemistry. (Marzo de 2004). *Chlorine dioxide*. Obtenido de www.chlorine.americanchemistry.com/Science-Center/Chlorine-Dioxide-CLO2/
- Bartels, C., & Rybar, S. (Enero de 2007). Progresos y expansión de la tecnología de ósmosis inversa en regiones áridas. *Desalación*, 21-23.
- Belío Aragón, F. J. (enero-abril de 2015). Subproductos generados con el uso de dióxido de cloro. *Química e Industria*(612), 36-39.
- Belío, D. F. (1997). Control del crecimiento de microorganismos en procesos industriales: Biocidas. *Iberia Ashland Chemical. s.a.* Zamudio.
- Belío, F. (2016). Guion ensayos Permanganato potásico. Zaragoza.
- Booth, H., & Bowen, E. J. (13 de December de 1924). The action of Light on Chlorine Dioxide. *Balliol and Trinity physical chemistry laboratory*.
- BrauXP. (5 de June de 2017). *The Beer Production Process*. Obtenido de http://www.brauxp.com/resources/the-beer-production-process/
- CDG Environmental. (2011). Environmental Assessment ClO2. Bethlehem.
- Cidta. (29 de Mayo de 2016). *Unidad 6 Cloración: reacciones del cloro en el agua*. Obtenido de http://cidta.usal.es/cursos/etap/modulos/curso/uni 06/u6c4s3.htm
- Clodos Technology. (2015). Aplicaciones lavados CIP. Las Palmas.

- Clodos Technology. (15 de Diciembre de 2016). *Desinfección de superficies Dióxido de cloro*. Obtenido de www.stccanarias.com/index.php/es/productos-propios/desinfeccion-de-superficies
- Clodos Technology. (2016). Protocolo general limpieza membranas ósmosis. Las Palmas.
- Clodos Technology. (15 de enero de 2017). *Industria alimentaria Dioxido de cloro*. Obtenido de http://www.stccanarias.com/index.php/es/productos-propios/industria-alimentaria/
- Clodos Technology. (11 de Marzo de 2017). Sistemas de refrigeración BIOCIP TP 11. Obtenido de http://www.stccanarias.com/es/productos-propios/sistemas-de-refrigeracion/item/3-biocid-tp-11-ics
- Clodos Technology. (15 de marzo de 2017). Sistemas de refrigeración: BIOCID TP 11 Legionela. Obtenido de http://www.stccanarias.com/es/productos-propios/sistemas-de-refrigeracion/item/4-biocid-tp-11-leg
- Clodos Technology STC. (2016). *Introducción sobre el dióxido de cloro*. Las Palmas.
- Consejería de Sanidad. (2016). *Manipulación y Medidas de seguridad dióxido de cloro*. Madrid.
- Control microbiológico Bilacon. (2017). Certificado pureza del producto. Madrid.
- Davy, H. (1 de January de 1814). The bakerian Lecture: On some of the combinations of oxymuriatic gas and oxygene, and on the chemical relations of these principles, to inflammable bodies. *Philosophical Transactions*, 101, 1-35.
- Denbigh, K. G. (1955). The Principles of Chemical Equilibrium. *Cambridge University Press.*, sección II.
- Engelhard Corporation. (1997). Chlorine dioxide.
- EPA United States Environmental Protection Agency. (1967). Registration of pesticides containing chlorine dioxide. Obtenido de http://www.epa.gov/pesticides/factsheets/chemicals/chlorinedioxidefactsheet.ht m
- EPA. (1999). Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual.
- Flow chemical. (17 de enero de 2017). *Clodos, Dioxido de cloro*. Obtenido de www.flowquimica.es/clodos-dioxido-de-cloro/

- Gall, R. J. (2001). Chlorine Dioxide, An Overview of its preparation, properties and uses. *Hooker Chemicals & Plastic Corp.goo*.
- Gates Chemical Laboratory. (1933). *The Three-electron bond in chlorine dioxide*. California: California Institute of technology.
- Gordon, G., & A. Rosenblatt, A. (2005). Chlorine Dioxide: The current state of the art. *Ozone: Science & Engineering, 27:3,* 203-207. doi:10.1080/01919510590945741
- Gordon, G., & al, e. (1990). Minimizing chlorite ion and chlorate ion in water treated with chlorine dioxide. *J. AWWA*, 160-165.
- Gordon, G., Kieffer, R., & Rosenblatt, D. (1972). The chemistry of chlorine dioxide. (S. J. Lippard, Ed.) *Progress in inorganic chemistry*, 15.
- Gray, N. F. (2014). *Microbiology of waterborne diseases* (Second ed.). Oxford, UK: Elsevier.
- Hyminen, P. (1998). Environmental Control. *Papermaking science and technology*(19).
- Industrial Plastics Canada. (30 de enero de 2017). *Pulp bleaching chlorine dioxide*. Obtenido de www.industrialplasticscanada.com/industry/pulpbleaching/cl dioxide.html
- Jonnalagadda, S., & Nadupalli, S. (2014). Chlorine dioxide for bleaching, Industrial Applications and Water Treatment. *Indian Chemical Engineer*, 56:2, 123-136. doi:10.1080/00194506.2014.881032
- Knapp, J., & Battisti, D. (2011). Chapter 11: Disinfection, Sterilization, and Preservation (fifth edition ed.). (S. S. Block, Ed.) Philadelphia, USA: Lippincott Williams & Wilkins.
- Ku, Z. (1 de September de 1933). The absorption spectrum of chlorine dioxide. *Physical review*, 44, 376-384.
- Laboratorio control microbiológico y químico. (2012). *Análisis de impurezas y parámetros químicos del reactivo A*. Madrid.
- Lázaro, E. (2008). *Desinfección de aguas para consumo humano*. Instituto de Ingeniería Sanitaria U.B.A, Facultad de Ingeniería .
- Lenntech. (15 de enero de 2017). *Tratamiento y purificación del agua: Desinfectantes Dióxido de cloro*. Obtenido de www.lenntech.es/procesos/desinfección

- LLalco Fluid Technology. (27 de 05 de 2017). Sistemas anti-incrustantes para tomas de mar y circuitos de refrigeración de agua salada. Obtenido de https://www.llalco.com/es/division-naval/proteccion-catodica-sistemas-anti-incrustantes
- Londsdale, H. K., & Podall, H. E. (1972). Reverse Osmosis. *Membrane Research Plenum Press*.
- Mamushina, N., & Zubkova, E. (1992). Operation of the Krebs cycle in autotrophic leaf tissues of C3-plants under the light at natura CO2 concentration. *39*(4), 629-700.
- Marín Galvín, R. (1998). Análisis de aguas y ensayos de tratamiento Fundamentos del tratamiento y depuración de aguas. Madrid: GPE.
- Medialdea, J., Arnáiz, C., & Díaz, E. (Diciembre de 2005). Permanganato potásico: un potente y versátil oxidante. *Ingeniería Química*, 129-136.
- Megaozon Ingeniería del Agua. (5 de Mayo de 2017). *Tecnologías de desalación*. Obtenido de http://www.megaozon.ec/m/tecnología
- Merck. (2014). *Manual Espectrofotómetro Nova 60*. Darmstadt: EMD Milipore Corporation.
- Merck. (06 de 2015). Kit fotometricos espectofotómetro nova 60. Germany.
- Merck. (08 de 03 de 2017). Nova 60 Spectroquand Manual. Obtenido de http://www.merckmillipore.com/NO/en/product/Photometer,MDA\_CHEM-109751
- Ministerio Agricultura, Alimentación y Medio ambiente. (22 de Marzo de 2011). *Emalsa:* la desalación de agua más eficiente y menos contaminante.
- Ministerio de Salud. (19 de Mayo de 2017). *Capítulo 4: Torres de refrigeración y condensadores evaporativos*. Obtenido de https://www.msssi.gob.es/ciudadanos/saludAmbLaboral/agenBiologicos/pdfs/4\_leg.pdf
- Molina, M. (2012). *El dióxido de cloro*. Obtenido de www.mmsperusalud.com/eldioxido-de-cloro-clo-2-quimica
- Monografias. (18 de Abril de 2017). *Proceso desalinización*. Obtenido de http://www.monografias.com/trabajos95/procesodesalinizacion/procesodesalinizacion

- Nestlé Waters MT. (2010). Optimization of cleaning-in-place (CIP) processes in bottled water industry. *AquaFit4Use Mid-Term Conference*. Oviedo.
- Palintest Water Analysis Technologies. (Mayo de 2016). *ChlordioXense Palintest*.

  Obtenido de http://www.palintest.com/application/files/9714/8464/9276/INST.37\_\_ChlordioXense\_-English\_A6.pdf
- Palintest-Water analysis technologies. (Mayo de 2016). *ChlordioXense products*. Obtenido de www.palintest.com/products
- ProKure Solutions. (27 de Enero de 2017). *ProKure Solutions The next generation of Disinfection*. Obtenido de www.prokuresolutions.com/research-and-case-studies.html
- Reglamento alemán para desinfección de aguas potables. (2001). Lista de sustancias de tratamiento y desinfección.
- Rivera, K. (25 de noviembre de 2016). *Chlorine dioxide vs chlorine*. Obtenido de www.cdautism.org/chlorine-dioxide-vs-chlorine
- Ruckart, P. Z., Orr, M. F., & Lanier, K. (15 de Noviembre de 2008). Hazardous substances releases associated with Hurricanes Katrina and Rita in industrial settings. *Journal of Hazardous Materials*, 159(1), 53-57.
- Solenis. (16 de Diciembre de 2016). *Reactor Solenis: Generox CSRSystem*. Obtenido de https://solenis.com/en/industries/innovations/generox-chlorine-dioxidegeneration-systems/
- Spada Ellenberger, C., Hoelhn, R. C., Dietrich, A., & Gallagher, D. (1999). Water quality impacts of pure chlorine dioxide pretreatment at the Roanoke country (Virginia) water treatment plant. Virginia.
- STC. (2016). Memoria Técnica activador B. Las Palmas.
- STC. (2016). Memoria Técnica Reactivo A. Las Palmas.
- STC. (2016). Protocolo de generación de dióxido de cloro puro y estable a partir de Reactivo A y activador B. Las Palmas.
- STC. (2016). Protocolo generación dióxido de cloro a partir de dilución acuosa A + activador B. Las Palmas.

- Stevens, A. (1982). Reaction Products of Chlorine Dioxide. *Environmental Health Perspective*, 46, 101-110.
- Thompson, G., Swain, J., Kay, M., & Forster, C. (2001). The treatment of pulp and paper mill effluent. *Elsevier*, 77, 285-286.
- UPCommons. (2013). Procesos de separación por membranas.
- Usón, C., Gracia, F., & España, F. (3 de Noviembre de 1998). Dióxido de cloro para evitar la formación de trihalometanos en plantas de desalinización. *Ingeniería Química*(501), 50-56.
- Vidrafoc. (06 de 03 de 2017). *Compra instrumentos de medición laboratorio*. Obtenido de http://www.vidrafoc.com/vidrafoc/es/ShoppingCart.aspx
- WEF. (2013). Odour Control in Wastewater Treatment Plants.
- World Health Organization. (2002). Chlorine dioxide (gas) international report. Geneva.
- World Health Organization. (2004). Guidelines for Drinking Water Quality.