

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TESIS DOCTORAL**

**Eliminación de ácido peracético para la regeneración de  
efluentes industriales**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR**

**PRESENTADA POR**

**Borja Garrido Arias**

**Directores**

**Carlos Manuel Negro Álvarez**  
**Noemí Merayo Cuevas**

**Madrid**

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
Departamento de Ingeniería Química y de Materiales



**TESIS DOCTORAL**

**ELIMINACIÓN DE ÁCIDO PERACÉTICO PARA LA  
REGENERACIÓN DE EFLUENTES INDUSTRIALES**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR**

**PRESENTADA POR**

**Borja Garrido Arias**

**Directores**

**Carlos Manuel Negro Álvarez**  
**Noemí Merayo Cuevas**

**Madrid, 2021**

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
Departamento de Ingeniería Química y de Materiales



**TESIS DOCTORAL**

**Mención Industrial**

**ELIMINACIÓN DE ÁCIDO PERACÉTICO PARA LA  
REGENERACIÓN DE EFLUENTES INDUSTRIALES**

**Borja Garrido Arias**  
**Ingeniero Químico**

**Tutor responsable de la entidad colaboradora:**  
**D. Alejandro Millán Alonso**

**GRUPO TÉCNICO CALCAT S.L.**

**Calcat**  
Ingeniería del agua

**Madrid, 2021**

***“Trabajaste duro y siempre me diste  
todo para poder avanzar en la  
vida, parte de esta tesis es  
tuya, gracias papá, espero no  
haberte fallado nunca”***



## AGRADECIMIENTOS

El resultado de esta tesis con mención industrial tras estos años de trabajo se lo debo en especial al profesor Dr. Carlos Manuel Negro Álvarez, por permitirme ser miembro del programa de doctorado que coordina, apostar por mi proyecto y permitirme volver a la Universidad Complutense de Madrid de la que tanto he recibido y a la que tanto debo. Gracias a él he podido aprender del trabajo conjunto con la profesora la Dra. Noemí Merayo, que me ha guiado en la redacción de todas las fases de la tesis. De ella he aprendido a ser más paciente y a ver el mundo de la investigación desde su experiencia, algo que llevaré siempre conmigo. Carlos conocía mi motivación con este proyecto, mis necesidades profesionales y la alegría e ilusión que tenía, me ha permitido ejecutarlo y hacerlo real.

Alejandro Millán, que siempre confiaste en mí, me ofreciste una oportunidad profesional en Calcat® en 2007 y gracias a ello he podido llegar hasta aquí, sin la experiencia y los conocimientos adquiridos durante años esta tesis industrial nunca hubiese sido posible. Sabes lo que necesito a nivel profesional para sentirme desarrollado y siempre me lo has permitido. Gracias, compañero.

A mi madre y a mi hermano, que han sido consejeros y compañeros de viaje con sus ánimos, consejos y aguante. Vosotros me animásteis en los momentos más difíciles, nunca se abandona, se buscan caminos alternativos con un destino común.

A todos mis amigos que me animaron a realizar este proyecto, vosotros me conocéis y sabíais que era capaz de compaginarlo con mi vida laboral/personal y poder realizarlo.

A todos, muchas gracias, he conseguido uno de mis mayores retos personales y profesionales con vosotros a mi lado.

Borja.



## ÍNDICE

|                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ÍNDICE DE TABLAS .....                                                                          | 11 |
| ÍNDICE DE FIGURAS .....                                                                         | 12 |
| LISTADO DE ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS.....                                                        | 13 |
| RESUMEN.....                                                                                    | 15 |
| ABSTRACT .....                                                                                  | 18 |
| HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....                                                                      | 21 |
| 1. INTRODUCCIÓN .....                                                                           | 27 |
| 1.1. EL AGUA EN LA INDUSTRIA ALIMENTARIA.....                                                   | 27 |
| 1.1.1. Reutilización de efluentes de lavado de envases.....                                     | 30 |
| 1.1.2. Demanda en el sector industrial de zumos envasados.....                                  | 32 |
| 1.2. EL ÁCIDO PERACÉTICO COMO BIOCIDA .....                                                     | 33 |
| 1.3. REGENERACIÓN DE AGUAS RESIDUALES PROCEDENTES DEL LAVADO Y<br>DESINFECCIÓN DE ENVASES ..... | 38 |
| 1.3.1. Tecnología de membranas.....                                                             | 39 |
| 1.3.2. Eliminación reactiva.....                                                                | 39 |
| 1.3.3. Eliminación microbiológica .....                                                         | 41 |
| 1.3.4. Eliminación por descomposición catalítica con carbón activo .....                        | 41 |
| 1.3.4.1. Interacción ácido peracético-carbón activo.....                                        | 42 |
| 1.3.4.2. Interacción ácido acético-carbón activo.....                                           | 43 |
| 1.3.4.3. Interacción peróxido de hidrógeno-carbón activo.....                                   | 43 |
| 1.4. ENFRIAMIENTO INDUSTRIAL MEDIANTE TORRES DE REFRIGERACIÓN.....                              | 44 |
| 1.4.1. Alternativas para reducir el consumo de agua en los procesos de refrigeración.....       | 46 |
| 1.4.2. Biocidas para prevención de <i>Legionella</i> .....                                      | 47 |
| 1.4.2.1. Sales de amonio cuaternario .....                                                      | 50 |
| 1.4.2.2. Tetrakis-hidroximetil-fosfonio sulfato .....                                           | 51 |
| 1.4.2.3. Isotiazolonas.....                                                                     | 51 |
| 1.4.3. Compatibilidad de biocidas con efluentes regenerados .....                               | 51 |
| 2. MATERIALES Y METODOLOGÍA.....                                                                | 55 |
| 2.1. MATERIALES Y MÉTODOS.....                                                                  | 57 |
| 2.1.1. Materiales .....                                                                         | 57 |
| 2.1.2. Métodos analíticos.....                                                                  | 59 |
| 2.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....                                                           | 62 |

|        |                                                                                                                                                          |     |
|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.2.1. | Descomposición catalítica del H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> con carbón activo .....                                                                      | 62  |
| 2.2.2. | Pretratamiento fisicoquímico del efluente.....                                                                                                           | 62  |
| 2.2.3. | Determinación de la adsorción de ácido acético .....                                                                                                     | 63  |
| 2.2.4. | Ensayos de compatibilidad de los biocidas con el efluente regenerado.....                                                                                | 63  |
| 2.2.5. | Procedimiento para la determinación de las propiedades fisicoquímicas y<br>microbiológicas del agua en los circuitos industriales de refrigeración ..... | 64  |
| 3.     | RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....                                                                                                                             | 66  |
| 3.1.   | CARACTERIZACIÓN DEL EFLUENTE A REGENERAR.....                                                                                                            | 67  |
| 3.2.   | CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVO LAVADO AL ÁCIDO .....                                                                                                  | 71  |
| 3.3.   | ESTUDIO DE COAGULACIÓN/ FLOCULACIÓN COMO PRETRATAMIENTO<br>ALTERNATIVO.....                                                                              | 73  |
| 3.4.   | DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO CON CARBÓN<br>ACTIVO.....                                                                            | 75  |
| 3.4.1. | Efecto de diferentes ratios adsorbente/adsorbato .....                                                                                                   | 75  |
| 3.4.2. | Determinación de los modelos cinéticos de descomposición .....                                                                                           | 77  |
| 3.4.3. | Influencia del pH del efluente en la descomposición catalítica .....                                                                                     | 81  |
| 3.4.4. | Efecto de la adsorción del ácido acético en la superficie del carbón .....                                                                               | 84  |
| 3.4.5. | Compatibilidad del efluente regenerado con biocidas no oxidantes TP11 .....                                                                              | 87  |
| 3.5.   | FUNCIONAMIENTO DE LAS TORRES DE REFRIGERACIÓN CON EL AGUA<br>REGENERADA.....                                                                             | 89  |
| 3.5.1. | Análisis y cuantificación de la demanda .....                                                                                                            | 89  |
| 3.5.2. | Descripción de la instalación industrial .....                                                                                                           | 90  |
| 3.5.3. | Compatibilidad del PVC empleado en la instalación industrial.....                                                                                        | 93  |
| 3.6.   | IMPLEMETACIÓN INDUSTRIAL .....                                                                                                                           | 95  |
| 3.6.1. | Capacidad de adsorción del carbón activo industrial .....                                                                                                | 95  |
| 3.6.2. | Funcionamiento de las torres de refrigeración empleando el agua regenerada.....                                                                          | 95  |
| 3.6.3. | Análisis y determinación de las correlaciones paramétricas industriales .....                                                                            | 102 |
| 3.6.4. | Predicción y análisis de las correlaciones industriales.....                                                                                             | 105 |
| 3.6.5. | Economía del proyecto.....                                                                                                                               | 109 |
| 4.     | CONCLUSIONES .....                                                                                                                                       | 112 |
| 5.     | PROPUESTAS DE INVESTIGACIÓN FUTURAS .....                                                                                                                | 117 |
| 6.     | REFERENCIAS.....                                                                                                                                         | 120 |
| 7.     | ANEXO: PUBLICACIONES .....                                                                                                                               | 131 |

## ÍNDICE DE TABLAS

|                                                                                                                                                                                                             |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tabla 1.</b> Estado del arte en materia de reutilización del agua en industria alimentaria .....                                                                                                         | 31  |
| <b>Tabla 2.</b> Evolución del consumo diario de productos derivados en la industria del zumo en España.....                                                                                                 | 33  |
| <b>Tabla 3.</b> Clasificación de los biocidas más habituales en la industria alimentaria .....                                                                                                              | 37  |
| <b>Tabla 4.</b> Compatibilidad de efluentes regenerados con diversos biocidas en procesos de refrigeración<br>(Garrido et al., 2021) .....                                                                  | 53  |
| <b>Tabla 5.</b> Plan de trabajo y metodología en las fases de laboratorio e industrial .....                                                                                                                | 56  |
| <b>Tabla 6.</b> Propiedades de los carbones comerciales empleados en la investigación .....                                                                                                                 | 58  |
| <b>Tabla 7.</b> Propiedades de las sustancias biocidas comerciales empleadas en la investigación .....                                                                                                      | 59  |
| <b>Tabla 8.</b> Propiedades del PVC comercial empleado en la instalación industrial.....                                                                                                                    | 59  |
| <b>Tabla 9.</b> Parámetros de caracterización fisicoquímicos del efluente a recuperar en el tanque de mezcla .                                                                                              | 69  |
| <b>Tabla 10.</b> Comparativa de los reactivos y dosis en el proceso de coagulación/floculación .....                                                                                                        | 74  |
| <b>Tabla 11.</b> Constantes cinéticas y coeficientes de correlación.....                                                                                                                                    | 80  |
| <b>Tabla 12.</b> Coeficientes de las isothermas de Freundlich.....                                                                                                                                          | 86  |
| <b>Tabla 13.</b> TIO del PVC en la instalación industrial.....                                                                                                                                              | 94  |
| <b>Tabla 14.</b> Propiedades de los efluentes en fase industrial (70 días naturales) .....                                                                                                                  | 98  |
| <b>Tabla 15.</b> Análisis comparativo de la ecotoxicidad en la purga de las torres de refrigeración.....                                                                                                    | 100 |
| <b>Tabla 16.</b> Análisis microbiológico mensual de las torres de refrigeración según R.D. 865/2003.....                                                                                                    | 101 |
| <b>Tabla 17.</b> Análisis fisicoquímico mensual de las torres de refrigeración según R.D. 865/2003 .....                                                                                                    | 102 |
| <b>Tabla 18.</b> Correlación paramétrica: concentración de biocida (mg/L) como variable dependiente del pH y<br>de la concentración de cloro libre (mg/L) .....                                             | 104 |
| <b>Tabla 19.</b> Correlación paramétrica: concentración de hierro libre (mg/L) como variable dependiente de la<br>concentración residual de biocida (mg/L) y de la concentración de cloro libre (mg/L)..... | 105 |
| <b>Tabla 20.</b> Predicción de la concentración residual de biocida (mg/L) en función de la concentración de<br>cloro libre (mg/L) y del pH.....                                                            | 107 |
| <b>Tabla 21.</b> Predicción de la concentración de hierro (II) libre (mg/L) en función de la concentración<br>residual de biocida (mg/L) y de la concentración de cloro libre (mg/L) .....                  | 108 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                        |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 1.</b> Secuencia de recuperación del efluente objeto de estudio .....                                                                                                        | 23  |
| <b>Figura 2.</b> Infografía de las fases y objetivos de la tesis .....                                                                                                                 | 25  |
| <b>Figura 3.</b> Apariencia de las muestras reales industriales .....                                                                                                                  | 58  |
| <b>Figura 4.</b> Nicolet Magna 750 FTIR del CAI de C.C. Geológicas UCM.....                                                                                                            | 60  |
| <b>Figura 5.</b> Medida de la absorbancia en el azul de metileno .....                                                                                                                 | 61  |
| <b>Figura 6.</b> Muestras del efluente objeto de recuperación procedente de las lavadoras de envases PET.....                                                                          | 67  |
| <b>Figura 7.</b> Esquema de la etapa de lavado previa a la instalación de recuperación del efluente...                                                                                 | 69  |
| <b>Figura 8.</b> Correlación de DQO vs. COT para muestras aleatorias del efluente a recuperar .....                                                                                    | 70  |
| <b>Figura 9.</b> Carbón comercial lavado al ácido objeto de estudio para espectro FTIR .....                                                                                           | 72  |
| <b>Figura 10.</b> Espectro IR Transformada de Fourier para el carbón activo lavado al ácido .....                                                                                      | 73  |
| <b>Figura 11.</b> Ensayos de determinación de relaciones adsorbente/adsorbato .....                                                                                                    | 76  |
| <b>Figura 12.</b> Descomposición catalítica del $H_2O_2$ con carbón activo con/sin tratamiento de lavado ácido para el efluente sin pretratamiento .....                               | 77  |
| <b>Figura 13.</b> Perfiles de concentración de $H_2O_2$ en los ensayos de descomposición catalítica en diferentes condiciones (carbón lavado al ácido) .....                           | 78  |
| <b>Figura 14.</b> Ajuste de datos a cinéticas de primer orden .....                                                                                                                    | 79  |
| <b>Figura 15.</b> Evolución del pH, DQO y COT en la descomposición catalítica .....                                                                                                    | 81  |
| <b>Figura 16.</b> Influencia del pH en la descomposición catalítica del $H_2O_2$ .....                                                                                                 | 83  |
| <b>Figura 17.</b> Isotermas de adsorción de Freundlich a distintas temperaturas .....                                                                                                  | 86  |
| <b>Figura 18.</b> Variación de la concentración residual del principio activo biocida con el tiempo...                                                                                 | 88  |
| <b>Figura 19.</b> Consumo de agua de aporte diario a los distintos circuitos de refrigeración en planta .....                                                                          | 90  |
| <b>Figura 20.</b> Diagrama de flujo del proceso de recuperación implantado industrialmente y protegido industrialmente bajo patente de invención .....                                 | 91  |
| <b>Figura 21.</b> Termograma del PVC empleado industrialmente virgen (blanco).....                                                                                                     | 94  |
| <b>Figura 22.</b> Evolución del índice Azul de Metileno para el carbón activo en el lecho industrial con el tiempo.....                                                                | 95  |
| <b>Figura 23.</b> Evolución semanal del pH (cada promedio semanal incluye 5 días laborales).....                                                                                       | 96  |
| <b>Figura 24.</b> Evolución semanal del $H_2O_2$ (cada promedio semanal incluye 5 días laborales) ....                                                                                 | 97  |
| <b>Figura 25.</b> Diagrama de Pareto de parámetros atípicos obtenidos en fase industrial .....                                                                                         | 103 |
| <b>Figura 26.</b> Beneficio frente al tiempo de la instalación industrial considerando la inversión, el mantenimiento preventivo mensual y el cambio de carbón activo catalítico ..... | 110 |

## LISTADO DE ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

**ANOVA:** Análisis de la varianza para la comparación de múltiples variables

**APA:** Ácido peracético

**ARU:** Agua residual urbana

**ASETUB:** Grupo Sectorial de Tuberías Plásticas de la Asociación Española de Industriales de Plásticos

**CAI:** Centro de apoyo a la investigación

**CGMP:** Cuadro general de maniobra y protección

**CIP:** Clean in place

**COT:** Carbono orgánico total

**DAF:** Flotación por aire disuelto

**DBNPA:** 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamida

**DQO:** Demanda química de oxígeno

**EDAR:** Estación depuradora de aguas residuales

**ENAC:** Entidad nacional de acreditación

**IRTF:** Infrarrojo transformada de Fourier

**LER:** Listado europeo de residuos

**PET:** Polietileno tereftalato

**PRFV:** Plástico reforzado con fibra de vidrio

**PVC:** Policloruro de vinilo

**R.D.:** Real Decreto

**REACH:** Reglamento relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos.

**THPS:** Tetrakis-hidroximetil-fosfonio sulfato

**TIO:** tiempo de inducción a la oxidación

**TP2:** Tipo de producto 2 (Desinfectantes y alguicidas no destinados a la aplicación directa a personas o animales)

**TP4:** Tipo de producto 4 (biocida de uso alimentario)

**TP11:** Tipo de producto 11 (biocida de prevención de *Legionella*)

**UFC:** Unidades formadoras de colonias

**UNT:** Unidades nefelométricas de turbidez

**UT:** Unidades de toxicidad (Toxic./m<sup>3</sup>)

## RESUMEN

La industria alimentaria es uno de los sectores industriales que tiene un mayor consumo de agua. Por tanto, es necesario la realización de investigaciones que permitan reducir del consumo de este bien escaso, con el principal objetivo de reducir costes y alcanzar una mayor sostenibilidad en este sector industrial.

Dentro de este tipo de industria las necesidades de agua son muy variadas, desde el consumo de agua en la línea directa de producción hasta todas las necesidades relacionadas con la ingeniería de servicios (circuitos de refrigeración mediante torres de refrigeración, agua sanitaria, agua de calderas, lavado y desinfección de envases, líneas de producción, protección contra incendios, baldeo...). En el caso concreto de la industria del zumo, objeto de la presente tesis doctoral, uno de los procesos que mayores consumos de agua tiene es el lavado y desinfección de botellas de polietileno tereftalato (PET). En este proceso intervienen dos elementos fundamentales: el empleo de agua osmotizada que tiene un importante coste y la necesidad de utilizar un agente desinfectante de uso alimentario (ácido peracético) para adecuar el envase antes de proceder al envasado del producto. Las excelentes propiedades fisicoquímicas que presenta el efluente tras la desinfección de los envases en la lavadora, así como los caudales a los que se opera hace recomendable que se lleven a cabo investigaciones para su recuperación como las que se recogen en la presente tesis doctoral. La investigación plantea como principal vía de recuperación su pleno uso como agua de aporte a los circuitos de refrigeración fomentando así la economía circular.

En la presente tesis doctoral industrial desarrollada en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid junto con la Ingeniería del Agua Grupo Técnico Calcat<sup>®</sup> S.L. se ha desarrollado e implantado a escala industrial un proyecto de recuperación de agua de este efluente mediante carbón activo lavado al ácido.

El efluente recuperado libre de peróxido de hidrógeno procedente del equilibrio químico del ácido peracético se ha tratado de forma sostenible con un carbón activo específico lavado al ácido para así, poder disponer de un efluente apto para su implementación en los circuitos de refrigeración por sus múltiples ventajas. El principal objetivo de la eliminación del peróxido de hidrógeno persigue mitigar los procesos de oxidación consecuencia de las trazas de hierro existentes en los circuitos de refrigeración. Los fenómenos de corrosión aumentarían las necesidades de mantenimiento y conservación disminuyendo la funcionalidad de las torres de refrigeración, las cuales, al tratarse de ingeniería de servicios, se verían drásticamente depreciadas

considerando que los materiales empleados no disponen de grados de calidad tan elevados como en las principales líneas de producción. El estudio desarrollado abarca tanto la fase de investigación de laboratorio como el escalado industrial, analizando y corroborando la eficacia y funcionalidad en el proceso de refrigeración con un enfoque de economía circular. El sistema desarrollado es a su vez completamente sostenible y respetuoso con el medio ambiente por no emplear productos químicos de adecuación y tratamiento, siendo el carbón activo el único residuo generado sin llegar a tener una catalogación de código según el Listado Europeo de Residuos (LER) de residuo peligroso. El efluente recuperado cumple con los criterios establecidos en el Real Decreto 1620/2007 de 7 de diciembre por el que se establece el régimen jurídico actual de la reutilización de aguas. Su operatividad es sencilla y autónoma por lo que se puede replicar e implementar en cualquier instalación industrial similar. La validez de los resultados desde la captación hasta el proceso de refrigeración queda corroborada por el éxito en los análisis fisicoquímicos y microbiológicos en la torre marcados por la Autoridad Sanitaria competente según Real Decreto 865/2003 que establece los criterios Higiénico Sanitarios de Prevención de Legionelosis. A su vez, estos resultados han sido verificados por una Empresa del Servicio Biocida ajena a cualquiera de las dos instituciones en las que se han desarrollado las correspondientes fases de investigación.

Para poder abarcar cualquier tipo de desviación ajena consecuencia de la posible resistencia microbiológica al biocida empleado (microorganismos aerobios y *Legionella spp.* en particular), se ha investigado la funcionalidad del efluente con tres sustancias biocidas TP11 registradas y de uso habitual a escala de laboratorio: isotiazolonas, sales de amonio cuaternario y tetrakis (hidroximetil) fosfonio sulfato (THPS). Se concluyó plena compatibilidad y mínima pérdida de la concentración residual de cada uno de ellos que se debe mantener en los circuitos recomendada por el fabricante. Asimismo, las isotiazolonas junto con hipoclorito sódico que han sido empleado en las torres de refrigeración industriales, estudiando su funcionalidad junto con otros parámetros fisicoquímicos para la obtención de modelos matemáticos que permitan predecir los intervalos de funcionalidad manteniendo los valores paramétricos correctos según la legislación vigente.

Para poder evaluar el cierre de línea desde la captación del efluente a recuperar procedente de la lavadora de botellas PET hasta la verificación de funcionalidad en el proceso de refrigeración, se ha estudiado la influencia de la purga de las torres en el medio ambiente mediante el análisis de la ecotoxicidad. El estudio comparativo con otra torre de refrigeración con régimen de operación y características semejantes que empleaba agua de red municipal concluyó que el daño al medio

ambiente es menor en la torre que emplea el agua regenerada, minimizando así el daño en etapas posteriores como es el tratamiento biológico de la estación depuradora de aguas residuales. La investigación se ha realizado para la industria alimentaria y de bebidas donde el lavado de envases y los procesos de refrigeración son habitualmente simultáneos en la misma planta suponiendo un paradigma en el modelo de economía circular y la optimización de los recursos y necesidades de agua, pudiéndose extrapolar a otros sectores industriales con características semejantes.

## ABSTRACT

The food industry is one of the industrial sectors with the highest water consumption. Therefore, it is necessary to carry out research to reduce the consumption of this scarce resource, with the main objective of reducing costs and achieving greater sustainability in this industrial sector.

Within this type of industry, water needs are very varied, from water consumption in the direct production line to all the needs related to service engineering (cooling circuits by means of cooling towers, sanitary water, boiler water, washing and disinfection of containers, production lines, fire protection, flushing...). In the specific case of the juice industry, the subject of this doctoral thesis, one of the processes with the highest water consumption is the washing and disinfection of polyethylene terephthalate (PET) bottles. Two fundamental elements are involved in this process: the use of osmosis water, which is very costly, and the need to use a food-grade disinfectant (peracetic acid) in order to adapt the container before packaging the product. The excellent physicochemical properties of the effluent after disinfection of the containers in the washing machine, as well as the flow rates at which it is operated, make it advisable to carry out research into its recovery, such as that described in this doctoral thesis. The research proposes as the main means of recovery its full use as a water supply to cooling circuits, thus promoting the circular economy.

In this industrial doctoral thesis developed in the Department of Chemical Engineering of the Complutense University of Madrid together with the Water Engineering Technical Group Calcat<sup>®</sup> S.L., a project for the recovery of water from this effluent by means of acid-washed activated carbon has been developed and implemented on an industrial scale.

The recovered hydrogen peroxide-free effluent from the chemical equilibrium of peracetic acid has been treated in a sustainable way with a specific acid-washed activated carbon in order to have an effluent suitable for use in cooling circuits due to its multiple advantages. The main objective of the elimination of hydrogen peroxide is to mitigate the oxidation processes resulting from iron traces in the cooling circuits. The corrosion phenomena would increase the maintenance and conservation needs, reducing the functionality of the cooling towers, which, being service engineering, would be drastically depreciated considering that the materials used do not have such high quality grades as in the main production lines. The developed study covers both the laboratory research phase and the industrial scale-up, analysing and corroborating the efficiency and functionality in the cooling process with a circular economy approach. The developed system is

also completely sustainable and environmentally friendly as it does not use chemicals for adaptation and treatment, with activated carbon being the only waste generated without being classified as hazardous waste according to the European Waste List (EWL) code. The effluent recovered complies with the criteria established in Royal Decree 1620/2007 of 7 December, which establishes the current legal regime for the reuse of water. Its operation is simple and autonomous, so it can be replicated and implemented in any similar industrial facility. The validity of the results from the collection to the cooling process is corroborated by the success of the physicochemical and microbiological analyses in the tower set by the competent Health Authority in accordance with Royal Decree 865/2003, which establishes the Hygienic and Sanitary criteria for the Prevention of Legionellosis. In turn, these results have been verified by a Biocide Service Company external to either of the two institutions in which the corresponding research phases have been carried out.

In order to be able to cover any kind of extraneous deviation resulting from possible microbiological resistance to the biocide used (aerobic microorganisms and *Legionella spp.* in particular), the functionality of the effluent has been investigated with three registered TP11 biocidal substances commonly used at laboratory scale: isothiazolones, quaternary ammonium salts and tetrakis (hydroxymethyl) phosphonium sulphate (THPS). Full compatibility and minimal loss of residual concentration of each of them to be maintained in the circuits recommended by the manufacturer was concluded. Likewise, isothiazolones together with sodium hypochlorite that have been used in industrial cooling towers, studying their functionality together with other physicochemical parameters to obtain mathematical models that allow predicting the functionality intervals while maintaining the correct parametric values according to current legislation.

In order to be able to evaluate the line closure from the collection of the effluent to be recovered from the PET bottle washer to the verification of functionality in the cooling process, the influence of the tower purge on the environment was studied by analysing ecotoxicity. The comparative study with another cooling tower with a similar operating regime and characteristics using municipal mains water concluded that the damage to the environment is less in the tower using reclaimed water, thus minimising the damage in subsequent stages such as the biological treatment of the wastewater treatment plant. The research has been carried out for the food and beverage industry where the washing of containers and the cooling processes are usually simultaneous in the same plant, representing a paradigm in the circular economy model and the optimisation of resources and water needs, which can be extrapolated to other similar industrial sectors.



## HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

En la hipótesis de la presente Tesis Doctoral Industrial se plantea recuperar un efluente industrial procedente del lavado y desinfección de botellas de polietileno tereftalato (PET), proceso llevado a cabo antes del envasado del producto alimentario y tras el soplado de las botellas. El planteamiento de esta investigación se basa, tras años de experiencia en el ámbito de la ingeniería del agua, en recuperar dicho efluente en las torres de refrigeración de la propia fábrica, lo que supondría un beneficio para la sociedad, así como para el medioambiente, con un enfoque hacia la tan importante economía circular.

El proyecto que se plantea, y protegido mediante patente (ver anexo 1), permitirá la implantación en todas aquellas industrias que dispongan de un proceso de desinfección y lavado con agua osmotizada. La baja mineralización del efluente regenerado combinada con la concentración paulatina que experimenta en los procesos de refrigeración asegurará una calidad del agua en las torres adecuada, que evitará los procesos de calcificación y/o corrosión habituales en este tipo de circuitos, considerando que acarrear grandes costes a las industrias, no sólo a nivel microbiológico sino también a nivel de rendimiento energético y mantenimiento preventivo/correctivo.

La aplicación del agua regenerada en las torres de enfriamiento no estaría limitada al uso de un único biocida de prevención de *Legionella* (biocidas con la clasificación TP11 según la clasificación ECHA), sino que sería posible el empleo de otras sustancias activas, como son las sales de amonio cuaternario, las isotiazolonas o el sulfato de tetrakis-hidroximetil-fosfonio (THPS), que pueden ser efectivas cuando aparece resistencia microbiológica, la cual es habitual en este tipo de circuitos, como se indica en la legislación vigente. La selección del biocida adecuado para el proceso de enfriamiento se puede realizar no solo en base a la resistencia microbiana, también puede venir condicionada por aspectos económicos y/o condicionantes contractuales. Además, el agua regenerada permite el uso adicional de hipoclorito de sodio en caso de que se produzca una desviación en el parámetro aerobios totales. Esta es una no conformidad muy habitual en los resultados analíticos de los circuitos de refrigeración, por lo que es imprescindible la existencia de posibilidades de combinación que aseguren la correcta higiene industrial de la planta.

Por lo tanto, el objetivo principal de la presente Tesis Doctoral con mención industrial es la recuperación sostenible del vertido procedente del lavado y desinfección de botellas de polietileno

tereftalato (PET) en una industria de producción de zumos y su posterior aplicación en las torres de refrigeración. El ácido peracético empleado como biocida, genera como sustancias residuales ácido acético y peróxido de hidrógeno en su descomposición, siendo por lo tanto necesaria la eliminación sostenible de este último para evitar procesos de oxidación durante el uso del agua regenerada en las torres de refrigeración. Estos procesos de oxidación consistirían en la reacción Fenton, en la cual el peróxido de hidrógeno, catalizado por las trazas de hierro presentes en los materiales de la instalación, daría lugar a radicales con un alto poder oxidante.

Para la consecución del objetivo principal de la Tesis Doctoral es necesario que además de las investigaciones a nivel de laboratorio se cubra también su implantación industrial incluyendo el diseño de ingeniería, la implantación a escala industrial, puesta en marcha y el análisis de respuesta en la operación industrial. Todas las etapas anteriores tienen la premisa de selección de procesos y operaciones respetuosas con el medio ambiente, mínima generación de residuos, conexión entre distintas necesidades de agua en la planta, cumplimiento con la legislación vigente y un mantenimiento preventivo/correctivo sencillo por parte del personal habitual de mantenimiento en la propia industria alimentaria, así como una mejora de la imagen corporativa de la industria que ejecute su implantación y puesta en marcha. En la **Figura 1** se muestra la línea de agua desde la captación del efluente, así como el punto donde se incluye el proyecto de la presente tesis junto con la validación y la verificación de su funcionalidad en el proceso de refrigeración.

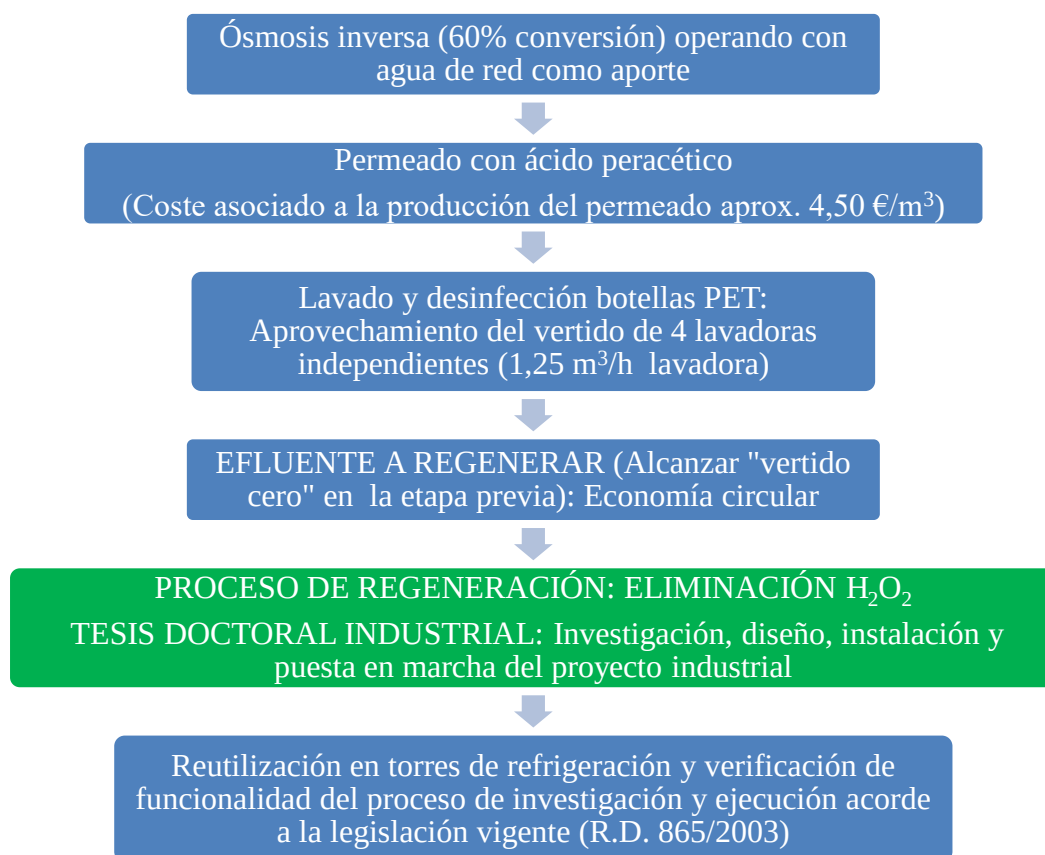


**Figura 1.** Secuencia de recuperación del efluente objeto de estudio

Para la consecución del objetivo principal de la Tesis Doctoral, se plantean una serie de objetivos específicos donde **la sostenibilidad, el respeto por el medio ambiente y la Salud Pública son los tres pilares básicos:**

- **Aprovechar las particularidades del efluente:** El efluente con baja mineralización reflejada en su conductividad eléctrica aportará una serie de ventajas, entre otras, un menor riesgo de calcificación (manteniendo los rendimientos energéticos de los circuitos, asegurando los caudales de diseño de bombas y tuberías, así como minimización del riesgo de desarrollo microbiológico, destacando la *Legionella spp.* en particular). El ahorro de agua es otra de las ventajas asociadas a su baja mineralización por poder operar a mayores ciclos de concentración.
- **Revalorizar un efluente para otras necesidades de la planta, como son las torres de refrigeración,** permitiendo así el cierre de circuitos y el vertido cero en el proceso de lavado y desinfección PET (fomentar el concepto de economía circular en la industria alimentaria bajo el cumplimiento de la legislación vigente).

- **Validar la funcionalidad del proceso** en la industria alimentaria y de bebidas que simultaneen ambos procesos (lavado y desinfección de envases con refrigeración evaporativa).
- **Asegurar el cumplimiento con la legislación vigente**, valorando la compatibilidad del efluente regenerado con biocidas registrados por Salud Pública en materia de prevención de *Legionella*. De igual forma validar la funcionalidad con el Real Decreto 865/2003 en materia de prevención de *Legionella* el cual regula el mantenimiento preventivo/correctivo inspeccionado en todo momento por la autoridad sanitaria competente.
- **Desarrollar e instaurar un proyecto industrial económicamente viable**, evaluando la respuesta de la instalación para poder determinar, durante el estudio a escala industrial, los costes de diseño, instalación, mantenimiento y amortización del proyecto.

**Todo ello permite alcanzar un compromiso social y medioambiental**, contribuyendo a la consecución de los Objetivos de Desarrollo Sostenible correspondientes a la Agenda 2030 de las Naciones Unidas. Otra ventaja asociada es la **mejorar de la imagen corporativa del sector** a través del diseño y desarrollo de un proceso innovador que suponga una solución económicamente eficiente y medio ambientalmente favorable.

La investigación, desarrollo, instalación y puesta en marcha del proceso en la propia industria, así como la evaluación de la funcionalidad en las torres de refrigeración conforman toda la secuencia del desarrollo de la presente tesis doctoral. En la validación de los resultados interviene un equipo multidisciplinar conformado por el Departamento Técnico de la Ingeniería de Agua Grupo Técnico Calcat® S.L., personal propio de la planta industrial, así como por la inspección sanitaria competente tal y como se establece en la legislación vigente regulada a nivel nacional mediante el R.D. 865/2003 de Prevención de *Legionella* el cual cataloga a las torres de refrigeración como instalaciones de alto riesgo de proliferación de este agente patógeno.

En la **Figura 2** se muestra una infografía de los objetivos y las evaluaciones que se persiguen en cada una de las distintas fases de la presente investigación.

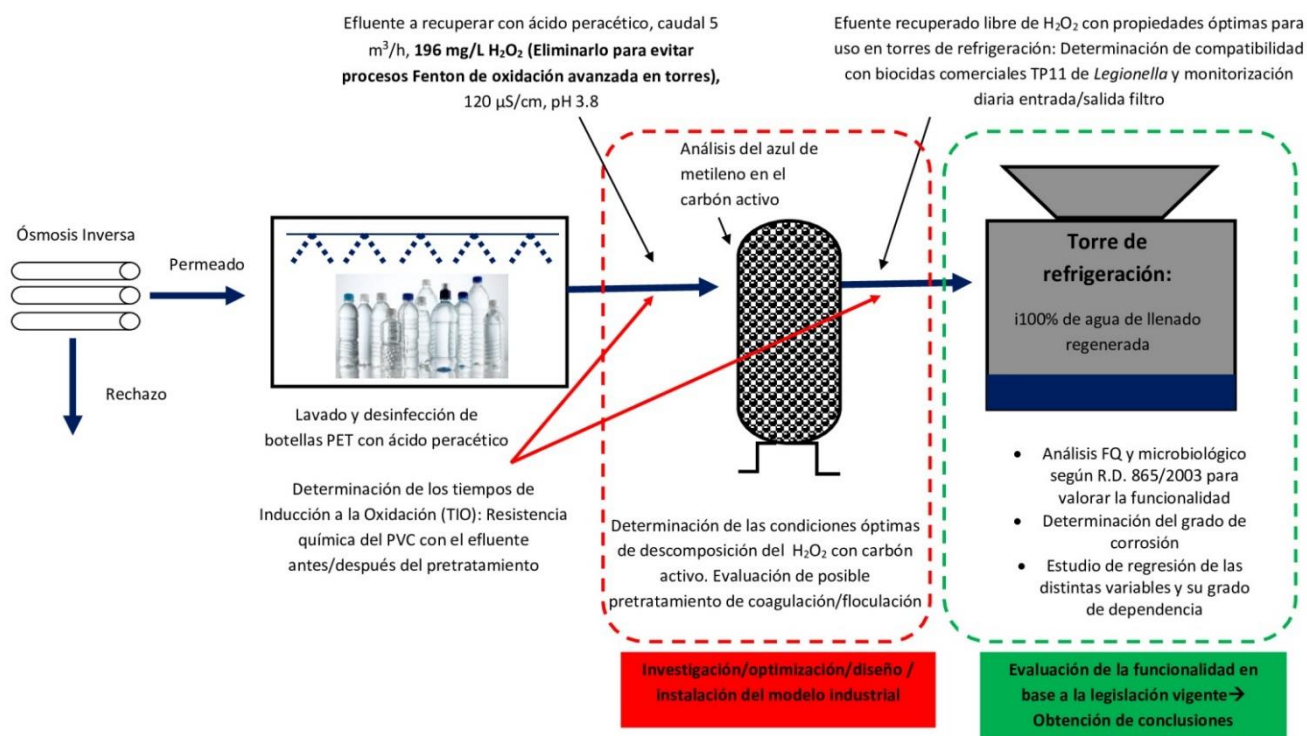


**Figura 2.** Infografía de las fases y objetivos de la tesis



# 1.INTRODUCCIÓN

## **1.1. EL AGUA EN LA INDUSTRIA ALIMENTARIA**

La industria alimentaria, por la magnitud de sus procesos productivos, así como por la exigencia de la legislación vigente que le aplica en referencia a criterios higiénico-sanitarios, es uno de los sectores industriales que tiene mayores consumos de agua. La recuperación de efluentes industriales con el objetivo de mejorar la eficiencia del uso del agua requiere, particularmente en la industria alimentaria, del cumplimiento con la legislación y la regulación vigentes. Salgot et al. (2018) estudió la importancia de dicha regulación considerando la influencia de las aguas residuales en la Salud Pública, así como los tratamientos para eliminar la contaminación de las aguas residuales. A pesar de los avances que se han producido en las últimas décadas en gestión sostenible del agua, todavía es necesario seguir impulsando su recuperación, así como seguir

desarrollando nuevas estrategias y tecnologías para facilitar dicha recuperación. En este contexto, los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) y la Agenda 2030 de las Naciones Unidas establecen las prioridades actuales definiendo metas concretas a conseguir. Existen manuales orientados a facilitar la implementación de dichas metas y a establecer una interconexión entre los distintos objetivos de la agenda (Niet et al., 2021). Actualmente, debido a la pandemia asociada al COVID-19, el desarrollo de mejoras en los procesos industriales se ve amenazado por ciertos impedimentos, si bien es necesario continuar con un esfuerzo conjunto (Mukherjee, 2020). Son los sectores industriales con mayores consumos de agua quienes deben implementar las medidas necesarias de ahorro, lo que supone, además, ahorro de energía y mayor eficiencia del proceso (Liu et al., 2020).

En el sector alimentario son de vital importancia los procesos de desinfección, CIP (“clean in place”), y los de lavado (de alimentos y equipos), que son los que mayor consumo de agua presentan (Buabeng-Baidoo et al., 2017). Para la recuperación y reutilización de los efluentes anteriores la osmosis inversa es una de las tecnologías más estudiadas, aunque no está exenta de ciertas desventajas. A su vez se debe considerar la variedad y tipología de aguas residuales que se producen en diferentes procesos de la industria alimentaria, además de las anteriormente mencionadas, como la refrigeración, las corrientes de rechazo de las plantas de ósmosis, los circuitos de calefacción, las instalaciones de lavado y el lavado de los circuitos de filtración (Akther et al., 2019; Zhang et al., 2019).

La aplicación de los procesos de reutilización de agua requiere estudios detallados, experiencia, un conocimiento de las propiedades del efluente, sus procesos de reutilización y la calidad en el uso final (Sáez, 2013). Cabe destacar que el sector alimentario requiere de calidades de agua potable en la mayor parte de sus necesidades y usos, por lo que las opciones de reutilización se reducen (Casani et al., 2005).

En el diseño y la ejecución de un proceso de reutilización no sólo se deben considerar los aspectos medioambientales y sus beneficios, también los aspectos económicos, principalmente para la determinación de la economía del proyecto, así como los costes asociados a los distintos mantenimientos, correctivos/preventivos, una vez implantado y ejecutado.

En general, las corrientes que no tienen biocida pueden ser tratadas por procesos biológicos convencionales, comúnmente utilizados en los tratamientos de aguas residuales. Sin embargo, las

corrientes que tienen biocidas no suelen ser adecuadas para ser tratadas en tratamientos biológicos convencionales por la afección a los mismos en su rendimiento (Edvinsson, 2007; Mukesh, 2005; Nemati et al., 2019). Por lo tanto, el estudio de viabilidad de los procesos de recuperación en este sector, como en otros, requiere de la consideración y análisis de múltiples factores, valorando cada caso y aplicando los mejores criterios técnicos.

Dentro de la industria alimentaria es habitual que el proceso de envasado de los productos se realice en la propia planta industrial. Para poder asegurar la plena asepsia e higiene en los procesos de envasado es habitual el lavado y desinfección del propio envase, del material que proceda (PET u otros materiales destacando polimérico, vidrio...), en lavadoras de envases antes de proceder al envasado del alimento procesado (Roy et al., 2003).

El proceso de lavado y desinfección mediante lavadoras industriales suele emplear agua osmotizada para asegurar los estándares de calidad. El coste de este tipo de aguas, con propiedades fisicoquímicas tan específicas, es elevado ya que implica un elevado consumo energético, un alto coste de depreciación del equipo así como la alta necesidad de consumibles como membranas, productos químicos, etc. El agua osmotizada se caracteriza principalmente por su baja conductividad eléctrica, cuyo valor depende de la eficacia del equipo de ósmosis inversa, así como de la contaminación biológica y química que presente el agua antes de su tratamiento. La suciedad de los envases que se someten a lavado y desinfección se puede deber al transporte de los mismos hasta planta o al proceso de soplado de la botella en el caso concreto del PET. Para el proceso de desinfección se emplean biocidas registrados y homologados por Salud Pública TP4 (ECHA 2021), cuyo uso está permitido para el contacto directo con alimentos o envases que los contienen, siendo el ácido peracético uno de los más empleados. Las aguas residuales procedentes de los procesos de lavado y desinfección presentan cargas contaminantes bajas y tienen una calidad bastante alta, por lo que cuando se mezclan con las aguas residuales generadas en otros procesos de la fábrica, tienen un efecto de dilución que facilita alcanzar la calidad para cumplir con el canon de vertido, reduciendo la contaminación en el efluente final previo al proceso de depuración en EDAR o antes de su vertido a la red de alcantarillado pública. Habitualmente, en la industria alimentaria, y en concreto en la industria de los zumos, las aguas residuales se caracterizan por elevadas cargas orgánicas (5.500 mg/L de DQO y 2.500 mg/L de DBO (Llaneza, 2012)). Sin embargo, el recurso de dilución se debe considerar como una práctica de último recurso, ya que es necesario optimizar el uso de los recursos y buscar opciones de reutilización.

### **1.1.1. Reutilización de efluentes de lavado de envases**

Los elevados consumos de agua que poseen las industrias alimentarias requieren la implantación de procesos de regeneración y reutilización para conseguir un ahorro económico y ser más respetuosos con el medio ambiente. Llegados a este punto es importante considerar que, a diferencia de otro tipo de procesos habituales de tratamiento de aguas, los procesos de regeneración requieren de una serie de premisas principales, tanto por parte de los ingenieros proyectistas como por parte de los propietarios finales:

- Conocer el origen del efluente a tratar y sus características analíticas.
- Evaluar el uso final para el cual se va a emplear, analizando la legislación territorial, y contando con el adecuado asesoramiento legal.
- Seleccionar el tipo de proceso a instalar para la regeneración, que será específico para cada caso, y será preferiblemente fácilmente ejecutable, autónomo y sencillo de mantener.

En la literatura existen diversos estudios (**Tabla 1**) donde se evalúan y proponen alternativas para llevar a cabo la reutilización del agua en la industria alimentaria, lo que incluye casos concretos en los que se trabaja con las aguas generadas en los procesos de lavado de botellas.

**Tabla 1.** Estado del arte en materia de reutilización del agua en industria alimentaria

|                                                                           | Bebidas/<br>Industria<br>alimentaria | Considera la<br>desinfección<br>además del<br>lavado | Principales<br>tecnologías de<br>tratamiento                                                               | Evaluación<br>económica | Referencia                |
|---------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|---------------------------|
| Procesos<br>generales<br>de lavado<br>industrial                          | Alimentaria                          | No                                                   | Tecnologías de<br>filtración de<br>arena, cloración<br>y membrana                                          | No                      | (Casani et al., 2015)     |
|                                                                           | Alimentaria                          | No                                                   | Tecnología de<br>membrana,<br>destilación e<br>intercambio de<br>iones                                     | Cualitativa             | (Meneses et al., 2017)    |
| Procesos<br>específicos<br>para el<br>proceso de<br>lavado de<br>botellas | Alimentaria                          | No                                                   | Tecnología de<br>cloración, ozono<br>y membrana                                                            | Cualitativa             | (Compton et al., 2018)    |
|                                                                           | Bebidas                              | No                                                   | Filtración +<br>adsorción +<br>ósmosis inversa<br>y filtración +<br>adsorción +<br>intercambio de<br>iones | Cuantitativa            | (Ramírez et al., 2004)    |
|                                                                           | Bebidas                              | No                                                   | Ósmosis inversa,<br>microfiltración e<br>intercambio de<br>iones                                           | Sí                      | (Visvanthan et al., 2021) |

En los estudios anteriores (**Tabla 1**) no se investiga la presencia de biocidas como parte del proceso de desinfección de la lavadora, teniendo únicamente en cuenta el proceso de lavado sin considerar la asepsia tanto del envase como del efluente. La mayoría de las tecnologías propuestas (**Tabla 1**) se basan en operaciones unitarias habitualmente empleadas en los tratamientos del agua, como son los sistemas de filtración y, en particular, la tecnología de membranas (ósmosis inversa). Además, la reutilización planteada en dichos estudios propone emplear el agua tratada en la propia lavadora para promover el cierre del circuito de agua en mayor o menor medida. Por otra parte, las evaluaciones económicas de los estudios se determinan como el porcentaje de ahorro de agua.

Por lo tanto, es necesario continuar con investigaciones que permitan desarrollar tecnologías sostenibles, con bajo consumo de energía, que eviten o minimicen la generación de residuos, dando lugar a una agua tratada con la composición química adecuada para que no dañen los equipos donde se vaya a reutilizar y, aunque las tecnologías de membranas se emplean en muchos casos,

estas suponen un elevado coste de inversión y mantenimiento (por ejemplo, costes y mantenimiento asociados al atascamiento por compuestos inorgánicos, orgánicos y/o contaminación microbiológica en las membranas). A su vez es necesario evaluar la economía del proyecto, tanto el ahorro generado como la inversión y mantenimiento junto con el coste energético y posibles averías en situaciones puntuales o a largo recorrido por la propia depreciación de la instalación. De igual forma se hace necesario plantear la regeneración del efluente para otras necesidades valorando bajo este escenario la funcionalidad en el proceso de destino y la validación del cierre completo de ciclos.

### **1.1.2. Demanda en el sector industrial de zumos envasados**

La importancia del sector de producción de cítricos debe considerarse también sobre la demanda de zumo en sus diferentes variantes de envasado. Por ejemplo, en el caso de España, entre 2008 y 2018, según la Fundación Española de la Nutrición (2016), se produjo un importante crecimiento de la ingesta diaria de la mayoría de los productos cítricos procesados y envasados (aproximadamente un 10%). Asociado a dicho aumento, se incrementa la generación de envases y, por lo tanto, se aumentan considerablemente los procesos previos de limpieza y desinfección. En la **Tabla 2** se muestra la evolución del consumo de algunos tipos de zumos procesados.

**Tabla 2.** Evolución del consumo diario de productos derivados en la industria del zumo en España

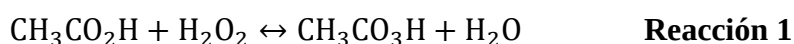
|                                         | 2008    | 2009 | 2010 | 2011 | 2012 | 2013 | 2014 | 2015 | 2016 |
|-----------------------------------------|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                                         | (g/día) |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Zumo y néctar total                     | 31,9    | 31,6 | 34,2 | 32,1 | 30,0 | 29,6 | 28,0 | 28,1 | 27,4 |
| Zumo de fruta refrigerado/exp.          | 2,7     | 2,8  | 3,2  | 3,2  | 3,1  | 3,4  | 3,7  | 4,2  | 4,5  |
| Zumo concentrado                        | 15,2    | 14,1 | 15,4 | 13,5 | 12,2 | 10,7 | 9,4  | 8,0  | 8,4  |
| Zumo de naranja concentrado y mezclas   | 3,7     | 3,6  | 4,2  | 3,2  | 2,8  | 2,2  | 1,8  | 1,7  | 1,6  |
| Zumo de melocotón concentrado y mezclas | 4,2     | 4,0  | 4,4  | 3,5  | 3,1  | 2,7  | 2,3  | 2,1  | 2,1  |
| Zumo de piña concentrado y mezclas      | 3,5     | 2,9  | 3,1  | 3,5  | 3,0  | 1,5  | 1,1  | 0,9  | 0,7  |
| Otros zumos concentrados                | 3,7     | 3,6  | 3,8  | 3,3  | 3,3  | 4,4  | 4,3  | 4,2  | 3,9  |
| Total de néctar                         | 10,4    | 11,2 | 12,8 | 12,5 | 11,9 | 13,0 | 12,3 | 12,1 | 11,8 |
| Néctar azucarado                        | 4,6     | 4,6  | 4,3  | 4,3  | 4,1  | 3,8  | 3,9  | 4,1  | 4,6  |
| Néctares ligeros o sin azúcar           | 5,9     | 6,7  | 8,5  | 8,2  | 7,9  | 9,2  | 8,3  | 8,1  | 7,2  |
| Otros zumos vegetales                   | 0,2     | 0,1  | 0,2  | 0,2  | 0,2  | 0,3  | 0,3  | 0,3  | 0,3  |
| Resto de zumos y néctares               | 3,4     | 3,4  | 2,7  | 2,5  | 2,5  | 2,4  | 2,4  | 2,6  | 2,5  |
| Bebidas de zumo y leche                 | 5,9     | 6,1  | 7,9  | 9,1  | 8,9  | 10,0 | 10,7 | 9,9  | 9,3  |

## 1.2. EL ÁCIDO PERACÉTICO COMO BIOCIDAS

La higiene industrial, como especialidad en el ámbito de la prevención de riesgos laborales, tiene entre otros objetivos mantener la calidad y seguridad en la industria alimentaria, tanto para sus propios trabajadores como a todo el entorno laboral. La necesidad de empleo de biocidas compatibles con los procesos, materiales y productos a tratar ha implicado el estudio, eficacia y trazabilidad de biocidas como es el ácido peracético (APA). La higiene alimentaria, como especialización dentro de la higiene industrial, tiene como objetivo la aplicación de medidas higiénicas adecuadas en todas y cada una de las fases del proceso productivo, para evitar que los alimentos sufran contaminaciones, ya sean físicas, químicas y/o biológicas, que suponen un peligro para la salud del consumidor (García, 2000).

El APA es considerado uno de los desinfectantes oxidantes más potentes en el ámbito de desinfección para distintos tipos de industrias y usos. Este compuesto químico orgánico nos permite ejercer una acción microbiológica ante distintos tipos de patógenos tales como virus, hongos, bacterias... Es tal su acción oxidante y biocida que incluso es capaz de superar el poder oxidante del hipoclorito sódico, así como sus derivados (Mehmet et al., 2003).

El ácido peracético, también denominado peroxiacético, es un peróxido procedente del ácido acético. Su equilibrio químico queda definido por la **Reacción 1**:



Donde:

- $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ : ácido acético
- $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ : ácido peracético
- $\text{H}_2\text{O}_2$ : Peróxido de hidrógeno

La **Reacción 1** indica la forma habitual de comercialización de este biocida como equilibrio cuaternario de ácido acético, peróxido de hidrógeno, ácido peracético y agua (Mehmet et al., 2003).

Las múltiples ventajas que presenta el ácido peracético como agente biocida se han conocido muchas de ellas recientemente; por ejemplo, fue en el año 1999 cuando se descubrió que el ácido peracético era eficaz frente a los coliformes, este aspecto supuso un gran impacto en el tratamiento de aquellos efluentes que presentaban indicios de contaminación fecal tan habituales en distintos sectores, en aguas de captación, proceso y/o vertido donde este agente patógeno se encuentra muy regulado (Rodríguez et al., 2019). El equilibrio cuaternario anteriormente definido aporta al peróxido de hidrógeno gran capacidad de desinfección según la **Reacción 1**. El peróxido de hidrógeno se vende para uso industrial normalmente al 30% (peso) en disolución acuosa. Debido a que oxida a distintos efluentes contaminados sin producir residuos dañinos, el peróxido de hidrógeno cada vez se usa más como agente de descontaminación. La disolución de peróxido de hidrógeno al 3% se usa como antiséptico doméstico suave. El contacto con la sangre cataliza la desproporción del agua oxigenada en oxígeno gas y agua limpiando así la herida (Atkins et al., 2012). La principal ventaja que presenta el ácido peracético frente al peróxido de hidrógeno puro o en formulación diluida es la capacidad de resistencia que éste dispone frente a la acción de las peroxidasas (catalasa), enzimas que se encuentran en la corteza de los productos cítricos principalmente y que desactivan las propiedades oxidantes del peróxido de hidrógeno empleado directamente (Cedillo et al., 2010).

El APA es eficaz a bajas temperaturas, pudiendo ser usado para las desinfecciones por debajo de los 10°C, aunque también da buenos resultados a temperaturas superiores. Es eficaz frente a una gran variedad de agentes biológicos patógenos tales como bacterias, esporas, hongos y virus. Se utiliza principalmente en la desinfección de los circuitos de tuberías después de la limpieza en las industrias lácteas y de bebidas (García, 2000). Cabe destacar, la capacidad de controlar las concentraciones empleadas de APA para no dejar trazas que puedan conllevar problemas de olor y sabor en los productos finales (Mehmet et al., 2003). De forma general, concentraciones que oscilan entre los 2 y 7 ppm de APA en el agua a tratar, con un tiempo de contacto de 27 minutos, reducen drásticamente las colonias de coliformes tras los tratamientos habituales en los procesos de depuración (Koivunen et al., 2005). De hecho, se emplea el APA para la depuración de aguas residuales en municipios en distintas etapas de tratamiento, primaria, secundaria y terciaria del proceso de recuperación, presentándolo que supone una importante reducción en materia orgánica (DQO, DBO y COT) entre otros (Koivunen et al., 2005).

De forma general, las industrias donde se puede emplear son, entre otras, de procesamiento de alimentos y bebidas, incluidas las plantas de procesamiento de carnes y aves de corral, conserveras, lecherías, cervecerías, bodegas y plantas de refrescos, donde se indica que es ideal para sistemas de limpieza in situ. Se usa como último producto en los protocolos de limpieza y desinfección en líneas de producción o como esterilizante para tanques de acero inoxidable y vidrio, tuberías y camiones cisterna. La capacidad de desinfección del ácido peracético ante bacterias, virus, hongos y esporas hace que sus aplicaciones se expandan incluso a la limpieza y desinfección de equipos sanitarios, como son las máquinas de hemodiálisis, así como otras instalaciones clínico-médicas (Gutián et al., 2011). Además de su capacidad de desinfección, tiene capacidad blanqueante, por lo que se emplea también como agente blanqueante, por ejemplo, de fibras de algodón (Salem et al., 2011).

Cuando el APA se emplea en los procesos de desinfección, se generan distintos subproductos entre los que destacan los aldehídos y los derivados bromofenólicos. La formación de aldehídos por la acción del APA corresponde a la **Reacción 2** (Rodríguez et al., 2019) donde el metanol representa el precursor orgánico más simple de un efluente secundario sedimentado, poniendo como ejemplo el tratamiento biológico de aguas residuales. Los aldehídos, una vez formados, pueden seguir siendo oxidados por el exceso de APA dando lugar a la formación de ácidos carboxílicos y dióxido de carbono (**Reacción 3**) (Rodríguez et al., 2019).



Por lo tanto, en el caso de formación de aldehídos como subproducto, se observa cómo el exceso de APA reacciona con los mismos, descomponiéndolos sin afectar al proceso de tratamiento (Rodríguez, 2019).

En el caso de los subproductos bromofenólicos, estos se forman cuando el medio acuoso está enriquecido en iones  $\text{Br}^-$ , los cuales en presencia de APA darían lugar a la formación de  $\text{Br}_2$  (**Reacción 4**) (Rodríguez, 2019).



Es importante también considerar las múltiples ventajas del APA frente a otros biocidas oxidantes como es el hipoclorito de sodio. Si bien es cierto que el hipoclorito sódico, así como las cloraminas, son biocidas ampliamente utilizados para la desinfección de agua y procesos que operan con la misma, merece la pena destacar las múltiples ventajas que presenta el APA frente al cloro y sus derivados, destacando entre otras las siguientes:

- El cloro es uno de los desinfectantes más ampliamente utilizados, pero en muchas ocasiones pueden generar subproductos indeseables (como por ejemplo los tan indeseados cloratos, regulados por la legislación europea en la Directiva (UE) 2020/2184 del Parlamento europeo y del Consejo de 16 de diciembre de 2020 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano).
- El cloro puede reaccionar con la materia orgánica del agua produciendo subproductos con categorías de toxicidad elevadas (carcinogenicidad y mutagenicidad, entre otros).
- Posee una volatilidad elevada lo que impide en muchas ocasiones asegurar una concentración residual requerida por legislación de cloro libre, traducándose este aspecto en un mayor consumo de producto (Rodríguez et al., 2019).
- La posible presencia de sólidos en suspensión o efluentes con elevada turbidez merma su rendimiento y eficacia (Rossi et al., 2007).
- Otros estudios comparativos entre el ácido peracético y los derivados del cloro (como en este caso el hipoclorito de sodio) llevaron a Lee y Huang et al. (2019) a aportar mayor detalle de los efectos de los subproductos generados y sus vertidos. El estudio realizado en

el ámbito del lavado y desinfección de productos hortícolas indican menor peligrosidad en el uso del peracético con la desventaja de generación de aldehídos como subproductos más peligrosos debido principalmente a la reducción del ácido acético residual.

De forma general se puede indicar que el APA presenta mayor espectro antimicrobiano que el resto de sustancias biocidas, no sólo de los derivados del cloro comentados anteriormente, sino de otros biocidas empleados ampliamente en la industria alimentaria y otras aplicaciones (García, 2000). Algunos de los más empleados habitualmente son los de la **Tabla 3**.

**Tabla 3.** Clasificación de los biocidas más habituales en la industria alimentaria

|                | Sustancia activa                         | Grupo              |
|----------------|------------------------------------------|--------------------|
| Desinfectantes | Lejías                                   | Cloro activo       |
|                | Compuestos que incluyen el catión amonio | Amonio cuaternario |
|                | Formaldehído                             | Aldehídos          |
|                | Glutaraldehído                           |                    |
|                | Peróxido de hidrógeno                    | Peróxidos          |
|                | Ácido peracético                         |                    |

Una de las principales ventajas del APA es que presenta una menor ecotoxicidad en comparación con los derivados del cloro, como es el hipoclorito de calcio (Rodríguez et al., 2019). Aun siendo menor la toxicidad de los vertidos del ácido peracético respecto a otros biocidas, es necesario dirigir las futuras investigaciones a reducir al máximo su efecto en el medio ambiente.

Tal y como se ha comentado anteriormente la industria agroalimentaria es una en las que mayor uso y aplicación tiene del APA. Especial mención requiere la industria vinícola la cual aporta múltiples estudios de aplicabilidad y usos del APA en sus procesos de limpieza y desinfección. Englezos et al. (2019) comienza a plantear para estos procesos nuevas alternativas de sustancias biocidas menos contaminantes, incluyendo al APA, y por ende con un menor impacto medioambiental (tal y como corroboraban otros autores como Rodríguez (2019) o Lee y Hung (2019)). El ozono se vislumbra de igual forma como una posible alternativa en este sector siempre

y cuando se estudie detalladamente la microbiología del efluente a tratar (Englezos et al., 2019). Continuando con el sector agrario las líneas de fertirrigación requieren de procesos de limpieza y mantenimiento. En este contexto el APA presenta excelentes resultados en los tratamientos de estas líneas aportando resultados satisfactorios en la eliminación de materia orgánica, amonio y fertilizantes de uso habitual en base a nitrógeno (Dery et al., 2021).

El exceso de APA tras el proceso de desinfección debe ser eliminado para asegurar el correcto mantenimiento de las líneas de producción y tratamiento. Ácido sulfhídrico, dióxido de carbono y otros compuestos orgánicos volátiles son, junto con el APA, los compuestos químicos que mayores daños de corrosión producen en aceros de distintas calidades en diferentes procesos industriales (Armi et al., 2008).

La corrosión electroquímica es uno de los efectos negativos de empleo del APA como desinfectante dado que la corrosión se ve aumentada por la intensificación de alguno de los polos (cátodo y/o ánodo). Diversos estudios corroboran que el APA incrementa el potencial del cátodo (Armi et al., 2008). Dentro de los materiales que mayor agresividad experimentan consecuencia del empleo del ácido peracético es el acero al carbono, tal habitual en los procesos industriales que no requieren calidad alimentaria y/o en la ingeniería de servicios (Armi et al., 2008). Tener en cuenta estas cuestiones para seleccionar los materiales más adecuados, ajustados a las necesidades del diseño, permite prolongar la vida útil de los procesos, así como la viabilidad de uso del APA en una línea de proceso ya existente.

### **1.3. REGENERACIÓN DE AGUAS RESIDUALES PROCEDENTES DEL LAVADO Y DESINFECCIÓN DE ENVASES**

Aunque la calidad de los efluentes generados en el proceso de lavado y desinfección de botellas PET posee un contenido muy bajo de contaminantes y una apariencia visual positiva en cuanto a color y turbidez, cuando se pretende reutilizarlas y dependiendo de su próximo uso, estas aguas deben ser analizadas para determinar las necesidades de tratamiento. Este tipo de efluentes se caracteriza por su alto poder oxidante, debido a la presencia de biocidas, necesarios para el proceso de desinfección. Esto hace necesario aplicar un tratamiento para evitar daños posteriores en las instalaciones como consecuencia del poder oxidante del agua, por lo que la reutilización directa, como se ha descrito anteriormente en la literatura (Barbera et al., 2017), no puede aplicarse.

Para el caso concreto del APA cuyo poder biocida potencial procede del peróxido de hidrógeno,

la eliminación de este compuesto se hace imprescindible para evitar procesos de oxidación en contacto con materiales que presenten trazas de hierro (II), lo cual se da en la mayor parte de los procesos industriales por las calidades metalúrgicas de los materiales que se suelen emplear. Dichas trazas de hierro procedentes de la propia instalación (bien de las propias tuberías, recipientes o accesorios e instrumentación) combinada con el peróxido de hidrógeno resulta en las reacciones Fenton en el caudal circulante del circuito en cuestión, degradando en muy poco tiempo las instalaciones donde el agua vaya a ser empleada.

Por lo tanto, los procesos de tratamiento deben eliminar el contenido de peróxido de hidrógeno de estos efluentes. A continuación, se describen los métodos más habituales existentes en la bibliografía para su eliminación.

### **1.3.1. Tecnología de membranas**

Una de las primeras alternativas a instaurar para la recuperación del efluente podría ser la tecnología de membranas (por ejemplo, la ósmosis inversa u otras tecnologías de filtración análogas habituales), ya que se utiliza comúnmente en la ingeniería de tratamiento de aguas (Meneses et al., 2017). Para el tratamiento de los efluentes que contienen biocidas oxidantes, esta tecnología no es la más adecuada ya que los materiales poliméricos de las membranas son susceptibles a la oxidación en cortos intervalos de tiempo debido a la presencia de estos oxidantes, lo que supondría un elevado coste de operación por la continua degradación de las membranas (irreversible), la limitación que esto supondría en los procesos operativos y problemas en los mantenimientos preventivos como consecuencia de posibles picos en la concentración de estas sustancias oxidantes (González, 2018).

### **1.3.2. Eliminación reactiva**

Otras de las alternativas es el aprovechamiento de la capacidad reactiva del peróxido de hidrógeno que puede ser catalizada con metales de transición que potencian esta capacidad para degradar compuestos orgánicos (Edvinsson, 2007). En este método de eliminación la presencia de la enzima catalasa (como de las peroxidasas en general) se puede desatacar como importante precursor para su descomposición (Rossi et al., 2007).

Reed et al. (2021) emplea una alternativa de eliminación mediante catalasa inmovilizada en partículas de sílice. La tecnología presenta una solución rápida a la eliminación de peróxido de

hidrógeno, sin embargo, el grado de eliminación es del 3% en peso, prolongándose a tiempos de reacción superiores a los 60 minutos.

El uso de peróxido de hidrógeno es habitual en el sector de la acuicultura, pero su eliminación y control se hacen necesarios por los graves problemas medioambientales que provoca en el entorno ya que su vertido se puede extender incluso hasta kilómetros desde el punto de vertido (Norwegian Institute, 2021). Este aspecto hace necesario su control y eliminación ante posibles vertidos descontrolados por averías o fugas con el consecuente daño medioambiental.

Maharjan et al. (2020) plantea el uso del óxido de hierro para descomponer el peróxido de hidrógeno. El proceso se ajusta a modelos cinéticos de pseudoprimer orden pero son necesarios tiempos de descomposición elevados (aproximadamente 53 minutos). En base a los conocidos procesos de oxidación avanzada, se puede determinar que el empleo de estos óxidos de hierro para la descomposición del peróxido de hidrógeno dará lugar a la generación de radicales hidroxilo.

Los sectores relacionados con la industria del metal también han buscado alternativas ante la necesidad de eliminación del peróxido de hidrógeno, concretamente en las líneas de ácido sulfúrico. Los denominados "biochars" con grupos funcionales hidroxilo (Fan, 2018) pueden ser susceptibles de actuar como promotores de la descomposición del peróxido de hidrógeno.

Otras investigaciones centran sus esfuerzos hacia la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno mediante el empleo de catalizadores en base a óxidos de hierro (Hung et al., 1998). La base principal de dichos estudios se fundamenta en la propia reacción Fenton en donde el reactivo produce radicales hidroxilos. Los estudios aprovechan esta descomposición considerándola como objetivo principal y descartando así la generación de hidroxilo que durante años ha sido el fundamento y base de la misma.

En el ámbito de la química orgánica se puede destacar la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno mediante bromo molecular, proceso de descomposición catalítica en fase homogénea obteniendo como subproductos el agua y oxígeno molecular (Kim et al., 2021). Se piensa que la reacción que el papel que desempeña el bromo en esta reacción es su reducción a bromuro en una primera etapa y una segunda oxidación a bromo en una segunda etapa. Una de las principales ventajas de este proceso es cíclico por lo que el bromo dosificado se puede considerar un reactivo cíclico (Atkins et al., 2012).

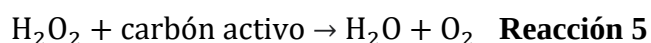
### 1.3.3. Eliminación microbiológica

El empleo de microorganismos, como es el caso de *Saccharomyces cerevisiae* también se puede considerar como una alternativa para la descomposición de peróxido de hidrógeno (Safarik et al., 2008). Sin embargo, el empleo de microorganismos y enzimas conlleva un control exhaustivo para asegurar su adecuado funcionamiento en el proceso de tratamiento, además la microbiota puede verse afectada por las desviaciones del proceso (variaciones de caudal, composición, temperatura y condiciones de operación en general). Asimismo, parte de las cepas inoculadas no serían viables por estar trabajando con un efluente con elevadas concentraciones de biocida (Casani et al., 2005).

### 1.3.4. Eliminación por descomposición catalítica con carbón activo

La interacción entre sustancias oxidantes y el carbón activo son muy habituales, es el caso del tratamiento de las trazas de cloratos, que se obtienen como subproducto de la desinfección del agua en la industria alimentaria, donde la legislación cada día es más exigente, y que pueden ser eliminadas empleando carbón activo (Paternina et al., 2009). El peróxido de hidrógeno se ha empleado para la activación de carbones con mezclas nítricas (Rodríguez et al., 2011), al igual que se ha empleado para la activación electroquímica de electrodos selectivos (González et al., 2018). Si bien es habitual realizar lavados ácidos finales en los carbones para aumentar sus propiedades mesoporosas distintos investigadores (Shida et al., 2019); Paternina et al. 2009 han utilizado un carbón activado para la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno, usando un carbón lavado con ácido con un bajo valor de azul de metileno (Casani et al., 2005; Barroso et al., 2019).

En general, el peróxido de hidrógeno, como agente oxidante, ha sido utilizado principalmente para modificar las propiedades de los carbones en los procesos de activación (Barroso et al., 2019) e incluso para determinar las propiedades catalíticas de los carbones (Cortés et al., 2008), como la determinación de los centros ácidos, las propiedades catalíticas, los centros activos y/o la calidad de los procesos de regeneración de los mismos. El peróxido de hidrógeno reacciona con el carbón activado de acuerdo a la **Reacción 5** (Paternina et al., 2009):



La utilización de carbón activo se plantea como una de las mejores soluciones para el tratamiento de los efluentes procedentes del lavado y desinfección de envases de la industria alimentaria, que contienen peróxido de hidrógeno. Al contrario que en los métodos planteados en los apartados anteriores, el tratamiento con carbón activo es sostenible, no requiere de productos

químicos y es robusto frente a las fluctuaciones en la composición química del efluente. La eliminación del peróxido de hidrógeno se produce mediante la descomposición de la molécula de peróxido de hidrógeno en oxígeno y agua (**Reacción 5**), catalizada en los centros activos del carbón.

La descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno con el carbón activo presenta múltiples ventajas respecto a otros tratamientos, destacando entre ellos los siguientes:

- ✓ Posibilidad de descomposición catalítica en fase heterogénea.
- ✓ No se generan residuos peligrosos ni subproductos de reacción. Los productos generados no presentan toxicidad (Safarik et al., 2008).
- ✓ La funcionalidad del carbón activo, así como su vida útil, permiten operar durante tiempos prolongados en régimen estacionario según necesidades.
- ✓ En el momento en que la vida útil del carbón haga que éste quede obsoleto, no se generará un residuo peligroso. El material será fácilmente manejable y clasificable según la legislación europea vigente según clasificación aportada por el Ministerio para la Transición Ecológica (2020).
- ✓ El uso de carbón activo por su propia naturaleza es capaz de adsorber otro tipo de sustancias no contempladas y que por causas ajenas puedan aparecer. Su capacidad y espectro de adsorción es muy elevado.
- ✓ Permite implementarlo en procesos de fábrica en régimen continuo por su sencillez de uso, permitiendo trabajar y adaptarse a las necesidades de cada instalación.

Por lo tanto, el carbón activo es la tecnología más adecuada para el objetivo planteado, la descomposición del peróxido de hidrógeno. Sin embargo, considerando que el peróxido de hidrógeno procede, junto con el ácido acético, del equilibrio ternario del ácido peracético, se debe considerar la interacción que cada una de estas sustancias tienen con el carbón activo.

#### **1.3.4.1. Interacción ácido peracético-carbón activo**

Pocos son los estudios que establecen una relación entre el ácido peracético y el carbón activo. Fang et al. (2017) estudiaron la mejora en las propiedades de adsorción del carbón en presencia del ácido peracético cuando se trata de la oxidación catalítica del benceno gaseoso. Asimismo, se conoce que diversas propiedades del carbón activo (Superficie BET entre otras) se mejoran cuando al carbón se le somete a tratamientos con APA, por ejemplo aumenta la capacidad de

adsorción cuando el adsorbato se trata del mercurio y sus derivados gaseosos procedentes del petróleo (Shen et al., 2019). Paternina et al. (2009) fue el que principalmente estableció una relación directa entre la descomposición del peróxido de hidrógeno y ciertos carbones activos lavados al ácido.

#### **1.3.4.2. Interacción ácido acético-carbón activo**

Si bien es cierto que el ácido acético es un componente orgánico y que el carbón activo posee, de forma general, afinidad por este tipo de compuestos, los estudios realizados por Ramirez F. et al. (2019) aportan las siguientes conclusiones:

- La adsorción del ácido acético por parte del carbón activo no es un fenómeno relevante por su mayor afinidad con el agua.
- El tipo de adsorción que se produce entre ambas especies es por fisisorción, ya que entre las moléculas de ácido acético y carbón activo no hay formación de enlace.

Al realizar la comparación de las isotermas de adsorción, se deduce que el mejor ajuste lo aportan las Isotermas de Langmuir y Freundlich.

#### **1.3.4.3. Interacción peróxido de hidrógeno-carbón activo**

Tal y como se ha indicado previamente, la mayor parte de los estudios se centran en determinar la eficacia de un proceso de activación de un carbón mediante la descomposición del peróxido de hidrógeno. Este tipo de estudios ayudan a conocer el proceso inverso: la descomposición del peróxido de hidrógeno mediante el empleo del carbón activo (Fang et al., 2017). Algunos autores como Laila et al. (2001) estudiaron la descomposición del peróxido de hidrógeno utilizando como base del estudio carbones activos procedentes de huesos de oliva mostrando conversiones de descomposición no muy elevadas (9,3% como máximo en una hora de tiempo de reacción). Este aspecto puede acarrear una cierta incertidumbre con los resultados de Paternina et al. (2009) dado que éste obtenía mayores rendimientos de descomposición en tiempos menores. La principal causa puede ser debida a la determinación indirecta del grado de descomposición del peróxido de hidrógeno mediante el análisis de oxígeno disuelto generado en la descomposición del peróxido de hidrógeno como producto de dicha reacción (complejidad en el análisis y cuantificación de gases disueltos como es el oxígeno).

Por el contrario, autores como Huang et al. (2003) obtuvieron excelentes resultados de

descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno mediante el uso y empleo de varios tipos de carbones todos ellos lavados al ácido considerando el efecto sinérgico del 4-clorofenol. La presencia de éste ralentiza notablemente la capacidad de descomposición del peróxido de hidrógeno pudiendo tardar hasta 26 horas en descomponerse por la presencia del compuesto aromático.

#### **1.4. ENFRIAMIENTO INDUSTRIAL MEDIANTE TORRES DE REFRIGERACIÓN**

Los procesos de refrigeración mediante torres de refrigeración aportan una excelente solución en procesos de transferencia de energía, donde los caudales de calor a evacuar no se pueden mitigar mediante otras alternativas como es el intercambio de calor por aire. El agua es relativamente económica, no presenta toxicidad y sus propiedades termodinámicas (calor específico) permiten trabajar con elevados caudales de calor sin incrementar notablemente la temperatura de dicho fluido refrigerante. Sin embargo, el mantenimiento asociado a este tipo de circuitos entraña un importante impedimento, el desarrollo del agente biológico categoría II: la *Legionella pneumophila*. El control de este tipo de instalaciones se encuentra regulado por legislación nacional, en el caso de España por el Real Decreto 865/2003 de 4 de Julio, por el que se establecen los criterios higiénico-sanitarios para la prevención y control de la legionelosis.

Los diferentes países han implantado legislaciones y normas específicas para el control y prevención de este agente patógeno. Así, por ejemplo, en Alemania se trabajó con La Infektions schutz gesetz IFGS (Actuación de Protección contra Infecciones) para controlar y aplicar medidas de obligado cumplimiento. Otros estados establecieron guías técnicas y ordenanzas divididas en bloques (como por ejemplo Inglaterra con su modelo COSHH Essentials o en Francia con el Decreto Ley 1/2/2010 enfocado principalmente a los circuitos de agua caliente sanitaria como instalaciones de mayor riesgo). A nivel europeo destaca la denominada “Guía europea para el control y prevención de infecciones por *Legionella*” (ESCMID, 2017). Para su versión más reciente se puede trabajar con los distintos puntos que definen el documento observando que:

- La versión no se centra en contagios por viajes como las anteriores.
- Aporta y facilita criterios de prevención en instalaciones con agua.
- Aporta metodologías técnicas para la investigación de posibles infecciones en edificios públicos de índole civil.
- Aporta métodos y recomendaciones de asesoramiento para el tratamiento del agua

enfocados a minimizar el riesgo (empleo de preguntas guiadas que facilitan su aplicabilidad).

No obstante, en el caso concreto de España se debe considerar como uno de los principales países de la Unión Europea que mayor control y legislación posee en este ámbito. Guías técnicas del Ministerio de Sanidad, Consumo y Bienestar Social, Real Decreto 865/2003, Norma UNE 100030:2017 a la cual se refiere el Real Decreto anterior, así como las propias normativas autonómicas hacen que el control del agente patógeno se encuentre no sólo controlado sino también debidamente legislado de forma muy rigurosa.

El Real Decreto 865/2003 define el alcance de las instalaciones que le competen, así como el grado de peligrosidad de las mismas en cuanto a posible proliferación/diseminación del agente biológico. El mismo cataloga a las torres de refrigeración como instalaciones de alto riesgo de desarrollo y proliferación de *Legionella*, obligando a los titulares de las instalaciones a implementar una serie de premisas en cuanto a su registro, mantenimiento y control sin olvidar que se debe realizar por personal debidamente cualificado y formado acorde a dicha normativa. En cuanto a las actuaciones más relevantes a realizar en este tipo de instalaciones acorde a dicha legislación destacan de forma resumida:

- Un diagnóstico de situación previo a la realización del plan de mantenimiento.
- Limpiezas y desinfecciones periódicas, incluyendo las posibles ampliaciones extras consecuencia de un positivo de *Legionella* en las analíticas trimestrales o mensuales según proceda.
- Análisis fisicoquímicos mensuales (pH, conductividad, turbidez, nivel de biocida, hierro (II)) y microbiológicos (aerobios mensuales y *Legionella spp.* trimestral o mensual según valoración del riesgo determinado por el responsable técnico de la Empresa del Servicio Biocida).
- Medición diaria de la cantidad residual de biocida.
- Identificación de los puntos críticos y seguimiento periódico de verificación de los mismos (separador de gotas con eficacia certificada superior al 99,5%, control del agua de aporte, cercanía a zonas pobladas, reformas estructurales, paradas superiores a un mes...).
- Uso de biocidas específicos para el agente biológico *Legionella* (TP11) debidamente registrados y certificados. Control de la documentación asociada, como por ejemplo su Ficha de Seguridad.

- Realización de cualquier actuación (bien de trabajos en la instalación, bien de control de la documentación) por personal debidamente acreditado y formado según se establece en el correspondiente Real Decreto.
- Formación específica de los trabajadores involucrados en todas las actividades preventivas/correctivas.

Según lo expuesto anteriormente el agua de aporte es considerada un punto crítico de la instalación con una gran importancia tanto en el mantenimiento como en las correspondientes inspecciones por la Autoridad Sanitaria competente. La cantidad de agua consumida en los procesos de refrigeración es alta y no se puede recuperar, además se requiere una calidad elevada de la misma. El uso de aguas de aporte de conductividad eléctrica y dureza total elevadas, con posible contaminación microbiológica o existencia de materia orgánica, puede inducir una depreciación en los materiales de la instalación, propiciar un posible desarrollo de un brote de *Legionella* consecuencia de la baja eficacia del biocida o, incluso, mermar el rendimiento del biocida en condiciones de operación habituales.

#### **1.4.1. Alternativas para reducir el consumo de agua en los procesos de refrigeración**

Uno de los problemas asociados a la operatividad habitual de este tipo de circuitos es el elevado consumo de agua, así como la calidad del agua de aporte. Las estrategias de regeneración y reutilización se están convirtiendo en alternativas comunes para reducir el consumo de agua. Dentro del ámbito legal de la regeneración y reutilización de aguas se debe cumplir con el Real Decreto 1620/2007 donde se establece el régimen legal de reutilización de aguas procedentes de tratamientos terciarios.

Considerando los elevados consumos de agua en las torres de refrigeración diversos estudios enfocan sus investigaciones al cambio y combinación de tecnologías, como por ejemplo las torres híbridas, las cuales combinan tecnología de refrigeración tanto con aire como con agua (Rezaei et al., 2010). Si bien es cierto que este tipo de equipos aportan buenos rendimientos, en determinados casos no queda otra alternativa que el uso de torres de refrigeración habituales mediante refrigeración exclusiva con agua, dados los elevados caudales de calor a evacuar en toda la línea de producción o proceso específico a refrigerar. El estudio teórico de determinación de los consumos en agua de aporte en circuitos de refrigeración es complejo depende de distintos factores tales como la localización territorial, aspectos climatológicos, estaciones del año en las que opera, el tipo de industria donde está implantada, el régimen de operación, el mantenimiento tanto

preventivo como correctivo realizado entre otros muchos aspectos. Estudios tales como el de Kirby et al. (2003) aportan datos no cuantificados de los consumos de agua especificados como “refrigeración”, pudiendo englobar en dicho concepto otros procesos que no incluyan torres, la investigación concluye que el consumo es elevado en un contexto cualitativo.

Otras investigaciones establecen el consumo detallado de la refrigeración, pero enfocada a consumo de energía (Compton et al., 2018). Para dicho consumo energético, en la categoría refrigeración, se concluyó que el consumo es elevado, lo que se puede asociar a que las necesidades de agua también lo serán dado que la mayor parte de la refrigeración en la industria alimentaria se realiza con torres de refrigeración por agua.

El uso de ecuaciones de diseño para la determinación del caudal de evaporación y por tanto del consumo de agua de aporte en procesos de refrigeración no contempla aspectos relacionados con su mantenimiento preventivo/correctivo (Ordoñez et al., 2006), por ejemplo, por una limpieza y desinfección con protocolo definido en el anexo 4C según R.D. 865/2003 por un positivo de *Legionella*. Este tipo de actuaciones, en función de las UFC/L detectadas del agente patógeno, requiere de varios ciclos de limpieza y desinfección, empleando agua para los distintos aclarados y llenados, consumos que en la mayor parte de las torres no se encuentran definidos.

Por lo tanto, es necesario trabajar con el consumo en torres para cada caso particular, determinado bien por un sistema de control integral, bien mediante la instalación de contadores de esfera seca, habituales para la toma de los registros. Los registros tomados con periodicidad diaria en todas las estaciones del año permitirán determinar los consumos punta y valle para optimizar y diseñar con mayor detalle el proceso de recuperación, las necesidades de agua y definir exhaustivamente el programa de mantenimiento preventivo.

#### **1.4.2. Biocidas para prevención de *Legionella***

A la hora de emplear un biocida, más aún aquel dedicado al uso profesional, es imprescindible la lectura y comprensión de su ficha de seguridad como documento reglado. Gracias a ella se podrán tomar las medidas preventivas adecuadas y su forma de uso, aplicación/dosificación, así como cualquier información relevante que le aplique. El contenido y formato de dichas Fichas de Seguridad se encuentra regulado por el REACH (Reglamento relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos). En el caso de los biocidas ya registrados de prevención de *Legionella* no es habitual identificar en sus fichas de seguridad un

apartado específico centrado en la compatibilidad con la calidad del agua de aporte o proceso donde se va a emplear, y en caso de existir, las indicaciones y nivel de detalle son poco concluyentes.

Además de identificar nuevas sustancias activas para utilizarlas como biocidas es necesario evaluar la eficacia de las ya existentes, aceptadas y registradas, aprovechando así los biocidas que aún son eficaces y de uso común en las instalaciones, incluidos los circuitos de refrigeración.

En referencia a la tipología/origen del agua de aporte y del biocida empleado en la literatura se describen investigaciones de interés en torres de refrigeración. Bloushi et al. (2018) estudió el efecto del empleo de agua de mar directamente en las torres de refrigeración combinada con los biocidas oxidantes habituales (ozono, hipoclorito de sodio y dióxido de cloro). El autor monitorizó en fase piloto una serie de compuestos (aluminio, antimonio, boro...) no incluidos en la legislación debido a la tipología del agua de aporte concluyendo la excelente funcionalidad del dióxido de cloro como biocida en torres con aporte agua de mar. También se ha evaluado la influencia de las variaciones químicas en el agua de aporte en el efecto de biocidas oxidantes como el hipoclorito de sodio (Pinel et al., 2020) y el efecto en la microbiología existente.

El uso de instalaciones industriales y el cambio de escala es otro de los aspectos relacionados en los estudios correspondientes para la obtención de resultados más adecuados a la realidad. Estudios en escala industrial con aguas de aporte continentales son los realizados por Ozlem et al. (2019). El autor tomó como biocida de referencia el hipoclorito de sodio estableciendo correlaciones con el grado de concentración de las torres. Una vez más el empleo de biocidas oxidantes aporta excelentes resultados en cuanto a control microbiológico trabajando a concentraciones muy elevadas de concentración residual (entre 2-3 mg/L). Los estudios de respuesta en escala industrial se extienden con la investigación de Helmi et al. (2018) donde una vez más emplea biocidas oxidantes (hipoclorito de sodio, bromuro de sodio y/o ácido hipobromoso) tomando 27 torres como parte del estudio. Sus investigaciones permitieron analizar que si bien es cierto los derivados de bromo permiten asegurar concentraciones más estables de residual en los circuitos, aportan una mayor lentitud en la destrucción del patógeno en comparación con los derivados del cloro.

Dejando a un lado los habituales biocidas oxidantes, Di Pippo et al. (2018) estudiaron el desarrollo del biofilm en las torres aportando ventajas/inconvenientes así como resultados de

distintas sustancias activas, entre ellas algunas no oxidantes, sin embargo, no aportaron para estas últimas sustancias concentraciones residuales ni dosis de trabajo debidamente cuantificadas, siendo este aspecto clave por tratarse de un requisito establecido por la legislación vigente en lo que a mantenimiento en torres de refrigeración se refiere.

De igual forma Bloushi et al. (2018) continuó el estudio con ozono y dióxido de cloro a escala industrial. El tipo de agua empleada como aporte a las torres (continental, no reutilizada como es la que se persigue en la presente investigación) así como el empleo de biocidas oxidantes habituales como son los comentados anteriormente hace en muchos casos que sea imprescindible el empleo de aditivos químicos con propiedades antioxidantes/anticorrosivas como medida correctora. El empleo de estos productos como aditivo de mejora (principalmente productos antiincrustantes/anticorrosivos) fue estudiado por Silva et al. (2017). El autor definió con detalle los productos que aportan coberturas de protección en los distintos materiales frente a la corrosión, analizando la funcionalidad de dichas sustancias bajo distintos grados de concentración en las torres y con distintas tipologías de aguas de aporte. Dhokai et al. (2021) trabaja en sus investigaciones bajo condiciones muy semejantes al anterior estudio, sin embargo, llega a la conclusión que la mejor medida es el uso de criterios preventivos y no correctivos.

En el ámbito de las torres de refrigeración no se debe olvidar que la prevención de *Legionella* es uno de los aspectos más críticos en la funcionalidad de las torres (prevención de riesgos laborales e higiene industrial). Con el objetivo de minimizar los riesgos asociados a su desarrollo y dispersión Brigmon et al. (2020) estudió la influencia de la lluvia y precipitaciones como agentes geológicos externos en el desarrollo de la bacteria, concluyendo un mayor riesgo y proliferación consecuencia de las alteraciones en la calidad del agua por la contaminación cruzada de los distintos agentes, así como de los problemas que acarrearán (acumulación de lodos, corrosión externa, problemas eléctricos en sistemas de control...). Nocker et al. (2020) estudió la influencia de diseminación de aerosoles y su influencia en la dispersión del agente biológico obteniendo modelos y distintos estudios epidemiológicos que afectan a la sociedad en general. De igual forma Racine et al. (2019) determinó como la operatividad de las temperaturas en los envíos y retornos de las torres influye en el desarrollo de la bacteria. La prevención del riesgo y los modelos de sostenibilidad fueron las premisas analizadas por Macedonio et al. (2020) donde a escala de laboratorio valoró la opción de recolección del caudal evaporado de la torre sin resultados en modelo industrial. Bones (2018) planteó como mejor alternativa el cambio de sustancia activa ante

los problemas microbiológicos, medida correctora muy implantada habitualmente en este tipo de instalaciones.

Los modelos de sostenibilidad en torres han sido estudiados por otros autores con el principal objetivo de la mejora en las propiedades químicas del agua y en la operatividad normal de la torre. Li et al. (2020) optó en sus estudios por modelos de sostenibilidad mediante ciclo cerrado donde la adsorción y la electrocatálisis presentaban excelentes resultados en la reducción del fósforo y en la reducción de la ecotoxicidad de la purga. La principal desventaja de esta solución fue el no valorar la influencia de estas tecnologías con el uso de biocidas no oxidantes. Este fenómeno de degradación de biocidas no oxidantes por otras tecnologías fue el estudiado por Ruiz (2005) investigando la oxidación de isotiazolonas con procesos electroquímicos. Modelos de sostenibilidad y recuperación, pero esta vez centrados en la purga y su viabilidad de recuperación, fueron los realizados por Ahmed et al. (2020). El autor plantea la recuperación de la purga mediante osmosis inversa. El autor es consciente de la influencia de parámetros críticos en la calidad del agua como la DQO, el pH o la conductividad del agua. El proceso queda limitado por el elevado coste del equipo y de los posibles daños que puedan experimentar consecuencia de la variación química de la purga.

En base al estado del arte recogido en la literatura se concluye que existen pocos estudios previos que centren sus investigaciones en el uso de agua regenerada, su compatibilidad y análisis cuantitativo con biocidas no oxidantes así la satisfacción de resultados en materia de higiene industrial en instalaciones reales con un amplio recorrido de tiempo. Para poder disponer de mayor información y validez del uso de biocidas no oxidantes en torres de refrigeración se definirán a continuación algunos de los biocidas más habituales empleados en prevención de *Legionella* no oxidantes. Serán dichas sustancias activas las que se empleen en el presente estudio para la determinación de su compatibilidad con el efluente a recuperar. Tres han sido las sustancias activas más habituales registradas como TP11.

#### **1.4.2.1. Sales de amonio cuaternario**

Un ejemplo de biocida son los derivados del amonio cuaternario, principalmente el cloruro de benceno, el cloruro de bencetonio, el cloruro de metilbencetonio, el cloruro de cetalconio, el cloruro de cetilpiridinio, el cetrimonio, la cetrimida, el cloruro de tetraetilamonio, el cloruro de didecildimetilamonio y el domifeniumbromuro (Olivera et al., 1998). En general, su eficacia se ve reducida por la presencia de materia orgánica o por la existencia de diversos tensioactivos y

detergentes, o incluso por la utilización de agua de alta dureza para la desinfección. La preparación de los halogenuros de amonio cuaternario se basa en la alquilación exhaustiva de las aminas (Wang et al., 2019). En general, son eficaces como alguicidas y bactericidas a pH neutro o ligeramente alcalino, aunque su eficacia contra los hongos es muy baja (Han et al., 2019).

#### **1.4.2.2. Tetrakis-hidroximetil-fosfonio sulfato**

El THPS, tetrakis-hidroximetil-fosfonio sulfato, es otro ejemplo de un ingrediente activo muy utilizado. Es considerado uno de los más costosos en el mercado y aporta excelentes propiedades bactericidas. Entre sus principales ventajas están la baja toxicidad de los productos de descomposición de las sustancias activas y la posibilidad de operar en diferentes intervalos de pH, por lo que tiene una gran funcionalidad en los circuitos de refrigeración donde la variación de este parámetro es muy acentuada. Es soluble en agua y tiene un pH entre 4 y 5 (Urquiaga, 2013). Su poder biocida se debe principalmente a los puentes de disulfuro. El uso de THPS puede dar lugar a la formación de biopelículas en función del tipo de agua en que se utilice (Sáez, 2013; Alcalde et al., 2009).

#### **1.4.2.3. Isotiazolonas**

Otra de las sustancias activas empleadas en los biocidas de prevención de *Legionella* son las isotiazolonas. Entre sus principales características cabe destacar la alta reactividad y el potencial biocida de la 5-cloro-3-isotiazolona, cuya descomposición preferente está relacionada con la formación de un cloruro de tioacilo (Shih-Hsiang et al., 2013). Su poder bactericida permite trabajar en un amplio intervalo de pH (Nicoll et al., 2012). Es importante destacar además que esta sustancia activa no se emplea sólo en el ámbito de la *Legionella*, también tiene aplicaciones como conservante en cosmética, mantenimiento de piscinas y conservación de pinturas (como por ejemplo la metilisotiazolona).

### **1.4.3. Compatibilidad de biocidas con efluentes regenerados**

El rendimiento de los biocidas con agua recuperada ha sido probado por varios autores. El rendimiento del 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamida (DBNPA) fue satisfactorio cuando se utilizó con agua recuperada de la industria petroquímica después del tratamiento con membranas y operando a una concentración constante (Atei et al., 2015). La industria papelera, donde el cierre de los circuitos tiene gran importancia, puede estar expuesta a un mayor riesgo microbiológico, estudiando también en este sector la eficacia de biocidas en cierre de ciclos de agua y regeneración.

La evaluación económica de la regeneración del agua en un proceso es también una cuestión importante a considerar en los estudios de compatibilidad y funcionalidad, como el aumento del coste asociado al posible mayor consumo de biocidas consecuencia de su posible incompatibilidad.

El hipoclorito de sodio y los derivados del cloro son comunes en el tratamiento del agua como productos oxidantes, tanto para regenerar el agua como para mantener un control microbiológico adecuado, sin embargo, no se suele proporcionar una evaluación general de la aplicabilidad y funcionalidad de los efluentes tratados (Atei et al., 2015; Qing et al., 2013).

En la **Tabla 4** se recogen los estudios previos donde se valora el empleo de los efluentes regenerados que se implementan en circuitos de refrigeración, evaluando la eficacia con biocidas, en su mayoría oxidantes. La mayoría de estos estudios se centran en el análisis de plantas piloto durante intervalos de tiempo cortos, que no permiten considerar algunos factores, como el mayor riesgo en los meses más calurosos del año. Se estudian principalmente los biocidas altamente oxidantes, cuya principal ventaja es la mejora de la calidad del agua de suministro y la mitigación del riesgo en el uso final. Cabe señalar que muchos de estos estudios no abordan el análisis de la *Legionella*, aunque sea el principal agente biológico que pone en peligro este tipo de instalaciones. El grado de corrosión también se estudia en muchos casos bajo la influencia de productos químicos antiincrustantes /corrosivos. Es importante por tanto realizar investigaciones de compatibilidad de nuevos efluentes con biocidas no oxidantes.

**Tabla 4.** Compatibilidad de efluentes regenerados con diversos biocidas en procesos de refrigeración (Garrido et al., 2021)

| Fuente                     | Agua de aporte                                       | Cd. media de aporte ( $\mu\text{S/cm}$ ) | Escalado/ tiempo                                                                                                | Tipo de biocida/sustancia activa        | Monitorización de <i>Legionella</i>     | Estudio de efecto de corrosión/<br>Uso de inhibidores calcificación/ corrosión |
|----------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| (Atei et al, 2015)         | Potable                                              | 7,76                                     | Planta piloto/ 45 días                                                                                          | Oxidante/ozono                          |                                         | Sí/<br>ortofosfatos                                                            |
| (Shih-Hsiang et al., 2013) | Tratamiento terciario de vertido doméstico           | 870                                      | Planta piloto/ 30 días                                                                                          | Oxidante/3 derivados de cloro           |                                         |                                                                                |
| (David et al., 2012)       | Tratamiento terciario de ARU                         | 739-1030                                 | Planta piloto/ 60 días                                                                                          | Oxidante/cloro                          | Sí                                      | Sí/<br>Tolitriazol                                                             |
| (Fallah et al., 2020)      | Efluente tratado con membrana en industria petrolera | 2200                                     | 45 días de estudio de adecuación del efluente para alimentar las torres sin estudiar la respuesta de las mismas |                                         |                                         |                                                                                |
| (Nicoll et al., 2012)      | Agua desalada                                        | 40                                       | Planta industrial                                                                                               | Desconocido                             | Sí                                      |                                                                                |
| (Qing et al. 2013)         | Agua regenerada de ARU                               |                                          |                                                                                                                 | 3 derivados del cloro y 2 isotiazolonas | Bacterias heterótrofas y recuento total | Sí/<br>Bacterias del hierro en el agua circulante                              |

Todos los estudios anteriores aportan excelentes resultados de funcionalidad, sin embargo, no aportan una investigación de análisis factorial más completo que considere aspectos tan relevantes como pueden ser las fluctuaciones de la composición (a nivel fisicoquímico y/o microbiológico del agua de aporte, su aplicabilidad en torres industriales reales o que aporten una validación de resultados altamente consolidada en base a la legislación vigente. La conexión entre el proceso de reutilización y la verificación en la fase industriales es otro de los aspectos que requieren mayor detalle, lo que supondrá un paradigma en la economía circular, la higiene industrial y el respeto por el medio ambiente.



## 2.MATERIALES Y MÉTODOLOGÍA

La metodología utilizada incluye estudios a nivel de laboratorio y a escala industrial. En la **Tabla 5** se recogen las fases de la investigación de forma cronológica, como puede apreciarse el plan de trabajo incluye una simultaneidad de determinadas acciones entre la fase de laboratorio y la fase industrial.

**Tabla 5.** Plan de trabajo y metodología en las fases de laboratorio e industrial

| Experimentos a escala laboratorio                                                                                                                   | Implementación a escala industrial                                                                                |                                                                           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| Análisis y caracterización del efluente a recuperar*                                                                                                | Evaluación de espacios en planta, toma de datos constructivos y prevención de riesgos laborales                   |                                                                           |
| Selección de carbones activos: lavados y no lavados al ácido*                                                                                       |                                                                                                                   |                                                                           |
| Ensayos de adsorción: optimización relaciones adsorbente/adsorbato y tiempo de contacto. Determinación de modelos cinéticos de descomposición*      |                                                                                                                   |                                                                           |
| Estudio de adsorción de ácido acético: Obtención de modelos de isothermas de Freundlich*                                                            |                                                                                                                   |                                                                           |
| Caracterización superficial del carbón activo lavado al ácido mediante FTIR*                                                                        |                                                                                                                   |                                                                           |
| Análisis de proceso de coagulación-floculación para evaluar posible pretratamiento del efluente a recuperar*                                        |                                                                                                                   |                                                                           |
| Análisis de compatibilidad de efluente recuperado con biocidas registrados TP11 (isotiazolonas, THPS, sales de amonio cuaternario) *                |                                                                                                                   |                                                                           |
| Determinación del caudal de demanda en torres de refrigeración a partir de datos históricos*                                                        |                                                                                                                   |                                                                           |
| Diseño de ingeniería/redacción de la memoria técnica del proyecto*                                                                                  |                                                                                                                   |                                                                           |
|                                                                                                                                                     | Instalación y puesta en marcha: aporte del efluente recuperado en torres de refrigeración con operatividad anual* | Análisis del índice de azul de metileno carbón activo en fase industrial* |
| Presentación de Patente Española*                                                                                                                   |                                                                                                                   |                                                                           |
|                                                                                                                                                     | Evaluación fisicoquímica y microbiológica según R.D. 865/2003 por empresa de servicio biocida ajena*              |                                                                           |
| Análisis del efluente regenerado en propiedades físico - química y en torres de refrigeración: Obtención de modelos y correlaciones*                |                                                                                                                   |                                                                           |
| Análisis de Tiempos de Inducción a la oxidación para determinación de grado de degradación de materiales poliméricos en la escala industrial (PVC)* |                                                                                                                   |                                                                           |
| Análisis de la ecotoxicidad comparada con torre de régimen de funcionamiento semejante operando con agua de aporte diferente*                       |                                                                                                                   |                                                                           |

-  Artículo I: “Sustainable recovery of wastewater to be reused in cooling towers: towards circular economy approach”
-  Artículo II: “Reclaimed water use in industrial cooling circuits: compatibility with TP11 biocides”
-  Ítems asociados a (\*) son resultados protegidos industrialmente mediante redacción de patente española

## 2.1. MATERIALES Y MÉTODOS

Los métodos empleados incluyen ensayos y técnicas analíticas utilizadas tanto en la instalación industrial como en los ensayos a escala de laboratorio. Se han seleccionado teniendo en cuenta que algunas medidas han sido realizadas por personal ajeno a la investigación (equipo multidisciplinar conformado por distintos perfiles profesionales), lo que hace necesario que los procedimientos de análisis y toma de datos sean lo más sencillos posible, para facilitar una adecuada realización de los mismos e interpretación de los resultados obtenidos. El uso de las mismas técnicas analíticas para las dos escalas ha permitido mantener el mismo error sistemático en el desarrollo de toda la investigación.

### 2.1.1. Materiales

El ácido acético fue suministrado por Sigma Aldrich (Estados Unidos) con más del 99% de pureza. La solución de hidróxido de sodio fue suministrada por Sigma Aldrich (Estados Unidos) al 70% en volumen y con más del 99,5% de pureza. El ftalato ácido potásico fue suministrado por Merck (Alemania) con más del 99,5% de pureza. En el caso del ácido nítrico fue suministrado por Merck (Alemania) al 70% en volumen y con más del 99,5% de pureza.

En el caso de los coagulantes y floculantes (sulfato de aluminio, cloruro de hierro ambos al 40% en volumen e hidróxido de cloruro de polialuminio sulfato al 35% junto con la poliacrilamida al 40% en volumen ambos) fueron suministrados por Fupinax (España).

Para caracterizar el efluente a recuperar se tomaron muestras en la fábrica procedentes del proceso de lavado y desinfección de las botellas de polietileno tereftalato (**Figura 3**). La lavadora utiliza como agua de aporte agua osmotizada cuya unidad opera bajo una conversión del 60%. La conductividad media del permeado es de 120  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Este efluente industrial se trata con ácido peracético comercial que aporta una concentración residual de 196 mg/L aproximadamente de peróxido de hidrógeno. Esta concentración es posible que no se mantenga de forma lineal en el tiempo, principalmente por las desviaciones en el mantenimiento de las bombas dosificadoras o variaciones puntuales realizadas por el personal de mantenimiento.



**Figura 3.** Apariencia de las muestras reales industriales

Para los ensayos con los carbones activos se han seleccionado carbones comerciales que permitan accesibilidad de compra en cantidades industriales (toneladas) para la fase industrial. La selección de los carbones ha venido determinada por el tratamiento final que se les aplica para el cambio en sus propiedades (con y sin tratamiento lavado al ácido). Las propiedades de cada uno de los carbones son las mostradas en la **Tabla 6**, las cuales se han obtenido a partir de las fichas técnicas facilitadas por el proveedor.

**Tabla 6.** Propiedades de los carbones comerciales empleados en la investigación

|                             | Carbón lavado al ácido (Carbón 1) | Carbón no lavado al ácido (Carbón 2) | Unidades          |
|-----------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|-------------------|
| Índice de yodo              | 1055                              | 1060                                 | mg/g              |
| Granulometría               | 12*40                             | 12*45                                | US. std. Sieve    |
| Humedad al ensacar          | 5                                 | 6                                    | %                 |
| pH                          | 5,0                               | 8,1-10,2                             | -                 |
| Densidad aparente           | 440                               | 450                                  | kg/m <sup>3</sup> |
| Superficie BET              | 1100                              | 1200                                 | m <sup>2</sup> /g |
| Índice Azul de Metileno     | 230                               | 340                                  | g/kg              |
| Diámetro medio de partícula | 0,95                              | 0,98                                 | mm                |

Los biocidas para los ensayos de compatibilidad con el efluente regenerado son suministrados por Fupinax (España). La **Tabla 7** muestra las especificaciones de los biocidas estudiados cuyas propiedades fisicoquímicas han sido extraídas de sus correspondientes fichas de seguridad.

**Tabla 7.** Propiedades de las sustancias biocidas comerciales empleadas en la investigación

|                                            | Sal de amonio<br>cuaternario | Tetraquis hidroximetil<br>fosfonio sulfato (THPS) | Isotiazolona |
|--------------------------------------------|------------------------------|---------------------------------------------------|--------------|
| pH                                         | 7,00-8,00                    | 4,00-5,00                                         | 7,00-8,50    |
| Dosis recomendada (mg/L)                   | 100                          | 50                                                | 500          |
| Peso específico (20°C) (N/m <sup>3</sup> ) | 0,98                         | 0,99                                              | 0,95         |
| Solubilidad en agua                        | Ilimitada                    | Ilimitada                                         | Ilimitada    |

Para la fase industrial se empleó un PVC para todas las líneas del agua. El material y los datos técnicos fueron suministrados por el fabricante Baeza (España) y extraídos de las fichas técnicas del producto (**Tabla 8**).

**Tabla 8.** Propiedades del PVC comercial empleado en la instalación industrial

| Propiedad                             | Valor       |
|---------------------------------------|-------------|
| Diámetro nominal (cm)                 | 15          |
| Diámetro externo (cm)                 | 16          |
| Presión nominal (Kg/cm <sup>2</sup> ) | 4           |
| Espesor (mm)                          | 3,2         |
| Color                                 | Gris RAL701 |
| Peso específico (g/cm <sup>3</sup> )  | 1,40        |

### 2.1.2. Métodos analíticos

El pH, la conductividad eléctrica y la temperatura se midieron utilizando un equipo HANNA HI98130 (España). La turbidez fue analizada con un fotómetro HANNA HI93703 C (España) siguiendo el método ISO 7027. En el caso del peróxido de hidrógeno, se analiza con el kit HANNA HI3844 (España) mediante valoración química con yodo. El análisis del carbono orgánico total se realizó con un analizador TOC QbD1200 de Hach (España). La demanda química de oxígeno se

midió con un fotómetro HI83399-02 de HANNA (España) utilizando el método del dicromato (método estándar 5520C). El ácido acético se midió por valoración volumétrica con solución de hidróxido de sodio 1,235 M, previamente normalizada con ftalato ácido potásico utilizando el indicador de fenolftaleína (Lavado et al., 2010). La concentración de hierro libre en las torres se midió utilizando la adaptación del método de fenantrolina EPA 315B empleando un analizador HANNA HI721 (España). La concentración de cloro libre fue analizada empleando un equipo HANNA HI8399-02 (España) utilizando una adaptación del método DPD 350.5 de la EPA.

El carbón activo lavado al ácido se caracterizó mediante FTIR mediante un espectrómetro Nicolet Magna 750 FT-IR con resolución de  $0,5\text{ cm}^{-1}$  que le permite trabajar en el infrarrojo cercano, medio y lejano (**Figura 4**).



**Figura 4.** Nicolet Magna 750 FTIR del CAI de C.C. Geológicas UCM

Para la determinación de la capacidad catalítica del carbón activo en la fase industrial se seleccionó la medida del índice azul de metileno por su sencillez y por la información que proporciona. El método empleado ha sido el de Rojas et al. (2016). Su sencillez y bajo coste ha promovido el uso de dicha técnica (**Figura 5**).

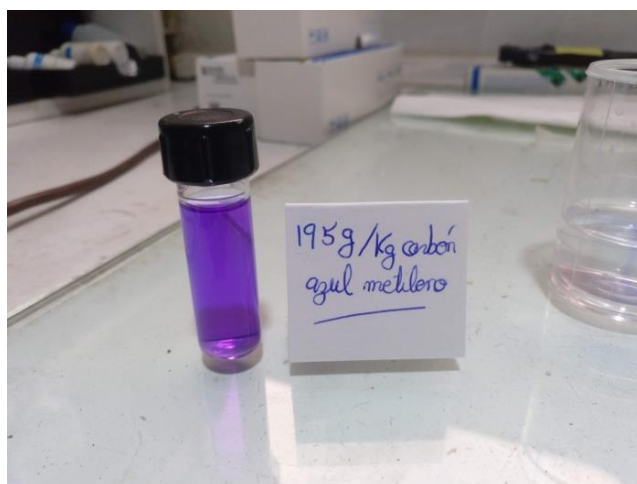


**Figura 5.** Medida de la absorbancia en el azul de metileno

El análisis de la concentración residual de la sustancia activa de cada biocida (isotiazolonas, sales de amonio cuaternario y tetrakis hidroximetil fosfonio sulfato (THPS)) se ha realizado siguiendo el procedimiento específico indicado por el fabricante según su kit propio de medición.

Los tiempos de inducción a la oxidación (TIO) fueron determinados en las tuberías de PVC del proceso industrial para valorar la respuesta y compatibilidad del material con el efluente. El método empleado sigue la Norma UNE-EN ISO 11357-6:2013 empleando un calorímetro de barrido diferencial DSC PT 1000 de Linesis (Alemania). El empleo de cuantificación del TIO permite determinar el tiempo necesario para que un material se oxide bajo un ambiente con oxígeno, a una temperatura específica y en contacto con diferentes aditivos, incluyendo antioxidantes y estabilizadores entre otros. El TIO fue medido para el material de PVC seleccionado para el proceso industrial.

La toxicidad de la purga de las torres de refrigeración que emplean el efluente regenerado se ha analizado mediante la inhibición de la bioluminiscencia de *Vibrio Fischeri*. El método empleado ha sido siguiendo la Norma UNE-EN-ISO 11348-2:2009. Se llevaron a cabo análisis microbiológico, requeridos según R.D. 865/2003 *Legionella spp*. Estas medidas se llevaron a cabo de acuerdo a la Norma UNE-EN ISO 11731:2017 de recuento de *Legionella* y a la Norma ISO 6222:2019 de calidad del agua para los microorganismos aerobios (enumeración de microorganismos cultivables). Para cada análisis se ha realizado una réplica por parámetro con la periodicidad trimestral y mensual respectivamente siguiendo el programa de mantenimiento y las indicaciones establecidas en el R.D. 865/2003 en materia de prevención de *Legionella*.

## **2.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

### **2.2.1. Descomposición catalítica del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con carbón activo**

Para poder determinar la viabilidad y el avance de la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno se han realizado pruebas con carbones comerciales. Se evaluó el efecto de distintas relaciones adsorbente/adsorbato (en adelante carbón activo (adsorbente) y peróxido de hidrógeno (adsorbato)). Las relaciones seleccionadas en la fase preliminar han sido 0,25, 0,50 y 0,75. Para ello, se utilizaron 11, 22 y 33 g (correspondientes a las relaciones adsorbente/adsorbato seleccionadas) de los carbones activos seleccionados (con y sin tratamiento ácido) en calidad de adsorbentes y se añadieron a 100 ml de muestra del agua a regenerar (considerando el peróxido de hidrógeno el adsorbato en concentración 196 mg/L en el efluente a regenerar). El proceso se realizó en matraces Erlenmeyer, aplicando agitación magnética a 120 rpm. Durante los experimentos, se tomaron alícuotas a intervalos de 5 minutos para llevar a cabo análisis de concentración de peróxido de hidrógeno, demanda química de oxígeno (DQO), pH y carbono orgánico total (COT). Las réplicas de los ensayos fueron tres.

En las condiciones de operación anteriormente descritas se llevaron a cabo ensayos para determinar los modelos cinéticos de descomposición catalítica en fase heterogénea del peróxido de hidrógeno, con la diferencia de que en estos ensayos se tomaron alícuotas a intervalos de 1 min, realizando únicamente el análisis de la concentración de peróxido de hidrógeno. Así mismo, para determinar la influencia del pH en el proceso de descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno, se llevaron a cabo ensayos a diferentes valores de pH, entre 3,2 y 8,12. Los procesos de acidificación y basificación se realizaron con ácido nítrico diluido al 3% e hidróxido de sodio diluido al 5%, respectivamente.

### **2.2.2. Pretratamiento fisicoquímico del efluente**

El pretratamiento fisicoquímico realizado consistió en un proceso de coagulación/floculación en el que se evaluaron distintos coagulantes/floculantes, seleccionados por su disponibilidad y su uso en la depuradora de la fábrica, lo que supone una optimización de los procesos de compra, la gestión y del tratamiento de residuos. Además, los coagulantes y floculantes seleccionados son los más habituales en el mercado para los tratamientos de agua. Los coagulantes empleados fueron sulfato de aluminio y cloruro de hierro y los floculantes, hidróxido de cloruro de polialuminio sulfato y poliacrilamida, todos ellos suministrados por Fupinax (España). Los ensayos de

coagulación/floculación se llevaron a cabo mediante un ajuste de pH a 7,5 para posteriormente adicionar el coagulante (500 mg/L), agitando intensamente durante 30 s y posteriormente dosificar el floculante (entre 30 y 60 mg/L) que se mantiene durante 15 min. agitado a 300 rpm. Tras ese tiempo, se detiene la agitación y se deja sedimentar durante 5 min. para conseguir la separación de la fase sedimentada y la clarificada. A continuación, se analizó el agua clarificada para la determinación de sus propiedades y determinar el rendimiento del proceso. Las réplicas de los ensayos fueron tres para los procesos de coagulación/floculación.

### **2.2.3. Determinación de la adsorción de ácido acético**

Los experimentos se han realizado a varias temperaturas (15-35 °C, seleccionadas por analogía con las temperaturas a las que funciona la instalación industrial) y se han determinado los modelos de isotermas de adsorción con el modelo que mejor ajuste matemático aportaba. Las pruebas de adsorción se llevaron a cabo con una concentración inicial de ácido acético (Sigma Aldrich, Estados Unidos, con riqueza superior al 99%) de entre 0,0057 y 0,013 M durante 10 min. El ácido acético no adsorbido se midió mediante volumetría con hidróxido de sodio 1,235 M (Sigma Aldrich, Estados Unidos, al 70% en volumen con más del 99,5% de pureza), previa normalización con ftalato ácido de potasio suministrados por Merck (Alemania, con más del 99,5% de pureza) y empleando en la volumetría fenolftaleína como indicador valorante. Para todos los experimentos se han realizado 3 réplicas.

### **2.2.4. Ensayos de compatibilidad de los biocidas con el efluente regenerado**

Los ensayos se realizaron con 1 L de muestra del efluente regenerado en la planta industrial, al que se dosifica el biocida correspondiente a la concentración recomendada por el fabricante (500 mg/L para el biocida con isotiazolona, 50 mg/L para el THPS y 100 mg/L para las sales de amonio cuaternario). Estos valores son los recomendados como valores de concentración residual medios en los circuitos de refrigeración y se tomaron como valores de referencia para los ensayos de compatibilidad. Los ensayos se llevaron a cabo durante 5 h con agitación magnética suave (100 rpm), tomando alícuotas cada 30 min. para analizar la cantidad de biocida residual en el agua. Se considera que mantener la concentración residual a la dosis recomendada durante 5 horas es suficiente para asegurar la compatibilidad con el efluente. La selección del intervalo de tiempo para el análisis de la concentración residual con el efluente regenerado de 5 horas se justifica por la experiencia previa de los sistemas industriales y las programaciones de las bombas de dosificación de los mismos (normalmente en los procesos de dosificación industriales

programados mediante reloj analógico la dosificación por impulsos se suele realizar en ese intervalo hasta alcanzar la dosis que se persigue para cada sustancia activa). El criterio de intervalo de tiempo seleccionado (30 minutos entre muestras consecutivas) se puede considerar incluso sobredeterminado considerando que la medición real en la torre de refrigeración es de una medida diaria según R.D. 865/2003. Las réplicas de los ensayos fueron tres para la cuantificación de cada una de las sustancias activas anteriores.

#### **2.2.5. Procedimiento para la determinación de las propiedades fisicoquímicas y microbiológicas del agua en los circuitos industriales de refrigeración**

Para la determinación de las propiedades fisicoquímicas y microbiológicas del agua en el interior de los circuitos de refrigeración (pH, conductividad eléctrica, hierro, peróxido de hidrógeno, biocida isotiazolonas y cloro libre) y las correspondientes a las especificadas según R.D. 865/2003 se han empleado envases estériles de 1 L, según normativa. En el caso del análisis de microbiología (*Legionella spp.* y microorganismos aerobios a 22 y 36 °C), que son los agentes biológicos a medir según la legislación, se emplearon envases de 1 L para cada una de las medidas, impregnados con tiosulfato de sodio como neutralizante para inhibir la acción del biocida y así mantener los microorganismos viables lo menos alterados posible durante su envío a laboratorio. El personal encargado de la toma de muestras está formado según los requisitos del R.D. 865/2003 con su correspondiente carnet profesional habilitante, tal y como se indica en el correspondiente artículo 13 del Real Decreto. Para el análisis de la ecotoxicidad se han empleado envases estériles de 1 L tomadas de la purga manual de cada una de las torres de refrigeración objeto de estudio. Todos los procesos de transporte de las muestras a los laboratorios acreditados se han realizado mediante agencia de transporte urgente en nevera isoterma. Los parámetros pH, conductividad eléctrica, hierro, peróxido de hidrógeno, biocida, isotiazolonas y cloro libre se analizaron mediante 3 réplicas para las muestras tomadas a lo largo de 70 días naturales. En el caso de los fisicoquímicos oficiales según R.D.865/2003, la microbiología y la ecotoxicidad de la purga de la torre una réplica por parámetro definido.



# 3.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Todos los resultados y procedimientos presentados en este apartado son un resumen sintetizado de los artículos I y II (*“Sustainable recovery of wastewater to be reused in cooling towers: towards circular economy approach”* y *“Reclaimed water use in industrial cooling circuits: compatibility with TP11 biocides”*) publicados en Journal of Water Process Engineering. De igual forma la memoria descriptiva técnica del proceso de recuperación, los procedimientos, resultados y los diagramas de flujo se encuentran protegidos bajo la patente española titulada *“Procedimiento para la regeneración de agua procedente de lavado y desinfección de envases alimentarios para reutilización en circuitos de refrigeración evaporativos y equipo para llevar a cabo dicho procedimiento”* con número de solicitud P202030446 (ver anexos).

### 3.1. CARACTERIZACIÓN DEL EFLUENTE A REGENERAR

El efluente a recuperar objeto de estudio procede del lavado y desinfección de botellas de polietileno tereftalato (PET), cuyo origen es agua osmotizada producida a partir agua de aporte de la red municipal de la zona (conductividad eléctrica media de 800  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). La conversión de trabajo del equipo de ósmosis inversa es aproximadamente del 60%, obteniéndose un permeado con una conductividad media de 120  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Antes de proceder a realizar la desinfección en la lavadora se procede a la dosificación del biocida, ácido peracético. Este se dosifica para alcanzar una concentración residual de peróxido de hidrógeno promedio de 196 mg/L. En la **Figura 6** se observa la apariencia de las muestras tomadas a la salida de la lavadora de envases cuya recuperación se pretende en la presente investigación. Dado el origen del efluente a regenerar no se contempla la posibilidad de existencia y/o generación de productos tales como los definidos en las reacciones 1-4 de la presente tesis.



**Figura 6.** Muestras del efluente objeto de recuperación procedente de las lavadoras de envases PET

Se considera una concentración residual de peróxido de hidrógeno de 196 mg/L como valor habitual, considerando que puede verse incrementado o disminuido de forma puntual. Las posibles desviaciones de concentración residual de peróxido de hidrógeno pueden ser causadas por varios factores complejos de controlar: averías en las bombas dosificadoras, procedimientos de personal de mantenimiento, influencia de los turnos de trabajo, posibles cambios en el ácido peracético comercial por lote diferente o cambio de proveedor. Bajo este escenario se puede considerar que:

- Valores superiores a 196 mg/L podrán aportar trazas de peróxido de hidrógeno tras el tratamiento de descomposición con carbón activo, concentración residual que no se considerarán excesivamente preocupante por la existencia de materia orgánica “accesible a ser oxidada” durante el breve intervalo de tiempo en el interior del circuito de refrigeración. En caso de detectar en las torres de refrigeración industriales concentraciones elevadas por largos periodos de tiempo por la causa anterior se procedería al aporte de agua de refresco por otra vía para la dilución del peróxido y reducir así el grado de afectación al circuito de refrigeración. Para el control de este aspecto se justifica el análisis del peróxido de hidrógeno con periodicidad diaria durante setenta días naturales, tanto a la salida del proceso de recuperación como en el interior de la torre.
- Valores inferiores a 196 mg/L no implicarán problema alguno por encontrarse por debajo del valor de diseño de ingeniería establecido en la patente y durante todas las fases de la investigación que asegura la plena eliminación del peróxido de hidrógeno.

En el momento de selección de los parámetros fisicoquímicos a analizar se han determinado considerando el origen del efluente (agua osmotizada con un mínimo contenido salino y un biocida en base orgánica) así como los parámetros más representativos para el uso final en las torres de refrigeración, y que, además, muchos de ellos están regulados por R.D. 865/2003.

En planta existen una serie de lavadoras cuyas aguas de lavado convergen a un depósito común, en el que se acumula el efluente y cuyas características son la base de diseño del proceso de recuperación propuesto (**Figura 7**). El régimen de funcionamiento de la lavadora permite desinfectar hasta 25.000 botellas/ hora, independientemente del volumen del envase. Teniendo en cuenta que lo habitual es el lavado de botellas de 1 L, las especificaciones técnicas del fabricante de la lavadora recomiendan un consumo de agua de 0,2 L/botella. La recolección del efluente en el proceso de recuperación propuesto se realizará mediante un colector común al tanque de cabecera de la línea de recuperación. La concentración residual de biocida en el agua tras el proceso de lavado hace poco probable la presencia de contaminación microbiológica en el efluente a regenerar. Las características fisicoquímicas del efluente tras el proceso de lavado son las mostradas en la **Tabla 9**.

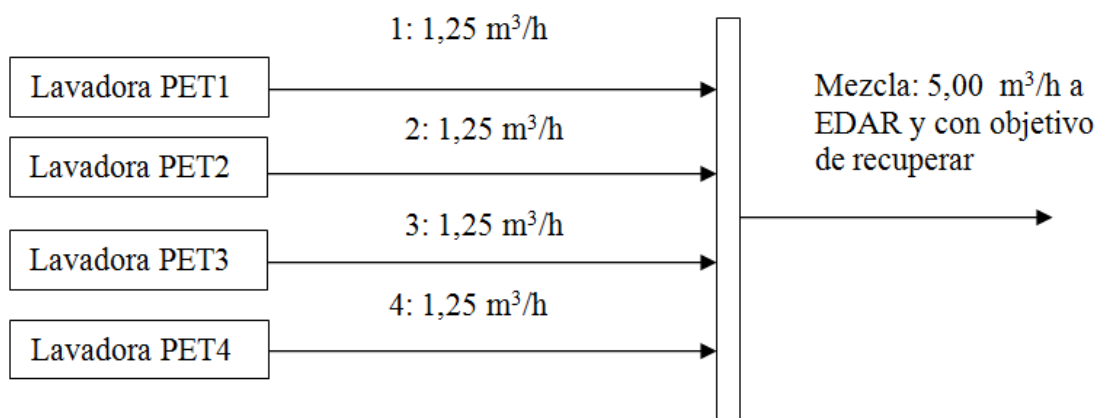


**Figura 7.** Esquema de la etapa de lavado previa a la instalación de recuperación del efluente

**Tabla 9.** Parámetros de caracterización fisicoquímicos del efluente a recuperar en el tanque de mezcla

| Parámetro                            | Tanque de mezcla |
|--------------------------------------|------------------|
| pH                                   | 3,8±0,2          |
| Conductividad eléctrica (μS/cm)      | 108±10           |
| Turbidez (NTU)                       | 40±2             |
| DQO (mg/L)                           | 444±35           |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L) | 196±15           |
| COT (mg/L)                           | 790±42           |

Los resultados de la **Tabla 9** muestran un efluente con un pH de cierta acidez, consecuencia de la presencia de ácido acético y peracético en el mismo. Debido a que el agua empleada en el lavado es de alta calidad, el efluente generado no presenta niveles de contaminación elevados, con una conductividad eléctrica baja, una turbidez moderada consecuencia de las partículas arrastradas en el proceso de lavado (ensuciamiento) y una concentración residual de peróxido de hidrógeno de 196 mg/L. Considerando que las botellas sometidas al proceso de lavado no poseen materia orgánica representativa, son destacables los elevados valores de DQO y COT. Se plantea que el origen de dichos valores sea la presencia de ácido acético y peracético procedentes del equilibrio de disociación. Para verificar esta hipótesis se procedió a analizar los pares de valores COT y DQO en muestras aleatorias en el tanque de mezcla (**Figura 7**).

La **Figura 8** muestra la correlación lineal obtenida entre el COT y la DQO para muestras aleatorias en el tanque de mezcla con distintas concentraciones de ácido peracético residual. Este aspecto confirma que la concentración de DQO (**Figura 3**) es el resultado del equilibrio químico entre el ácido peracético, el ácido acético y el peróxido de hidrógeno.

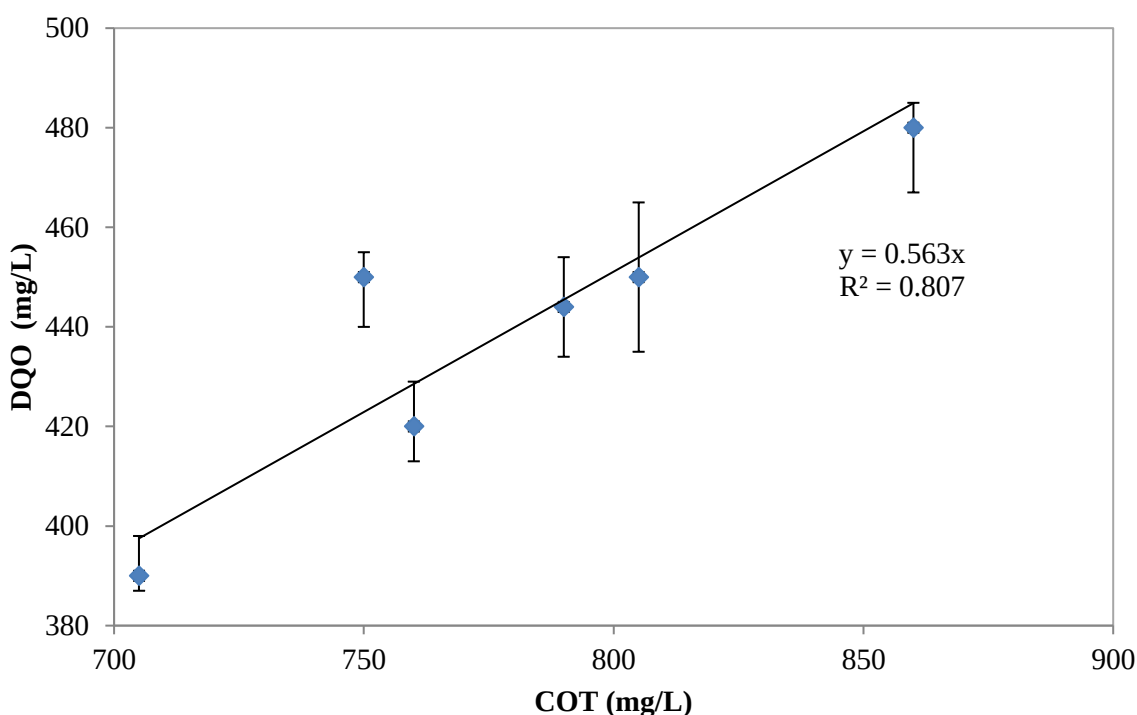


**Figura 8.** Correlación de DQO vs. COT para muestras aleatorias del efluente a recuperar

Se concluye por tanto que no existe otra contaminación orgánica en el proceso de lavado y desinfección aportada por la propia naturaleza del proceso de lavado y en el caso de producirse y existir es mínima. Este aspecto era de suma importancia definirlo dado que el aporte de materia orgánica externa en concentraciones importantes podría dañar gravemente las etapas posteriores, como por ejemplo daños en el lecho catalítico de carbón activo, así como problemas en la microbiología de los análisis de mantenimiento mensuales en los circuitos de refrigeración finales en materia de prevención de *Legionella*. El agua de aporte (de forma general haciendo referencia a los circuitos de refrigeración según R.D. 865/2003 bien sea de red municipal, pozo o cualquier otro tipo de emisario) es considerada un punto crítico en la evaluación de riesgos de las torres de refrigeración, de ahí la necesidad exhaustiva de determinación de estas dos variables y la valoración de los parámetros analizados, así como sus posibles interacciones. La autoridad competente sanitaria hace especial énfasis en el control y regulación del agua de aporte en los

circuitos de refrigeración. El uso de un agua de aporte de llenado a cualquier instalación regulada por R.D. 865/2003 con materia orgánica u otra desviación analítica relevante, cuyo origen no fuera conocido o una apariencia visual no adecuada (**Figura 3**) se traduciría de forma inminente en la retirada del efluente como aporte y la posterior sanción económica por parte del organismo de control.

Analizando los valores anteriormente comentados, además de una linealidad entre ambas variables, se observa un importante incremento del COT respecto a los valores analíticos teóricos calculados (100 mg/L de ácido peracético aportarían 32 mg/L de COT y 63 mg/L de DQO, de la misma manera 100 mg/L de ácido acético aportarían 40 mg/L de COT y 107 mg/L de DQO, en el caso del peróxido de hidrógeno sólo aportaría DQO). Esto puede ser debido a un aporte de carbono no considerado hasta el momento como pueden ser las trazas de lubricante del proceso de soplado y formado del envase, que se lleva a cabo en la propia fábrica. De la misma manera, este lubricante no sólo puede provenir del efecto de soplado en sí, sino también de la lubricación de las correas dentadas, los cojinetes y las posibles fugas de la propia sopladora y/o lavadora de envases.

Otra posible fuente de dicho carbono orgánico pueden ser los residuos de polímeros o pequeñas partículas de materias primas del proceso de producción, como el PET, el etilenglicol y/o el ácido tereftálico. Hay que considerar que el PET se encuentra cristalizado en forma de resina cuando se recepciona como materia prima (granulado) para después ser sometido al proceso de soplado, lo que provoca que posibles virutas o restos sean arrastrados al proceso final de lavado y desinfección. El origen del lote de esta resina también puede verse afectado dependiendo del proveedor con el que se trabaje (granulometría, grado de pureza...).

También hay que tener en cuenta que, aparte de las posibles causas mencionadas anteriormente, es posible que existan restos de otros productos utilizados en el mantenimiento preventivo/correctivo de la lavadora, destacando entre ellos los detergentes y limpiadores para CIP (“clean in place”), desinfectantes, detergentes de alta espuma, aditivos para el lavado de envases, etc. Por secreto profesional de empleo de otros productos no ha sido posible determinar exactamente la causa de esta desviación en la relación DQO-COT.

### **3.2. CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVO LAVADO AL ÁCIDO**

El carbón activo lavado al ácido (**Figura 9**) se caracterizó mediante FTIR para identificar los grupos funcionales y la composición de los centros activos.



**Figura 9.** Carbón comercial lavado al ácido objeto de estudio para espectro FTIR

Acorde al espectro obtenido en el intervalo de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , existen dos bandas características (**Figura 10**):

- La máxima señal se obtiene a un número de onda de 3450  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a grupos hidroxilos principalmente de grupos fenólicos, así como a grupos N-H (pirroles) (Jauto et al., 2019). No se descarta que el grupo OH pueda también provenir de grupos de ácido carboxílico.
- Otro pico característico se obtiene aproximadamente en el número de onda 1130  $\text{cm}^{-1}$ , indicativo de enlace C-P en los materiales carbonosos activados con ácido fosfórico (Parra et al., 2002; Lavado et al., 2010), como es el caso del carbón activo analizado.

Los valores de absorbancia observados en el espectro son bajos. Esto se debe principalmente a la existencia de enlaces covalentes cuyo momento dipolar total es cero, lo que dificulta la interpretación de los resultados. El espectro ha sido determinado por personal responsable del Centro de Apoyo a la Investigación (CAI) de la Universidad Complutense de Madrid, que bajo su experiencia ha adaptado los tratamientos para la obtención de la máxima resolución posible.

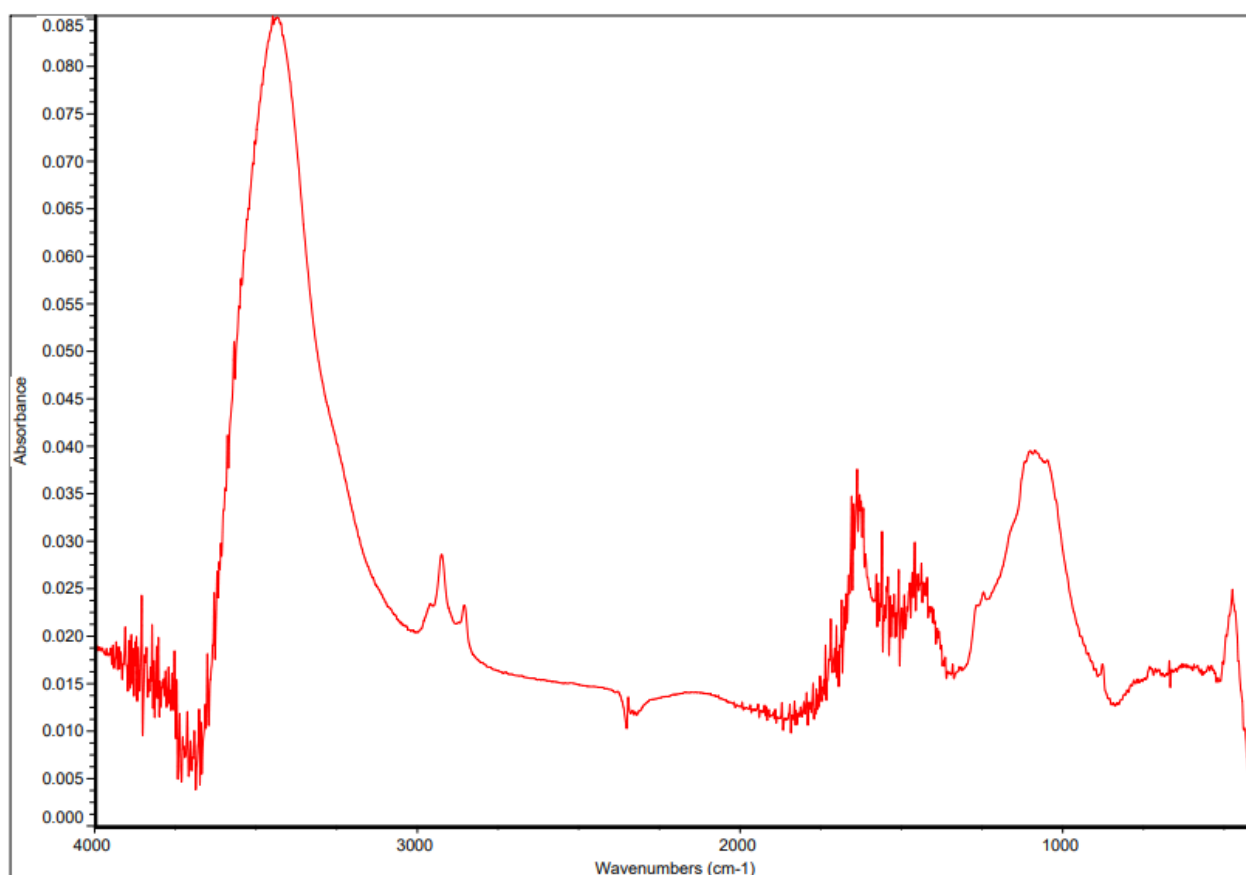


**Figura 10.** Espectro IR Transformada de Fourier para el carbón activo lavado al ácido

### 3.3. ESTUDIO DE COAGULACIÓN/ FLOCULACIÓN COMO PRETRATAMIENTO ALTERNATIVO

Las propiedades fisicoquímicas del efluente a tratar (**Tabla 9**) son adecuadas para proceder al tratamiento con el carbón activo. Sin embargo, se podría realizar una mejora en la calidad, enfocada principalmente a la reducción de la turbidez, ya que el efluente regenerado debe cumplir con el límite máximo permitido del parámetro turbidez en el circuito de refrigeración, que es de 15,0 NTU. Esta mejora en la calidad se traduciría, además, en una mejora del rendimiento de descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno con el carbón activo, contribuyendo al aumento de la vida útil del mismo.

En la **Tabla 10** se muestran los resultados obtenidos en la mejora de la turbidez (% de reducción de turbidez) para las combinaciones de coagulante y floculante consideradas. Para los dos primeros ensayos donde se emplean dos dosis diferentes de poliacrilamida como floculante con cloruro de hierro (III) como coagulante, se observa que no existe mejora en la reducción de la turbidez respecto a la del agua sin pretratamiento, por lo que se descarta esta combinación. Sin

embargo, el uso de cloruro de hierro (III) como coagulante con hidróxido de cloruro de polialuminio sulfato como floculante dio como resultado una reducción del 50% de la turbidez. La utilización de diferentes dosis de este mismo floculante, hidróxido de cloruro de polialuminio sulfato, combinado con sulfato de aluminio como coagulante proporcionó reducciones de la turbidez entre el 50 y el 70%. La dosis de floculante que dio lugar al menor valor de turbidez se encontró en 40 mg/L.

**Tabla 10.** Comparativa de los reactivos y dosis en el proceso de coagulación/floculación

| Coagulante              | Dosis de coagulante (mg/L) | Floculante                                   | Dosis de floculante (mg/L) | Turbidez (NTU) | Reducción de turbidez |
|-------------------------|----------------------------|----------------------------------------------|----------------------------|----------------|-----------------------|
| Cloruro de hierro (III) | 500                        | Poliacrilamida                               | 30                         | 40             | 0 %                   |
| Cloruro de hierro (III) | 500                        | Poliacrilamida                               | 40                         | 40             | 0 %                   |
| Cloruro de hierro (III) | 500                        | Hidróxido de cloruro de polialuminio sulfato | 30                         | 20             | 50 %                  |
| Sulfato de aluminio     | 500                        | Hidróxido de cloruro de polialuminio sulfato | 40                         | 12             | 70 %                  |
| Sulfato de aluminio     | 500                        | Hidróxido de cloruro de polialuminio sulfato | 50                         | 14             | 65 %                  |
| Sulfato de aluminio     | 500                        | Hidróxido de cloruro de polialuminio sulfato | 60                         | 20             | 50 %                  |

El mejor rendimiento del sulfato de aluminio puede estar relacionado con la menor solubilidad de la mayoría de las sales de sulfatos que se pueden formar y sedimentar durante el proceso, en comparación con las sales formadas con el cloruro. En la bibliografía se encuentran diferentes resultados cuando se comparan estos dos coagulantes. Por ejemplo, Cogollo et al. (2011) consiguió mejores resultados en el proceso fisicoquímico empleando cloruros, en vez de sulfatos, como coagulante, resultados opuestos a los obtenidos en la presente investigación. Sin embargo, Barlares (2018) observó mejores resultados para el sulfato de aluminio (reducción del 100% de la turbidez) frente al cloruro de hierro tratando aguas para consumo humano a pH relativamente ácidos. Dicho pH del agua reduce la eficacia del cloruro de hierro (III) como coagulante.

En las condiciones estudiadas, el tratamiento seleccionado de coagulación/floculación para el

efluente es la combinación de 500 mg/L de sulfato de aluminio seguido de 40 mg/L de hidróxido de cloruro de polialuminio sulfato a un pH estabilizado a 7,5. Durante el proceso de sedimentación en las condiciones óptimas se observó, después de unos pocos minutos, cómo parte de los flóculos formados ascienden a la superficie. Por lo tanto, se recomendaría un proceso de flotación por aire disuelto (DAF) después del tratamiento de coagulación/floculación.

### **3.4. DESCOMPOSICIÓN CATALÍTICA DEL PERÓXIDO DE HIDRÓGENO CON CARBÓN ACTIVO**

En el presente apartado se presentan los resultados obtenidos a escala de laboratorio en el tratamiento con el carbón activo, lo que incluye los tiempos de contacto entre las fases adsorbente/adsorbato, la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno en función del tiempo, así como la obtención de los correspondientes modelos cinéticos de descomposición. También se determina el efecto del pretratamiento de coagulación-floculación en el rendimiento del proceso catalítico heterogéneo con el carbón activo.

#### **3.4.1. Efecto de diferentes ratios adsorbente/adsorbato**

Se probaron tres relaciones adsorbente/adsorbato para seleccionar la proporción óptima entre estos. Este estudio se ha realizado con los dos carbones activos seleccionados: el carbón activo lavado al ácido y el carbón activo no lavado al ácido. En la **Figura 11** se muestra uno de los ensayos de adsorción donde la efervescencia generada procede de la generación del oxígeno molecular como producto de descomposición del peróxido de hidrógeno.



**Figura 11.** Ensayos de determinación de relaciones adsorbente/adsorbato

Se alcanzó una eliminación completa del peróxido de hidrógeno tras 15 minutos de tiempo de contacto, independientemente de las relaciones adsorbente/adsorbato para el carbón activo lavado al ácido (**Figura 12**). Sin embargo, en tiempos más cortos, la eliminación de  $H_2O_2$  fue mayor cuando la relación adsorbente/adsorbato también lo fue.

En el caso del carbón activo no lavado con ácido, la descomposición completa del peróxido de hidrógeno no se logró después de 15 minutos de tiempo de contacto (**Figura 12**). Esta gran diferencia de eficiencia entre los dos carbones activos podría estar relacionada con la acidez del efluente a tratar ( $pH = 3,8$ ), debida principalmente al ácido acético residual, ya que la superficie del carbono no lavado al ácido es básica ( $pH = 8,1-10,2$ , **Tabla 6**). Esto supondría la reacción entre los grupos ácidos y básicos en los centros activos de este tipo de carbón, dándose esta reacción de neutralización preferentemente y limitando la etapa de descomposición del peróxido de hidrógeno, lo que se traduce en una mínima descomposición de dicha molécula.

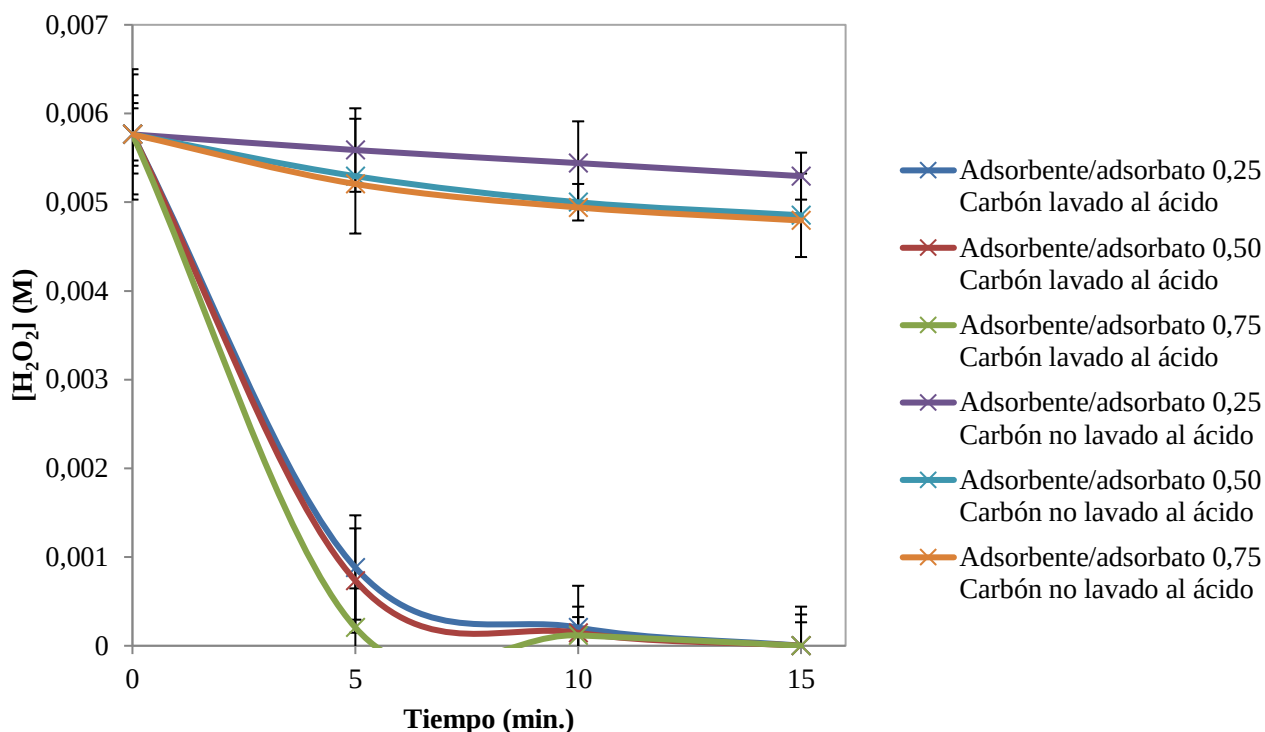


**Figura 12.** Descomposición catalítica del  $H_2O_2$  con carbón activo con/sin tratamiento de lavado ácido para el efluente sin pretratamiento

Se concluye que es posible alcanzar una descomposición total del peróxido de hidrógeno con el carbón activo lavado al ácido. Sin embargo, la eficacia del carbón activo no lavado al ácido es baja, quedando éste descartado en los siguientes estudios realizados.

### 3.4.2. Determinación de los modelos cinéticos de descomposición

Los modelos cinéticos de descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno se determinaron para el carbón activo lavado al ácido empleado industrialmente y con el efluente objeto de estudio. En este caso, se han comparado las relaciones adsorbente/adsorbato más altas (0,50 y 0,75), tomando muestras a intervalos de un minuto para medir la concentración de peróxido de hidrógeno residual. La selección de estas relaciones está condicionada por las ventajas operativas a escala industrial (menor fluidización del lecho de carbón catalítico, mayor contenido de centros activos y una mayor vida útil, lo que evitará paradas posteriores por mantenimiento del lecho desactivado perdiendo el régimen estacionario en continuo, perseguido en el diseño). Los modelos cinéticos se han determinado para el efluente a regenerar con y sin pretratamiento fisicoquímico (**Figura 13**).

Las mayores diferencias en la cantidad de peróxido de hidrógeno descompuesto se observaron

entre el efluente pretratado con el fisicoquímico y el efluente sin pretratamiento. Este comportamiento podría estar relacionado con el pH inicial del efluente origen, dado que en el efluente sin pretratar, y debido a la presencia de ácido peracético, peróxido de hidrógeno y ácido acético, tiene un pH de 3,8, mientras que en el efluente pretratado se modificó el pH hasta alcanzar un valor de 7,5, que era el adecuado para el proceso de coagulación/floculación. Dicha modificación del pH, realizada añadiendo hidróxido de sodio durante el pretratamiento, afecta al rendimiento del carbón activo lavado al ácido, debido a la neutralización de los centros ácidos (Cortés et al., 2008), lo que implica que la cinética de la neutralización es lo suficientemente rápida como para afectar a la cinética de la descomposición del peróxido de hidrógeno, resultando en un proceso de descomposición menos eficaz. Este aspecto hace que el sistema de reacción se aproxime al comportamiento semejante al del carbón activo no lavado al ácido, anteriormente comentado.

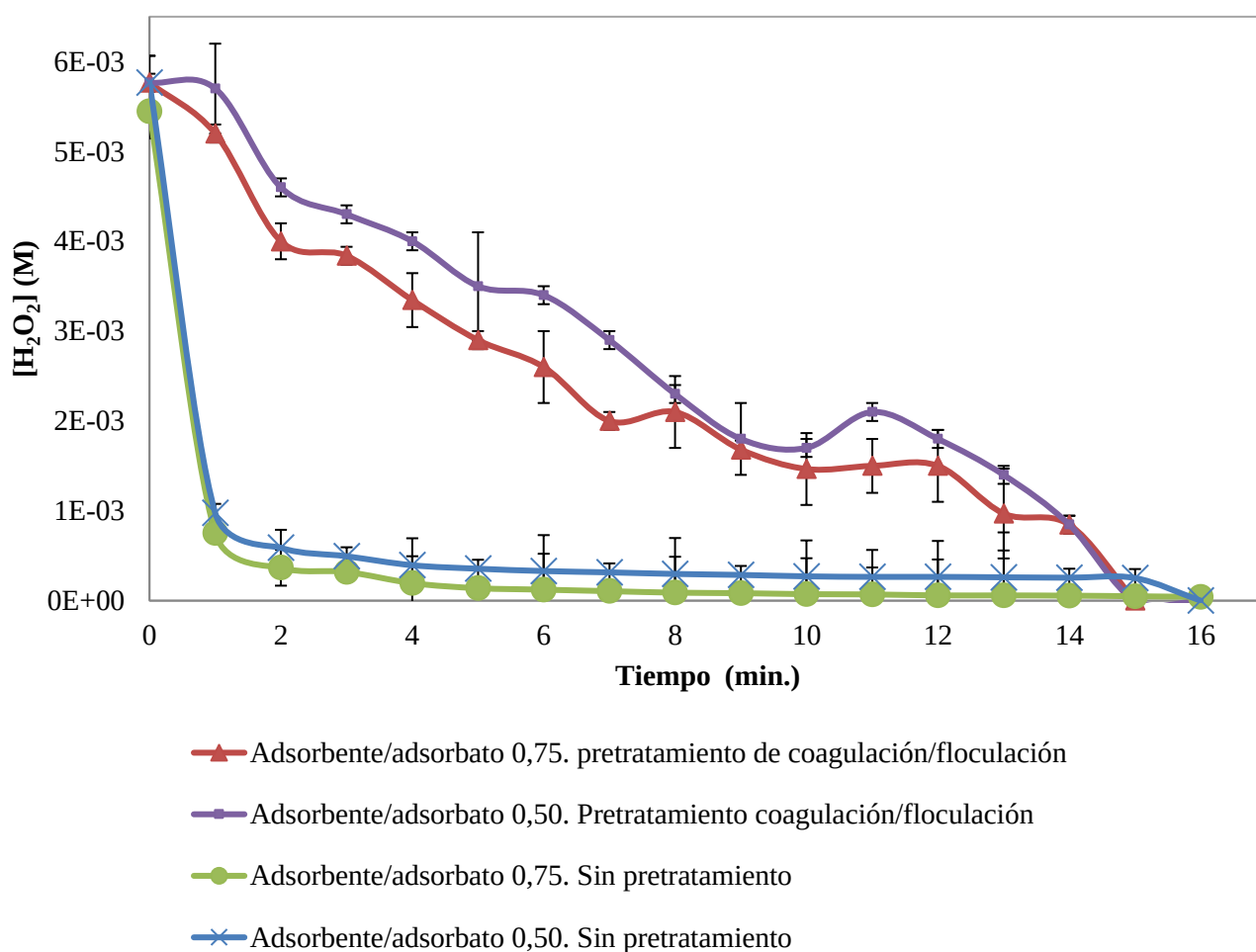


**Figura 13.** Perfiles de concentración de  $H_2O_2$  en los ensayos de descomposición catalítica en diferentes condiciones (carbón lavado al ácido)

La determinación de los modelos cinéticos de descomposición catalítica heterogénea del peróxido de hidrógeno se ha realizado empleando el método integral. Los coeficientes de correlación muestran la fiabilidad del ajuste, similar a los obtenidos por otros autores anteriormente (e.g. Paternina et al., 2009). A partir de las pendientes de cada ajuste lineal, se puede obtener la constante cinética, evaluar la tasa de descomposición y extraer conclusiones de los diferentes modelos cinéticos. En este caso, el ajuste lineal correspondiente a la cinética de descomposición catalítica ajustada a los modelos potenciales de orden 1 (**Figura 14**), según la ecuación diferencial para cinética de orden 1 (**Ecuación 1**) y el modelo integrado para cinética de orden 1 (**Ecuación 2**):

$$\frac{-dC_A}{dt} = K \cdot t \quad \text{Ecuación 1}$$

$$\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right) = K \cdot t \quad \text{Ecuación 2}$$

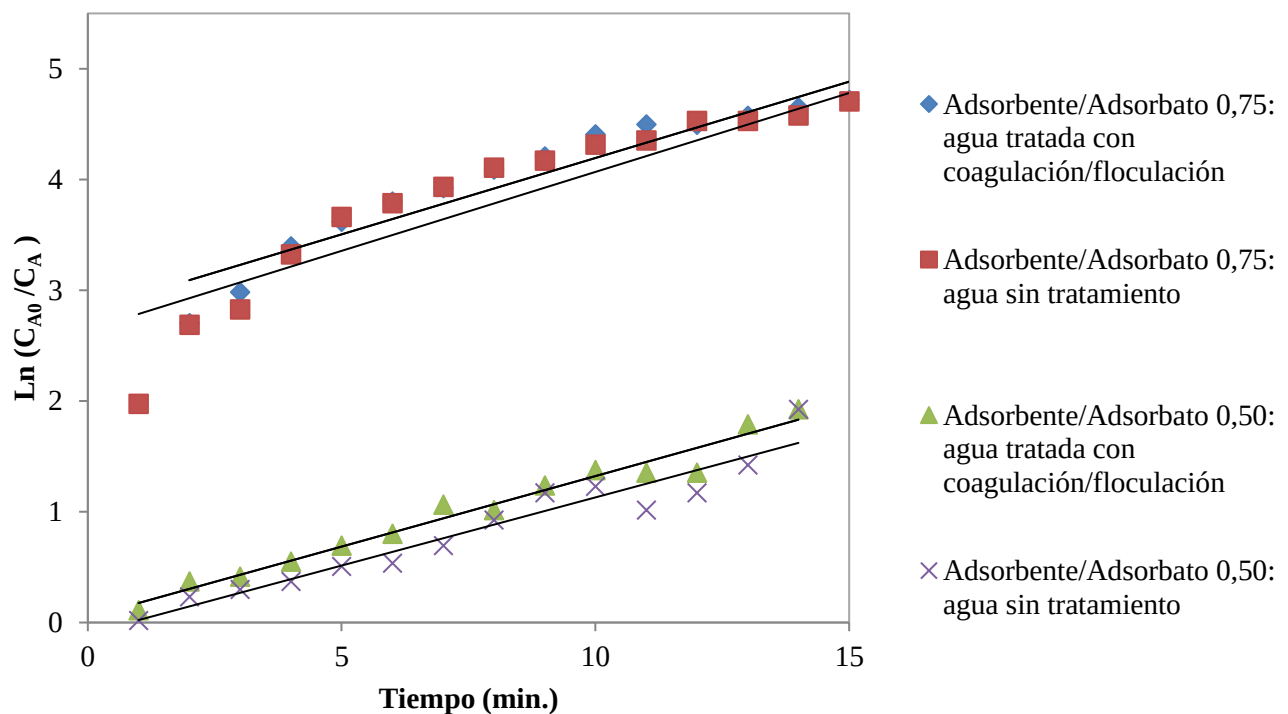


**Figura 14.** Ajuste de datos a cinéticas de primer orden

La **Tabla 11** muestra las constantes cinéticas de orden 1 y el ajuste de la regresión lineal. A mayor relación adsorbente/adsorbato, más rápido es el proceso de descomposición catalítica, independientemente de si se aplica o no el pretratamiento de coagulación/floculación. La tasa de descomposición también fue mayor para el efluente sin pretratamiento fisicoquímico en comparación con el efluente pretratado.

**Tabla 11.** Constantes cinéticas y coeficientes de correlación

| Condiciones de descomposición    |                | k (min <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|----------------------------------|----------------|------------------------|----------------|
| Relación<br>adsorbente/adsorbato | Pretratamiento |                        |                |
| 0,75                             | Sí             | 7,716                  | 0,915          |
| 0,75                             | No             | 8,754                  | 0,985          |
| 0,50                             | Sí             | 7,674                  | 0,971          |
| 0,50                             | No             | 7,830                  | 0,976          |

Para poder analizar y determinar la fenomenología del cambio químico que experimenta el efluente durante la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno, se analizaron el pH, COT y DQO a lo largo de los 15 min que dura la descomposición, para la relación adsorbente/adsorbato de 0,75 y sin aplicar el pretratamiento de coagulación/floculación, para considerar condiciones de operación semejantes a las que se aplicarán a escala industrial (**Figura 15**).

El pH se reduce ligeramente durante el proceso de descomposición catalítica (**Figura 15**) debido al ácido acético generado por la descomposición del ácido peracético. Cuando el peróxido de hidrógeno se va descomponiendo, el equilibrio ácido acético, peróxido de hidrógeno y ácido peracético (**Reacción 1**) se desplaza hacia la formación de ácido acético y peróxido de hidrógeno, hasta que desaparece el ácido peracético y se descompone el peróxido de hidrógeno con el carbón activo, quedando únicamente en el efluente el ácido acético. El ácido acético también aporta DQO y COT al efluente, por lo que la variación de estos parámetros no es elevada. De hecho, la variación de DQO de 40 mg/L puede deberse a las desviaciones del método analítico. El mayor valor de COT en comparación con la DQO (orden de magnitud superior) puede deberse a la existencia de restos de lubricante o de polímero del proceso de soplado tal y como se ha comentado (**Sección 3.1**).

El hecho de que los parámetros de DQO y COT apenas se reduzcan durante el proceso implica que no se produce la adsorción de los compuestos orgánicos, siendo la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno el proceso mayoritario y controlante.

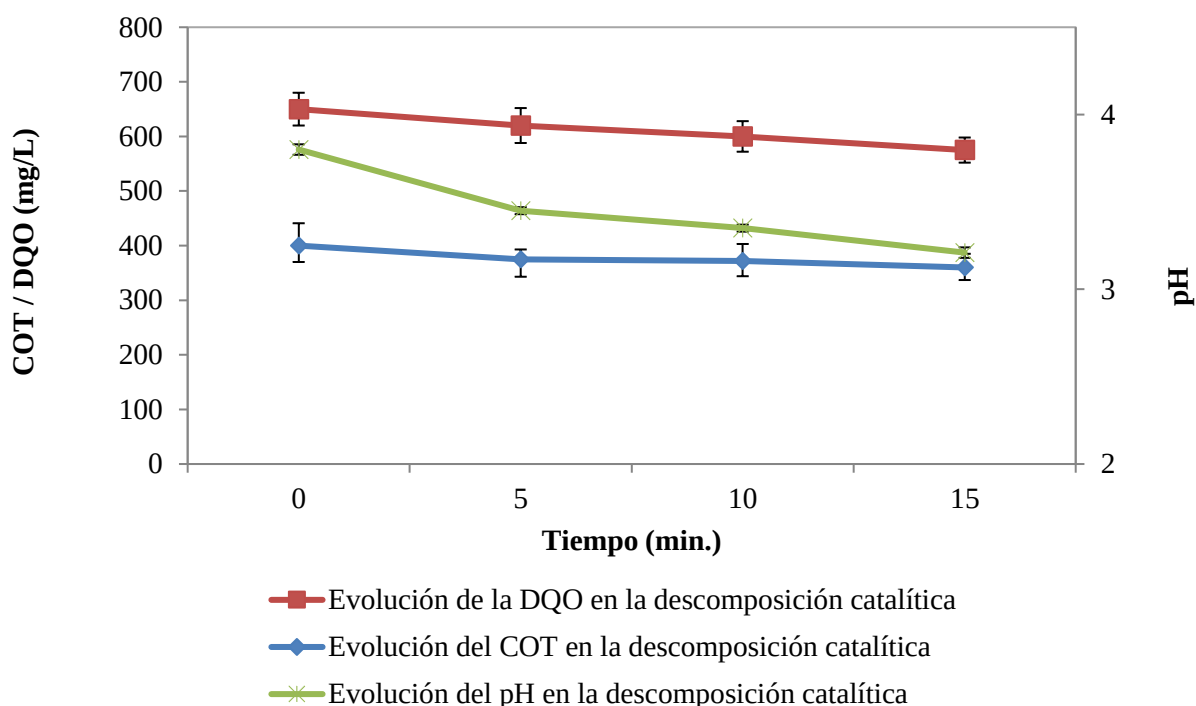


**Figura 15.** Evolución del pH, DQO y COT en la descomposición catalítica

### 3.4.3. Influencia del pH del efluente en la descomposición catalítica

Teniendo en cuenta las diferencias observadas entre el efluente pretratado y sin pretratar debidas al pH del agua, donde la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno se veía notablemente ralentizada bajo dicho pretratamiento a pH=7,5, se procedió a determinar la influencia del pH en el proceso de descomposición con el carbón activo. Si bien es cierto que el efluente a regenerar posee una acidez importante y constante consecuencia del ácido acético y peracético, no se pueden descartar posibles incrementos del pH por causas diversas, por ejemplo, que la lavadora emplee una dosificación menor del biocida APA, lo que supondría un incremento de pH por disponer de una concentración de ácido inferior.

Se ha realizado el proceso de descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno con carbón activo lavado al ácido y sin aplicar pretratamiento modificando los valores de pH entre 3,2 y 8,12. No se han estudiado valores superiores ya que eso supondría un mayor carácter incrustante del efluente a regenerar (determinado por el índice de Langelier), lo que se traduciría en riesgos de calcificación con las consecuencias que ello implicaría en las torres de refrigeración y en los procesos de intercambio de calor que realizan (los fenómenos de calcificación propician e intensifican el riesgo de desarrollo de *Legionella*, depreciación de materiales, reducción de los

coeficientes de transferencia de energía, etc.). Por otra parte, valores de pH elevados reducirían la eficacia del biocida, lo que limitaría la funcionalidad del proceso de recuperación con el uso previsto para el agua regenerada. Por ejemplo, si se emplea hipoclorito de sodio, valores de pH altos reducen drásticamente su eficacia.

Diversos autores han estudiado la influencia del pH en los procesos de adsorción con carbón activo (Mestanza, 2012; Guedidi et al., 2013; Rodríguez et al., 2010), estos estudios se centran en la termodinámica de la adsorción. Sin embargo, es necesario determinar la influencia del pH cuando el carbón activo se emplea para la descomposición catalítica, en este caso, del peróxido de hidrógeno, ya que se puede producir la neutralización de los centros ácidos del carbón, como se ha comentado anteriormente.

La variación del pH del efluente dio lugar a una ligera variación de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno en el mismo, consecuencia del desplazamiento del equilibrio químico del ácido peracético que produce alteraciones de concentración en el ácido acético y por ende en la concentración de peróxido de hidrógeno. A medida que el pH del efluente aumenta, la descomposición del peróxido de hidrógeno se ve reducida, aunque esta disminución se aprecia a pH 7 o superior (**Figura 16**) probablemente porque a estos valores tan altos de pH, tras el proceso de adición del NaOH para regular el pH, quedan iones  $\text{OH}^-$ , los cuales al entrar en contacto con el carbón activo lavado al ácido, comienzan a reaccionar con los centros ácidos del carbón, reduciendo la eficiencia del proceso. Por lo tanto, se recomienda trabajar por debajo del pH 6 ya que la capacidad de descomposición es muy similar entre pH 3 y 6.

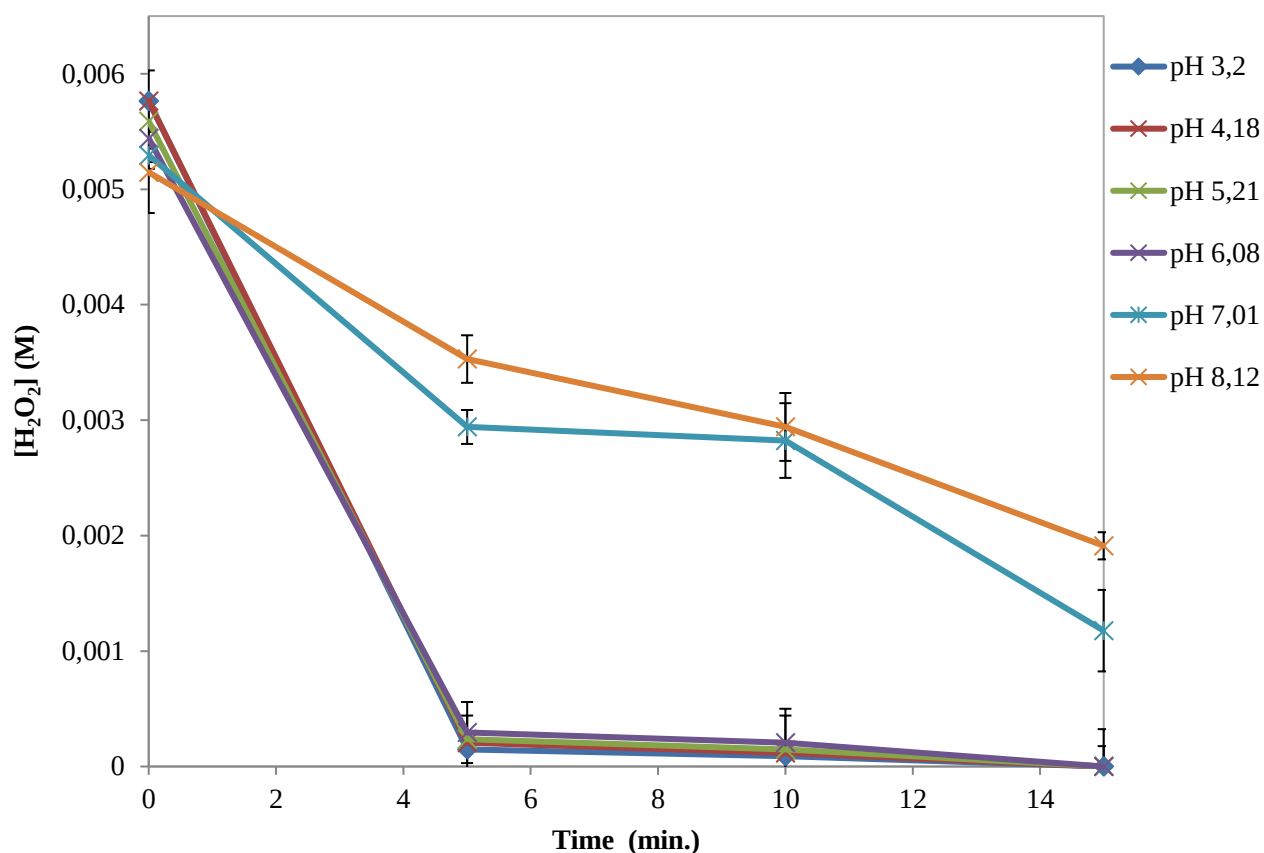
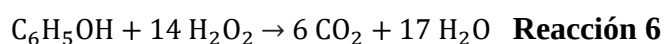


**Figura 16.** Influencia del pH en la descomposición catalítica del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

De acuerdo con la caracterización del carbón activo lavado al ácido (**Figura 10**), se identifican como posibles grupos funcionales el grupo hidroxilo, fenólico y pirroles, que corresponden al pico de máxima intensidad en el espectro. Tras el proceso de modificación del pH para alcanzar valores por encima de 6, quedarán iones OH<sup>-</sup> que pueden interaccionar con el carbón activo llevando a una reducción de la eficiencia del proceso. De los tres posibles grupos funcionales que puede tener el carbón activo, sólo el grupo fenólico presenta carácter ácido (Massa et al., 2009) y, por lo tanto, posibilidad de reaccionar con los iones OH<sup>-</sup>, neutralizando la superficie del carbón. De hecho, estos grupos fenólicos son capaces de reaccionar con el peróxido de hidrógeno, dando lugar a su descomposición, siendo la proporción estequiométrica de 1/14, fenol/peróxido de hidrógeno (Moreno et al., 2007), muy favorable para el objetivo que se persigue (**Reacción 6**):



Esto explicaría que la presencia de OH<sup>-</sup>, que neutraliza dichos grupos fenólicos, afecte en gran medida la capacidad de degradación de peróxido de hidrógeno del carbón activo.

#### 3.4.4. Efecto de la adsorción del ácido acético en la superficie del carbón

Uno de los compuestos presentes en el efluente y cuya concentración se ve incrementada durante el proceso de descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno es el ácido acético. Si bien no parece que exista adsorción de esta especie en el carbón activo, de acuerdo al análisis de la DQO y el COT (**Figura 15**), se llevaron a cabo los correspondientes ensayos de adsorción para verificarlo, ya que la adsorción de ácido acético es común en los procesos de tratamiento de aguas que utilizan carbones activados (Dina et al., 2012; Freitas et al., 2007). Este ácido orgánico, de forma general, aporta una serie de ventajas al efluente recuperado y al uso final donde se va a implementar dado que la acidez que confiere al efluente le aporta las siguientes ventajas:

- Minimizará el carácter incrustante del agua consecuencia de la evaporación funcional de la torre (actuará como medio tampón para equilibrar el pH en los procesos de concentración paulatina), reduciendo los riesgos de calcificación y sus problemas asociados (reducción de los coeficientes de transmisión de calor, corrosión bajo depósito...).
- Es un ácido débil, por lo que su posibilidad de fomentar fenómenos de corrosión será mínima.
- Aportará a la torre un pH estable que favorecerá la eficacia de los biocidas permitidos registrados y homologados (principalmente biocidas no oxidantes). En el caso de uso con el hipoclorito de sodio favorecerá su acción oxidante por desplazar su equilibrio químico a la forma química anión hipoclorito.
- El riesgo de desarrollo y proliferación de *Legionella* será mucho menor por trabajar con un agua sin probabilidad de generar depósitos de calcificación, minimizando la posibilidad de generación de reservorios para la bacteria.

Por lo tanto, es necesario determinar el grado de adsorción de esta molécula con el carbón activo seleccionado, ya que ello puede desencadenar en la obturación de los poros del carbón activo, lo que llevaría a una reducción de la vida útil del mismo. Si bien es cierto que la adsorción será más acentuada dependiendo del tipo de carbón activo utilizado, y principalmente, del tipo de activación.

Las pruebas de adsorción se realizaron a diferentes temperaturas, en un intervalo similar al del proceso industrial, seleccionando el intervalo entre 15 y 35 °C. El modelo isotérmico de Freundlich (**Ecuación 3**) se ha utilizado para ajustar los modelos de adsorción (Rodríguez et al., 2010). Otros

modelos como el de Langmuir fueron analizados en el ajuste, sin embargo, el modelo de Freundlich fue el que mejores resultados aportó:

$$\frac{X}{m} = K \cdot C^{1/n} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde:

- X: Masa de adsorbato (g).
- m: Masa de adsorbente (g).
- C: Concentración de equilibrio del adsorbido en la solución (mg/L).
- K y 1/n: Constantes para un adsorbente y un adsorbato dados a una cierta temperatura.

La **Figura 17** muestra las isothermas de Freundlich a tres temperaturas para la relación adsorbente/adsorbato de 0,75, que es la seleccionada para la fase industrial. El análisis del ácido acético en equilibrio se realizó después de 10 minutos de tiempo de contacto para mantener un valor ligeramente inferior al seleccionado para el proceso de recuperación del efluente (15 min.; **Figura 12**).

Según el modelo de Freundlich se obtuvieron los parámetros del ajuste y sus correspondientes coeficientes de correlación (**Tabla 12**). Se observa que la forma de las isothermas es similar para 15 y 25 °C, sin embargo, a 35 °C se aprecian diferencias. En general, por la propia fenomenología de la teoría de la adsorción, al disminuir la temperatura, la concentración de ácido acético en el equilibrio es menor, por lo tanto, la adsorción es más efectiva a menor temperatura, lo que concuerda con el comportamiento exotérmico del proceso de adsorción de ácido acético previamente reportado por diversos autores como Freitas et al. (2007).

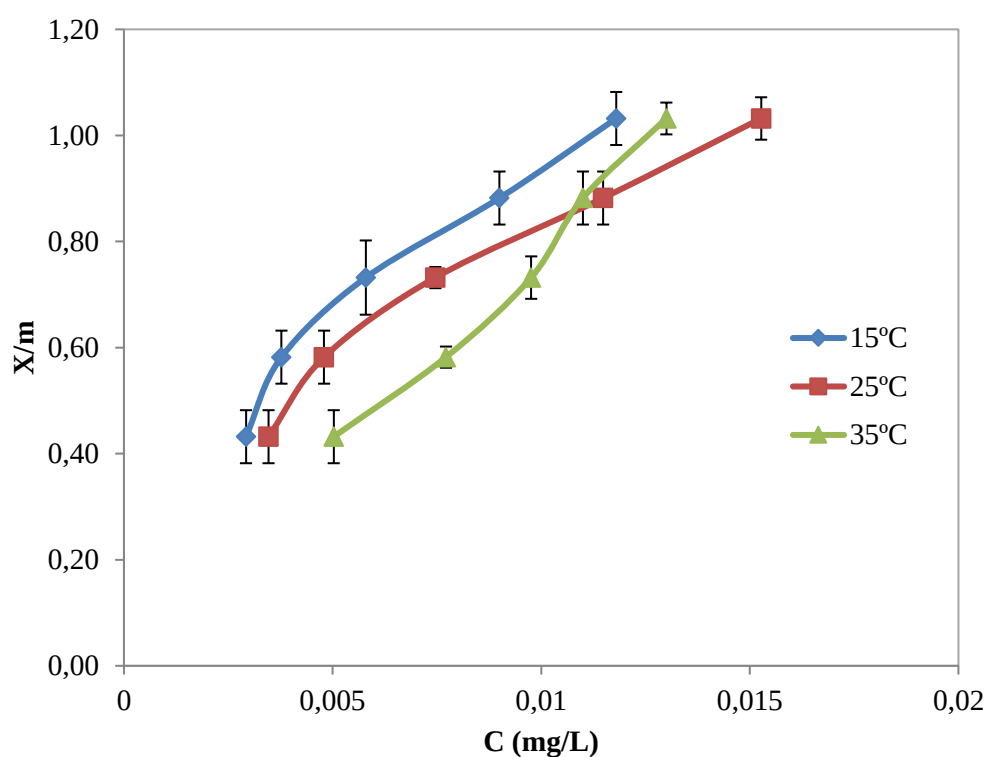


**Figura 17.** Isotermas de adsorción de Freundlich a distintas temperaturas

**Tabla 12.** Coeficientes de las isotermas de Freundlich

| T <sup>a</sup> (°C) | K      | n      | R <sup>2</sup> |
|---------------------|--------|--------|----------------|
| 15                  | 0,0106 | 0,6013 | 0,9693         |
| 25                  | 0,0138 | 0,5956 | 0,9800         |
| 35                  | 0,0129 | 0,9425 | 0,9809         |

Para cada temperatura estudiada se ha determinado la eliminación de ácido acético durante la adsorción como un porcentaje de adsorción, trabajando con una relación adsorbente/adsorbato de 0,968, en términos de la ecuación de Freundlich (coeficiente X/m) (**Ecuación 3**). Esta cifra de 0,968 es la relación más cercana a la relación adsorbente/adsorbato de 0,75, que se seleccionó para el proceso industrial tal y como se ha indicado anteriormente. Bajo esas condiciones, la eliminación del ácido acético sólo se logró a 15 °C (con una adsorción del 9,17%), lo que es insignificante en comparación con la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno, concluyendo, por tanto, que esta última es la etapa controlante y que la adsorción de ácido acético es mínima a dicha temperatura.

Tal y como se comenta anteriormente, el tipo de activación del carbón afecta a la adsorción de ácido acético. Mientras que los centros del ácido en el carbón activado favorecieron la descomposición del peróxido de hidrógeno, la adsorción de ácido acético no se ve favorecida. Esto concuerda con el carácter generalmente hidrofóbico de los carbones con poca afinidad por las sustancias polares (Cruz et al., 2004), como el ácido acético. Sin embargo, otros carbones, como el carbón activado con cloruro de zinc conducen a una alta adsorción de ácido acético y a excelentes resultados en el ajuste a los modelos de adsorción, siendo la isoterma de Langmuir más adecuada (Rodríguez et al., 2010).

#### **3.4.5. Compatibilidad del efluente regenerado con biocidas no oxidantes TP11**

Una vez desarrollado e instalado el sistema de regeneración del efluente a escala industrial, se procedió a la toma de muestras del agua regenerada para determinar, a escala laboratorio, su compatibilidad con distintos tipos de biocidas no oxidantes específicos y registrados (TP11) para la prevención de la *Legionella*. Las tres sustancias activas seleccionadas han sido: isotiazolonas, sales de amonio cuaternario y THPS. Este estudio se ha realizado para asegurar un buen rendimiento en las torres de refrigeración, así como para evaluar la compatibilidad de los biocidas seleccionados con el efluente regenerado y conocer las posibles alternativas disponibles para emplear en las torres de refrigeración, especialmente si se produce resistencia microbológica, en cuyo caso la primera medida correctora sería cambiar el tipo de biocida (muy habitual en la mayor parte de las instalaciones). El objetivo en este punto es asegurar la higiene industrial y la seguridad y salud de los trabajadores en planta.

La variación de la concentración de cada biocida en el agua regenerada se midió a lo largo de 5 h, dado que a nivel industrial ese es un intervalo de tiempo habitual de la programación de la dosificación de las bombas dosificadoras programables. El biocida isotiazolona presentó una reducción de la concentración del 20% a las 5 h de tiempo de contacto, valor superior al observado en los otros dos biocidas estudiados (sales de amonio cuaternario y THPS), en los que los porcentajes de variación fueron aproximadamente del 10% (**Figura 18**).

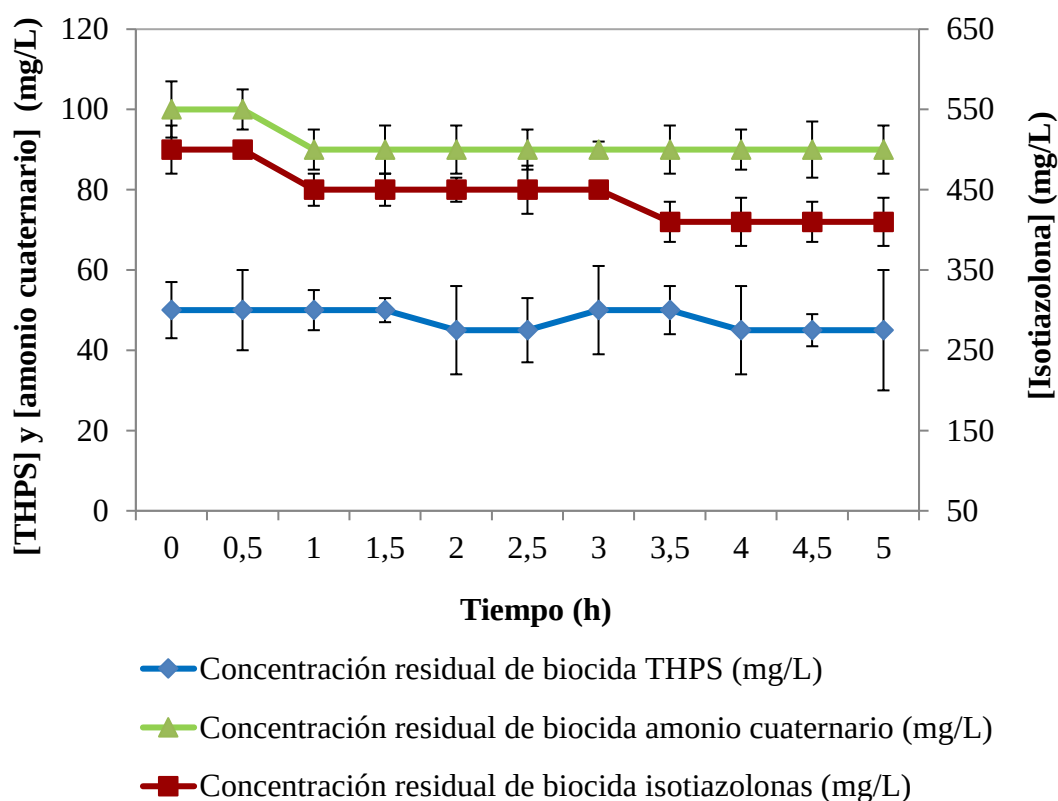


**Figura 18.** Variación de la concentración residual del principio activo biocida con el tiempo

Todos los biocidas mantuvieron una concentración residual adecuada tras el intervalo de tiempo establecido y aplicando la dosis inicial recomendada por el fabricante. Por lo tanto, el agua regenerada y los ingredientes activos de los biocidas probados son compatibles. Ninguno de ellos tiene un porcentaje de reducción superior al 50% de la concentración inicial, sólo en el caso de las isotiazolonas se observa una mayor reducción de la concentración. Esta mayor reducción observada en las isotiazolonas puede ser debida a la tendencia que tiene a oxidarse según la reacción de Baeyer-Villiger (Brink et al., 2004). La reacción se basa en la formación de un éster cíclico (lactona) utilizando peroxiácidos o peróxido de hidrógeno como oxidante con centonas heterocíclicas. Por lo tanto, la presencia de bajas concentraciones de ácido peracético y peróxido de hidrógeno (que pueden estar fuera del límite de detección y/o cuantificación del análisis del peróxido de hidrógeno) pueden promover la reacción Baeyer-Villiger y, por lo tanto, producir la oxidación de parte de la isotiazolona residual en la correspondiente lactona más sustituida según Markovnikov. Además, es posible que también tenga lugar dicha reacción de oxidación cuando se trabaja con materiales porosos tratados con fósforo y peróxido de hidrógeno (Sayatan et al., 2020), como es el caso del tratamiento de regeneración empleado: carbón lavado al ácido para eliminar peróxido de hidrógeno.

A pesar de que la reducción de la concentración de isotiazolonas en el agua regenerada fue mayor en comparación con los otros dos biocidas, las sales de amonio cuaternario y el THPS, estas fueron seleccionadas como biocida para la torre de refrigeración a escala industrial debido a cuestiones relacionadas con las condiciones operacionales y con los factores contractuales (el contrato de mantenimiento de la torre está gestionado por una empresa diferente de la empresa de investigación, sin que esta última tenga la opción de cambiar el ingrediente activo del biocida). En apartados posteriores se analizará el resultado y respuesta de las mismas en las pruebas a escala industrial.

### **3.5. FUNCIONAMIENTO DE LAS TORRES DE REFRIGERACIÓN CON EL AGUA REGENERADA**

#### **3.5.1. Análisis y cuantificación de la demanda**

La determinación del consumo de agua en la torre de refrigeración se realizó analizando los registros con los datos históricos de la planta. En la planta industrial existen 5 circuitos de refrigeración conformados por 4 circuitos de torres de refrigeración con circuito en pasteurizadores y tanques asépticos, así como un condensador evaporativo que aporta la energía a las cámaras de enfriamiento. El control mensual manual mediante la lectura de contadores, realizada por el personal de mantenimiento, permite evaluar los consumos de agua con periodicidad mensual, coincidiendo con las correspondientes revisiones mensuales que establece el Real Decreto 865/2003. La recopilación de los datos de consumo de agua permite:

- Determinar el consumo mensual de las torres y la dependencia del mismo con las estaciones del año.
- Determinar caudales punta de máximo consumo causados por la climatología o por el régimen de producción en fábrica. En este punto se incluye también el incremento de consumo debido a los procesos de limpieza y desinfección de los circuitos de refrigeración, por aclarados, neutralizaciones y llenados habituales en las torres y los circuitos que forman parte de las mismas.
- Optimizar el proceso de recuperación y dimensionarlo adaptado a las necesidades específicas del proceso.

En la **Figura 19** se muestran los consumos de cada uno de los circuitos en 10 meses, concretamente para el año 2016, donde se observaron mayores consumos de agua en el periodo

analizado de 2014-2019. Los datos mostrados se han obtenido a partir del consumo mensual, refiriéndolos posteriormente a consumo diario. Dicho consumo tiene en cuenta las paradas de planta, los fines de semana e, incluso, paradas por averías o reformas estructurales. El caudal total procedente de las lavadoras es de 5 m<sup>3</sup>/h y el caudal diario por ende 120 m<sup>3</sup>/d.

Atendiendo a la **Figura 19** se observa cómo la máxima demanda de agua de un circuito es de aproximadamente 40 m<sup>3</sup>/d, considerando el máximo caudal a recuperar de 120 m<sup>3</sup>/d se permite incluso disponiendo de un remanente para aportar a otros circuitos en la planta. Este aspecto demuestra que el proyecto es viable incluso para cualquier circuito de torre si por cualquier causa se diera la circunstancia de incluir agua recuperada (cambio de tipología en agua de aporte, reducción de costes, verificación de la funcionalidad en la torre piloto, futuras ampliaciones en la torre...).

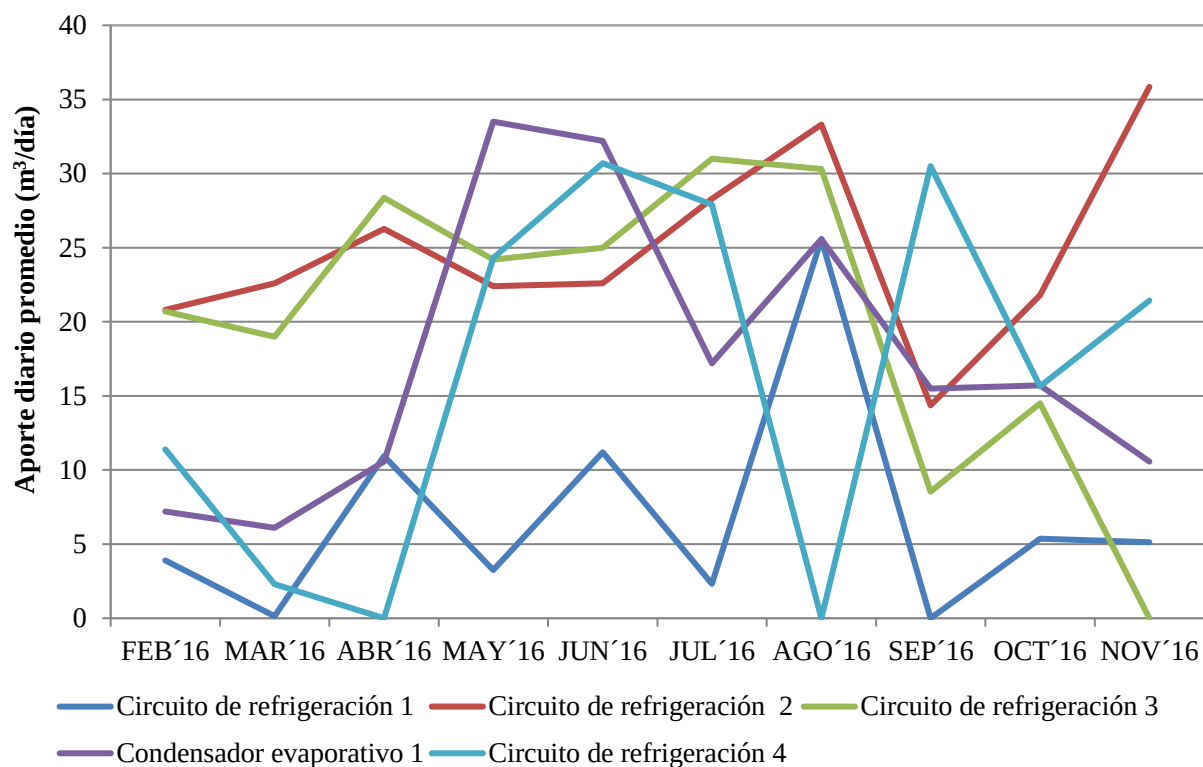


**Figura 19.** Consumo de agua de aporte diario a los distintos circuitos de refrigeración en planta

### 3.5.2. Descripción de la instalación industrial

Se proponen las etapas industriales para llevar a cabo la regeneración del agua en base a los resultados obtenidos en el laboratorio. La **Figura 20** muestra el diagrama de flujo de la instalación, donde el agua bruta procedente del lavado de botellas se introduce en el **depósito de cabecera** de

la línea de recuperación ( $V = 11 \text{ m}^3$ ; acero inoxidable). En la planta había depósitos no utilizados por ser obsoletos, reutilizando en la instalación uno de ellos como depósito de cabecera, al que se adaptaron conexiones, bridas, válvulas y accesorios típicos de un depósito. El depósito actuará como un tanque pulmón para disponer siempre de un remanente de agua y poder actuar en caso de avería o parada del proceso. Este tanque es cerrado, lo cual minimiza el riesgo de contaminación externa del efluente a regenerar, considerando que es un agua osmotizada muy susceptible de ser contaminada.

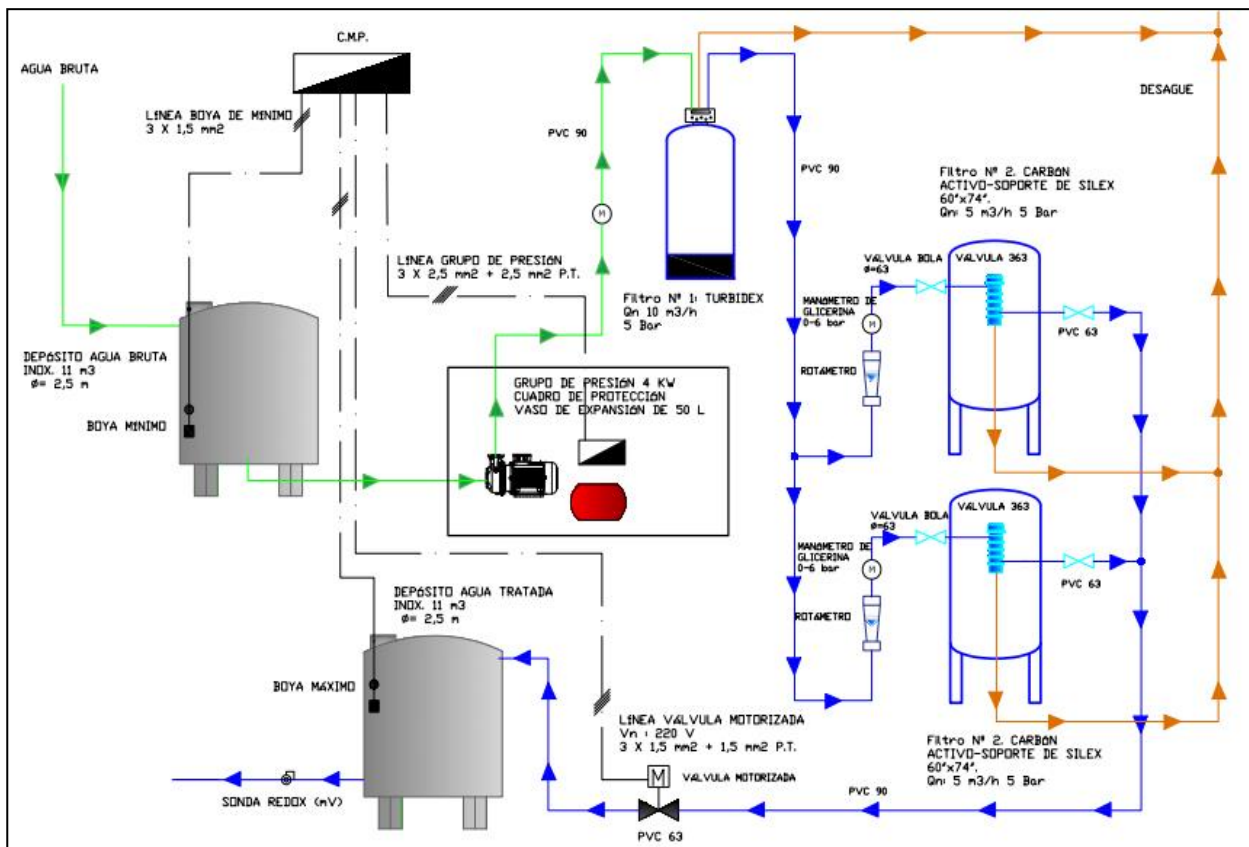


**Figura 20.** Diagrama de flujo del proceso de recuperación implantado industrialmente y protegido industrialmente bajo patente de invención

El efluente es bombea mediante un **grupo de presión con presostato** y todos sus accesorios hacia el sistema de **filtración zeolítico cuaternario**, seleccionado como pretratamiento de adecuación por mejorar las propiedades fisicoquímicas del agua. También actuará como sistema de seguridad ante la posible presencia de cuerpos extraños (restos de vidrio o plástico, procedentes, por ejemplo, de tapones de botellas). Este sistema de filtración se somete a lavados automáticos, controlados por una válvula filtradora automática instalada en el cabezal del filtro.

La corriente entra a dicho **filtro zeolítico**, que constituye el primer sistema de tratamiento por filtración del agua a regenerar. El principal objetivo del mismo es actuar como pretratamiento al proceso de descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno. La composición química del lecho filtrante en composición porcentual en masa es:

- 8-12% de natrolita
- 22-27% erionita
- 13-17% chabazita
- 43-47% laumontita
- 13-15% dióxido de manganeso

El efluente, una vez filtrado en el lecho zeolítico, se alimenta a cada uno de los **lechos de carbón activo** para la descomposición del peróxido de hidrógeno. Dada la funcionalidad del proceso y la satisfacción de los resultados obtenidos en la escala laboratorio se ha optado por la instalación de dos lechos de carbón, que funcionan en paralelo, para poder así disponer de mayor capacidad de tratamiento en caso de colapso, avería o cualquier otra incidencia (cada filtro tiene una capacidad de 5 m<sup>3</sup>/h de agua regenerada). Ambos incluyen una válvula filtradora automática que programa los **lavados automáticos** haciendo pasar agua regenerada a contracorriente en fase de contralavado. Todas las corrientes de contralavado (tanto las de los lechos de carbón activo, como las del filtro zeolítico) van a línea de desagüe. El uso del agua del propio proceso de recuperación le permite mayor autonomía e independencia. La línea de desagüe de los contralavados converge a una arqueta con capacidad de succión de 18-20 m<sup>3</sup>/h, lo cual sería suficiente aunque se evacúen simultáneamente las aguas de lavado (condiciones más desfavorables de evacuación de drenaje) de todas las etapas de recuperación en simultaneidad de lavado. Este proceso de drenaje no sólo nos va a permitir el lavado de los filtros, sino también su drenaje previo a cualquier actuación, por ejemplo, en averías, mantenimiento o actuaciones de mayor relevancia como la retirada y sustitución de los lechos de carbón activo. Cada uno de los filtros a su vez dispone de rotámetros y válvulas manuales de control de caudal para su ajuste según necesidades.

Los efluentes de cada uno de los filtros de carbón activo convergen en una línea común hacia una **válvula monitorizada todo/nada**. Dicha válvula, junto con las distintas sondas de nivel de los respectivos tanques de cabecera y de cola, actúa como sistema de cierre cuando el proceso entra en fase de lavado. El lazo de control así implementado está en un punto estratégico, dado que se encuentra al final de la línea protegido por las etapas previas de filtración, lo que minimiza el

riesgo de obturación o fallo, tan habitual en este tipo de automatizaciones.

Para finalizar con la línea de recuperación, el agua regenerada se dispone en un **tanque de cola** de características mecánicas semejantes al de cabecera, anteriormente descrito. A la salida del tanque de acumulación final, se dispone de un **equipo de medición redox** en continuo para valorar el poder oxidante del agua. Se realiza una recta de calibrado de mV vs. concentración de peróxido de hidrógeno para determinar de forma indirecta la cantidad de peróxido de hidrógeno que no se ha descompuesto.

Por último, se dispone del **Cuadro General de Maniobra y Protección (C.G.M.P.)** del equipo, en sus tres fases (L1, L2, L3, neutro (N) y tierra (PT)) donde se reciben las señales de nivel de los tanques y hacia la electroválvula monitorizada.

### 3.5.3. Compatibilidad del PVC empleado en la instalación industrial

Es clave emplear materiales constructivos económicos, resistentes y con un mantenimiento preventivo/correctivo sencillo de realizar. Para la mayor parte de los componentes estructurales de la instalación se ha seleccionado el PVC por sus múltiples ventajas (resistencia mecánica, resistencia química, eficacia corroborada, excelente relación calidad/coste, alta disponibilidad en el mercado...).

Si bien es cierto que su resistencia, tanto mecánica como química, es correcta para las condiciones del proceso industrial, se debe verificar su compatibilidad y respuesta con un efluente como el de la presente investigación. Se podría producir la degradación del material, por ejemplo, por el ataque de las sustancias antioxidantes que contiene, lo cual mermaría sus propiedades iniciales. En algunos casos, esto podría suponer fugas en el proceso, reventones u otros problemas que pueden afectar a la operatividad en condiciones estacionarias. Para poder cuantificar el grado de afectación, tras un año desde su puesta en marcha, se ha procedido al análisis del tiempo de inducción a la oxidación (TIO). Para poder realizar un estudio comparativo la técnica se ha realizado tanto con el material virgen (**Figura 21**), como con el propio de la instalación tras un año desde su puesta en marcha, trabajando 8 h/d aproximadamente, antes y después del tratamiento de descomposición catalítica (**Tabla 13**).

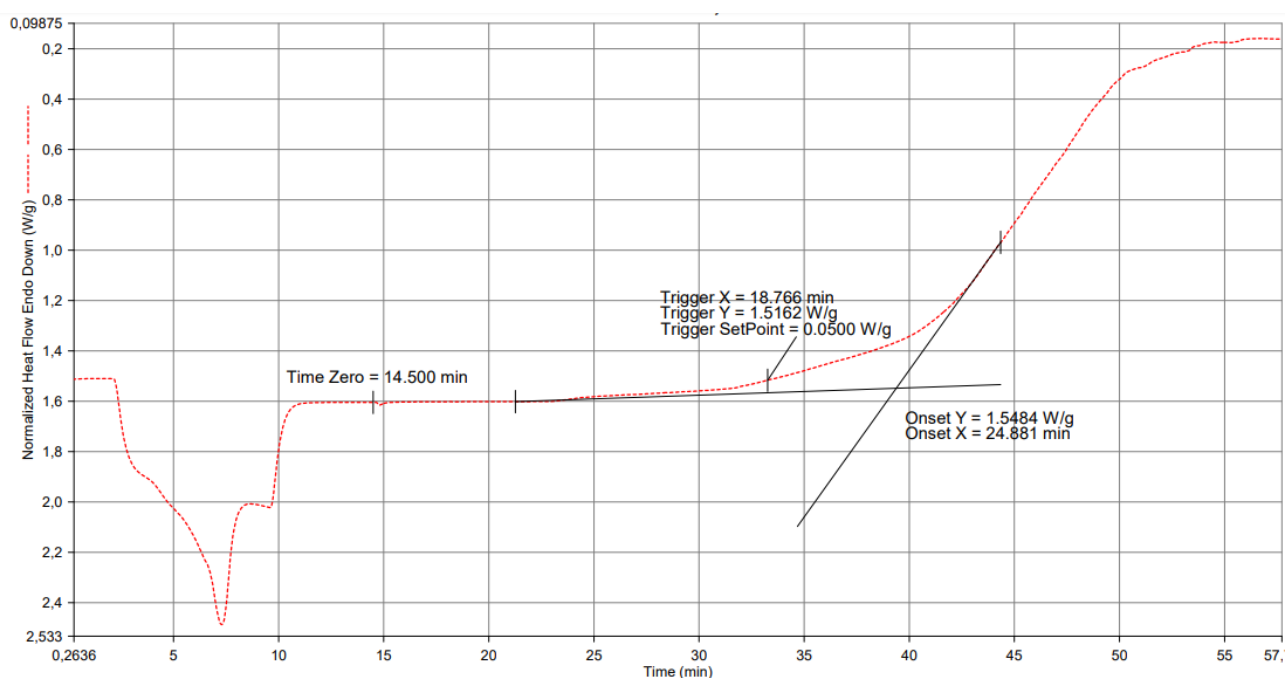


**Figura 21.** Termograma del PVC empleado industrialmente virgen (blanco)

**Tabla 13.** TIO del PVC en la instalación industrial

|                  | PVC sin uso                       | PVC instalado un año en fase industrial |                                    |
|------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------|
|                  | TIO (min/13 g)                    | TIO (min/13 g)<br>efluente sin tratar   | TIO (min/13 g)<br>efluente tratado |
| Radio externo    |                                   | 24,880                                  | 24,880                             |
| Radio intermedio | 24,881<br>(Para todos los radios) | 23,709                                  | 24,800                             |
| Radio interno    |                                   | 23,667                                  | 24,876                             |

A la vista de los resultados de la **Tabla 13** se observa cómo la degradación experimentada por el material consecuencia de los efluentes en cada sección es prácticamente mínima. En el caso del PVC en contacto con el agua ya regenerada y libre de peróxido no se observan fluctuaciones respecto al TIO del patrón (24,881 min/13 g). El PVC en contacto con el efluente previo al tratamiento muestra una ligera reducción, más acentuada en el caso del radio interno. En esta última muestra se produce una reducción en antioxidantes del 4,88%. La experiencia de asociaciones como ASETUB (2021) recomienda una reducción máxima del TIO del 40%, valor que es indicativo porque depende de factores como la temperatura, el tipo de fluido circulante, la incidencia de la radiación, etc. Por lo tanto, se concluye que los efluentes son compatibles con el

PVC, permitiendo mejorar la economía del proyecto y disponiendo además de una vida duradera para los mismos en las condiciones de operación y caudal de diseño del proyecto.

### 3.6. IMPLMETACIÓN INDUSTRIAL

#### 3.6.1. Capacidad de adsorción del carbón activo industrial

Para verificar la funcionalidad, respuesta y capacidad del carbón activo en el tratamiento industrial, se ha llevado a cabo el análisis del azul de metileno. Esta medida da idea de la capacidad de adsorción del carbón activo, lo cual se relaciona con su superficie específica. Esta técnica ha sido seleccionada debido al bajo costo y a la simplicidad de la medición, considerando que las réplicas se realizaron semanalmente durante 50 semanas. La **Figura 22** muestra dichas medidas, donde se observa una ligera reducción del índice de metileno después de un año de uso del carbón activo, que no afectó a la capacidad catalítica del proceso instalado, ya que se consigue la eliminación completa del peróxido de hidrógeno.

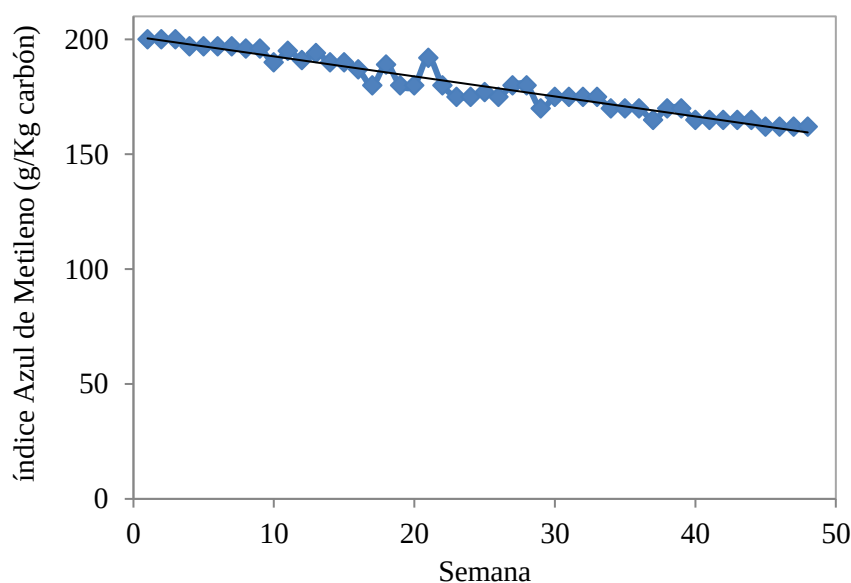


**Figura 22.** Evolución del índice Azul de Metileno para el carbón activo en el lecho industrial con el tiempo

#### 3.6.2. Funcionamiento de las torres de refrigeración empleando el agua regenerada

El funcionamiento y operatividad industrial a lo largo de un año demostró la eficacia de la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno utilizando carbón activo lavado al ácido, así como la idoneidad del agua regenerada como aporte de llenado para las torres de refrigeración. Durante este periodo, se analizaron diariamente el pH y la concentración de peróxido de hidrógeno

a lo largo de 48 semanas, antes y después del tratamiento (**Figura 23 y Figura 24**). Se observa una acidificación del agua, resultado de la presencia de ácido acético, como se comentó en la fase de experimentación en laboratorio (**Sección 3.4.2**). La concentración del peróxido de hidrógeno en el efluente a la entrada del tratamiento es casi constante durante el período analizado, y se consigue su completa eliminación en el agua regenerada, lo que corrobora los resultados obtenidos a escala de laboratorio.

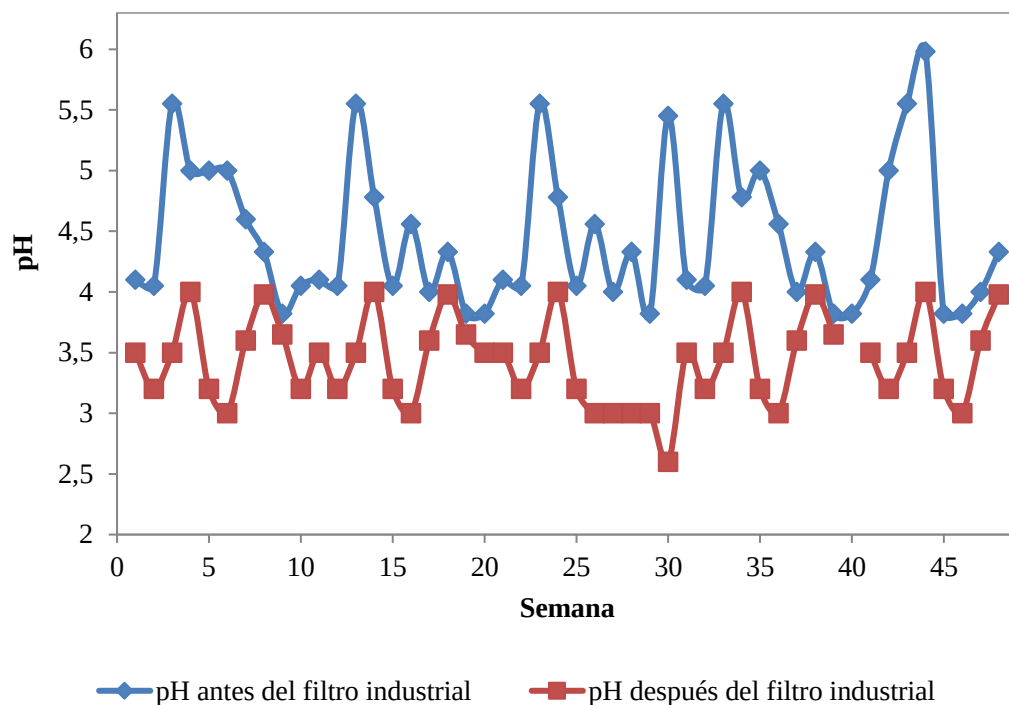


**Figura 23.** Evolución semanal del pH (cada promedio semanal incluye 5 días laborales)

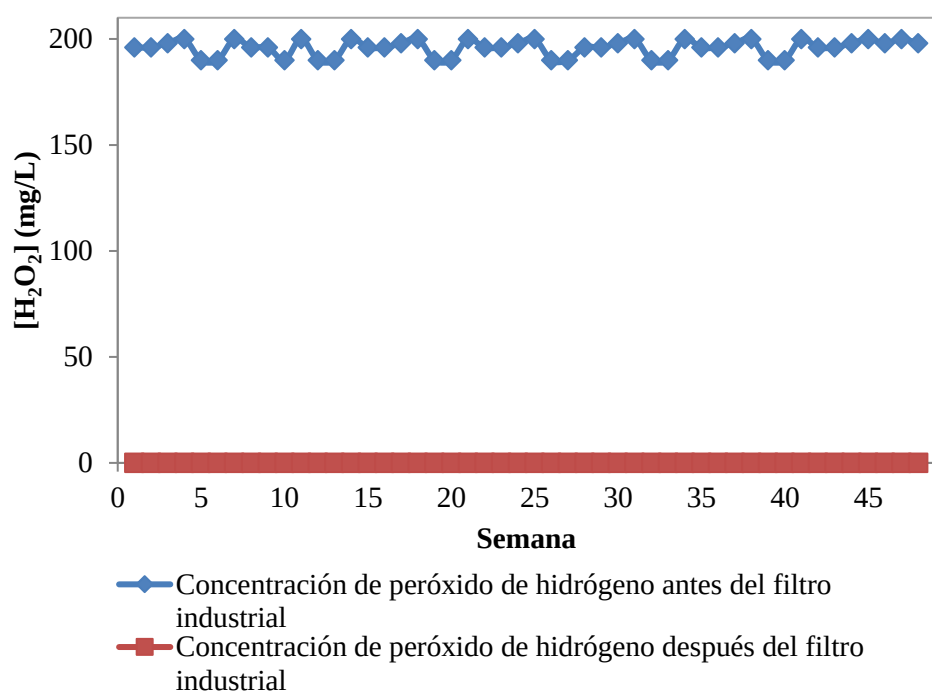


**Figura 24.** Evolución semanal del  $H_2O_2$  (cada promedio semanal incluye 5 días laborables)

Se analizaron, durante un periodo de 10 semanas (una medición diaria realizada de lunes a viernes) diversos parámetros en el agua regenerada (**Tabla 14**) obtenida en la instalación industrial. El estudio analítico se realiza tanto a la salida del filtro de carbón activo como del interior del circuito de refrigeración. De igual forma se incluyen los valores máximos y mínimos de los promedios semanales, así como los valores máximos y mínimos de las mediciones diarias específicas.

**Tabla 14.** Propiedades de los efluentes en fase industrial (70 días naturales)

| EFLUENTE REGENERADO                          |           |                      |                |                              | CIRCUITO DE REFRIGERACIÓN |                      |                              |                                         |                                |                                |
|----------------------------------------------|-----------|----------------------|----------------|------------------------------|---------------------------|----------------------|------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Semana                                       | pH        | Ácido acético (mg/L) | Turbidez (NTU) | Peróxido de hidrógeno (mg/L) | pH                        | C. eléctrica (μS/cm) | Peróxido de hidrógeno (mg/L) | Residual de biocida isotiazolona (mg/L) | Residual de cloro libre (mg/L) | Hierro Fe <sup>2+</sup> (mg/L) |
| 1                                            | 4,15±0,05 | 448,3±0,7            | 0,6±0,1        | 0,00±0,00                    | 7,99±0,03                 | 2.562±10             | 0,00±0,00                    | 170,0±5,0                               | 0,97±0,05                      | 1,41±0,05                      |
| 2                                            | 4,10±0,03 | 322,7±0,3            | 0,3±0,1        | 0,00±0,01                    | 7,96±0,05                 | 2.578±15             | 0,00±0,00                    | 162,5±7,3                               | 0,97±0,05                      | 1,27±0,06                      |
| 3                                            | 5,67±0,05 | 291,8±0,7            | 0,0±0,0        | 0,00±0,00                    | 7,74±0,05                 | 2.465±15             | 0,00±0,00                    | 137,5±5,0                               | 1,29±0,09                      | 1,04±0,03                      |
| 4                                            | 4,89±0,05 | 399,5±0,5            | 0,0±0,0        | 0,00±0,00                    | 7,63±0,07                 | 2.300±10             | 0,00±0,00                    | 175,0±5,5                               | 1,59±0,08                      | 1,11±0,02                      |
| 5                                            | 4,14±0,01 | 374,2±0,7            | 0,3±0,1        | 0,00±0,00                    | 7,57±0,05                 | 2.160±25             | 0,00±0,00                    | 212,5±8,7                               | 1,76±0,09                      | 0,92±0,04                      |
| 6                                            | 4,65±0,03 | 390,8±0,5            | 1,0±0,1        | 0,00±0,00                    | 7,46±0,03                 | 2.098±40             | 0,00±0,00                    | 287,5±10,3                              | 1,66±0,12                      | 1,24±0,04                      |
| 7                                            | 4,06±0,05 | 432,7±0,3            | 1,6±0,2        | 0,00±0,00                    | 7,45±0,05                 | 2.078±35             | 0,00±0,00                    | 280,0±10,1                              | 1,52±0,04                      | 1,28±0,03                      |
| 8                                            | 4,33±0,01 | 421,7±0,7            | 2,0±0,1        | 0,00±0,00                    | 7,48±0,03                 | 2.048±10             | 0,00±0,00                    | 325,0±9,5                               | 1,35±0,12                      | 1,35±0,03                      |
| 9                                            | 3,89±0,01 | 220,3±0,7            | 2,5±0,1        | 0,01±0,02                    | 7,59±0,07                 | 2.088±25             | 0,01±0,00                    | 325,0±10,1                              | 1,08±0,11                      | 1,26±0,04                      |
| 10                                           | 5,58±0,03 | 178,9±0,8            | 2,3±0,3        | 0,01±0,03                    | 7,52±0,05                 | 2.038±15             | 0,01±0,00                    | 300,0±3,3                               | 0,84±0,06                      | 1,18±0,01                      |
| Valor medio semanal máximo                   | 5,67±0,01 | 448,3±0,7            | 2,5±0,2        | 0,01±0,01                    | 7,99±0,04                 | 2.578±15             | 0,00±0,00                    | 325±4,5                                 | 1,76±0,04                      | 1,41±0,06                      |
| Valor medio semanal mínimo                   | 3,89±0,02 | 178,9±0,4            | 0,0±0,0        | 0,00±0,00                    | 7,45±0,06                 | 2.038±20             | 0,00±0,00                    | 138±3,9                                 | 0,84±0,06                      | 0,92±0,03                      |
| Valor máximo de 50 mediciones (1 medida/día) | 7,36±0,04 | 530,4±0,7            | 6,0±0,4        | 0,50±0,09                    | 8,60±0,08                 | 3.000±15             | 0,00±0,00                    | 500±5,8                                 | 2,20±0,02                      | 2,00±0,04                      |
| Valor mínimo de 50 mediciones (1 medida/día) | 214±0,02  | 0,2±0,5              | 0,0±0,0        | 0,00±0,00                    | 7,00±0,07                 | 1.500±35             | 0,00±0,00                    | 100±3,8                                 | 0,06±0,02                      | 0,02±0,01                      |

El fabricante del biocida isotiazolona recomienda mantener **la concentración del biocida** entre 100 y 500 mg/L en el agua de proceso de las torres de refrigeración, los valores medidos a lo largo de 10 semanas siempre cumplen ese criterio. Además, la concentración mínima de 50 mediciones diarias fue de 100 mg/L y el valor máximo fue de 500 mg/L de medición, cumpliendo estrictamente los criterios.

**El valor de pH** muestra un valor próximo a la neutralidad, aspecto completamente satisfactorio considerando la acidez propia e incrementada del efluente en el proceso de regeneración por

descomposición catalítica. Hay que tener en cuenta que, en condiciones normales de enfriamiento, el proceso de evaporación en los circuitos de refrigeración hace que el agua de proceso tenga tendencia a aumentar el pH (la evaporación elimina agua pura, dejando las sales en el agua de refrigeración y produciendo una alcalización del medio). Los valores de pH superiores a 8,5 aumentan mucho el riesgo de calcificación con las consecuencias que ello conlleva (reducción de los coeficientes de transmisión de calor, mayor riesgo de proliferación de *Legionella*, menor eficacia de los biocidas...). Es habitual, dependiendo del agua de alimentación, utilizar reductores de pH que se dosifican para un punto de consigna cercano a 7,5. Sin embargo, en este caso, no es necesario dosificar este tipo de productos.

El agua regenerada proporciona un ligero incremento del **ácido acético** tras la descomposición del peróxido de hidrógeno (valor obtenido a partir de la medida directa del pH) en el circuito de la torre. Este contenido de ácido acético en el agua no afectó el rendimiento de la isotiazolona; además, también actuó como tampón de neutralización, evitando el aumento excesivo del pH en las torres de refrigeración como consecuencia de la evaporación del agua.

El uso del **hipoclorito de sodio** como biocida de refuerzo para el control de los microorganismos aerobios no interfiere con el resto de las variables, permaneciendo en valores no oxidantes que no son ni preocupantes ni agresivos para la instalación.

Los valores de **concentración de hierro** se encuentran dentro del límite establecido para evitar fenómenos de corrosión en los componentes metálicos de los circuitos de refrigeración. Esta medida es indicativa de la posible degradación de los materiales que conforman el circuito, tanto conducciones como tuberías y accesorios. Además, está relacionada con el desarrollo y proliferación de *Legionella* ya que este metal es un nutriente necesario en su metabolismo.

Tras alcanzar los ciclos de concentración establecidos en el proceso de refrigeración, es necesario proceder a la evacuación de la purga mediante el sistema de purga automática, controlada en función de los valores de conductividad (valor de consigna preestablecido de 2500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) con una electroválvula programada y controlada por un lazo de control. La purga se deriva directamente a un colector para su tratamiento en la EDAR de la propia fábrica y poder cumplir con la legislación de vertidos de la correspondiente Confederación Hidrográfica.

Se han llevado a cabo medidas aleatorias para determinar la ecotoxicidad de la purga de la torre de refrigeración y se han comparado los resultados con los de la purga de una torre de refrigeración

de características y régimen de operación semejantes, pero que opera con agua de aporte directamente de la red municipal (conductividad media de 800  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). También se ha medido de forma directa *in situ* otros parámetros, concretamente la conductividad y la concentración de isotiazolona (**Tabla 15**).

**Tabla 15.** Análisis comparativo de la ecotoxicidad en la purga de las torres de refrigeración

| Fecha      | Torre de refrigeración con agua de aporte regenerada |                     |                                                     | Torre de refrigeración con agua de aporte de red municipal |                     |                                                     |
|------------|------------------------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------------------|
|            | Ecotoxicidad UT (Ecot./m <sup>3</sup> )              | Isotiazolona (mg/L) | Conductividad eléctrica ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) | Ecotoxicidad UT (Ecot./m <sup>3</sup> )                    | Isotiazolona (mg/L) | Conductividad eléctrica ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) |
| 17/08/2020 | 6,0                                                  | 510                 | 1980                                                | 10,9                                                       | 380                 | 2010                                                |
| 24/08/2020 | 6,9                                                  | 505                 | 2090                                                | 12,0                                                       | 390                 | 1980                                                |
| 28/08/2020 | 7,3                                                  | 450                 | 1870                                                | 13,5                                                       | 510                 | 1990                                                |

Se puede detectar cómo los valores de ecotoxicidad son más altos en la torre que utiliza el agua de la red municipal en comparación con la del efluente regenerado, aunque ambas torres funcionan con la misma concentración de biocida y la misma conductividad de consigna de purgado. Esto puede ser debido a la interacción del biocida con otras especies (sales presentes en el agua de aporte de red), lo que hace que la concentración residual de biocida sea menor en comparación a la obtenida en la purga de la torre que emplea el agua regenerada.

Por lo tanto, la aplicación del agua regenerada en la torre de refrigeración no sólo minimiza el consumo de agua en la planta, con las ventajas ambientales asociadas, además proporciona ventajas operacionales ya que el agua residual con biocida que antes se enviaba a la EDAR de la planta suponía un alto riesgo de afectar a los tratamientos biológicos. Además, del menor consumo de biocida para cumplir con la concentración recomendada residual del mismo, el efluente regenerado tras su uso final produce una reducción en la toxicidad del vertido final generado y, por lo tanto, un beneficio para la propia fábrica y el medio ambiente,

La funcionalidad plena del proceso de reutilización y regeneración viene establecida por los análisis periódicos establecidos según el Real Decreto 865/2003, que establece los criterios de Prevención de la *Legionella*. La normativa establece la obligatoriedad de realizar análisis fisicoquímicos mensuales (pH, conductividad, concentración de hierro libre (II) y turbidez), así como análisis microbiológicos (aerobios a 36 °C y 22 °C) también mensuales y análisis trimestrales

de *Legionella spp.* Son habituales las inspecciones sanitarias, donde se revisan los informes y resultados, el diagnóstico de situación, el programa de mantenimiento y la toma de decisiones ante cualquier desviación en el proceso que entrañe un riesgo para la Salud Pública.

Los resultados (**Tabla 16** y **Tabla 17**) han sido realizados por la empresa del servicio de biocida contratada y encargada por la propiedad, siendo todos los ensayos realizados por un laboratorio debidamente acreditado por ENAC. Los resultados obtenidos a nivel microbiológico cumplen perfectamente con lo establecido, aerobios en niveles por debajo de 10.000 UFC/ml como valor paramétrico y plena ausencia de *Legionella spp.* También los parámetros fisicoquímicos han sido satisfactorios.

**Tabla 16.** Análisis microbiológico mensual de las torres de refrigeración según R.D. 865/2003

| Mes                              | Recuento de aerobios a 22°C (UFC/ml) | Recuento de aerobios a 36°C (UFC/ml) | <i>Legionella spp.</i> |
|----------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------------|
| Valor paramétrico <10.000 UFC/ml |                                      |                                      |                        |
| Febrero 2019                     | 1.800                                | 970                                  |                        |
| Marzo 2019                       | 3.700                                | 2.800                                |                        |
| Abril 2019                       | 810                                  | 590                                  | No detectada           |
| Mayo 2019                        | 550                                  | 60                                   |                        |
| Junio 2019                       | 200                                  | 340                                  |                        |
| Julio 2019                       | 8.700                                | 9.500                                | No detectada           |
| Agosto 2019                      | 7.500                                | 8.100                                |                        |
| Septiembre 2019                  | 230                                  | 260                                  |                        |
| Octubre 2019                     | 350                                  | 410                                  | No detectada           |
| Noviembre 2019                   | 120                                  | 310                                  |                        |
| Diciembre 2019                   | 340                                  | 380                                  |                        |
| Enero 2020                       | 300                                  | 670                                  | No detectada           |
| Febrero 2020                     | 60                                   | 100                                  |                        |
| Marzo 2020                       | 100                                  | 356                                  |                        |

**Tabla 17.** Análisis fisicoquímico mensual de las torres de refrigeración según R.D. 865/2003

|                                                     | FeB.19   | Mar.19   | Abr. 19  | May.19   | Jun. 19  | Jul. 19  | Ago.19   | Sep.19   | Oct.19   | Nov.19   | Dic.19   | Ene.20   | Feb.20   | Mar.20   |
|-----------------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Temperatura (°C)                                    | 18,2     | 21,9     | 24,1     | 25,1     | 24,5     | 23,5     | 24,2     | 23,5     | 19,5     | 18,4     | 17,5     | 15,6     | 15,7     | 15,3     |
| pH<br>Valor paramétrico<br>6,5-9,0                  | 7,4      | 7        | 7,3      | 7,9      | 7,3      | 7,56     | 7,34     | 7,5      | 7,1      | 6,98     | 7,45     | 8,1      | 7,08     | 7,56     |
| Conductividad<br>(µS/cm)<br>Setpoint 3.500<br>µS/cm | 638      | 741      | 811      | 1.100    | 2.100    | 1.050    | 870      | 1.250    | 2.200    | 2.150    | 2.200    | 2.890    | 2.790    | 3.010    |
| Hierro (mg/L)<br>Valor paramétrico<br><2 mg/L       | 0,1991   | 0,2842   | 0,9873   | 1,1214   | 0,5432   | 0,5230   | 0,8971   | 0,2743   | 0,4821   | 1,523    | 1,125    | 0,667    | 0,567    | 0,645    |
| Biocida (mg/L)                                      | >200     | >200     | 180      | >200     | 190      | >200     | >200     | 190      | 200      | 250      | 300      | 350      | 200      | 180      |
| Turbidez (UNT)<br>valor paramétrico<br><15 UNT      | 1,60     | 1,60     | 2,10     | 3,00     | 3,00     | 2,50     | 0,00     | 1,10     | 0,85     | 0,50     | 0,08     | 0,95     | 0,10     | 1,80     |
| RESUMEN                                             | CORRECTO | CORRECTO | CORRECTO | CORRECTO | CORRECTO | CORRECTO | CORRECTO | CORRECTO | CORRECTO | CORRECTO | CORRECTO | CORRECTO | CORRECTO | CORRECTO |

### 3.6.3. Análisis y determinación de las correlaciones paramétricas industriales

En las mediciones diarias realizadas en la fase industrial se observaron ciertos valores anómalos de los parámetros, bien porque estaban fuera de rango, bien porque alcanzaban valores críticos que pueden afectar al rendimiento técnico, aunque cumplieran con la legislación vigente. Por ello, se aplicó el diagrama de Pareto como método estadístico para determinar que parámetros analizados en el agua regenerada son estadísticamente significativos, considerando únicamente los valores anómalos (**Figura 25**), aunque son pocos los que se desvían de la normalidad operativa. Los parámetros significativos según este estudio son los que suman el 80% de la frecuencia acumulada. Se han seleccionado los siguientes factores como críticos: concentración de hierro superior a 1,5 mg/L, dado que se aproxima a los valores que pueden afectar a la instalación (el valor máximo permitido es de 2,0 mg/L); concentración de cloro libre superior a 2,0 mg/L, ya que supera el límite legal y se trabaja en un intervalo más corrosivo por el poder oxidante del mismo; concentración de biocida isotiazolona inferior a 250 mg/L, por ser una concentración residual de biocida muy baja implicando un mayor riesgo de desarrollo microbiológico; conductividad eléctrica superior a 2,5 mS/cm y pH superior a 8,5 ya que el agua adquiere un carácter incrustante, afectando

negativamente al mantenimiento y a la eficiencia energética. El parámetro con mayor frecuencia de valores anómalos en el período estudiado fue la concentración de isotiazolona, seguida de la conductividad eléctrica y la concentración de hierro. Los parámetros con menor frecuencia de valores anómalos fueron el pH y la concentración de cloro libre. El 80% de la frecuencia acumulada se alcanzó con la concentración de isotiazolona y la conductividad eléctrica. En cambio, la concentración de hierro, el cloro residual y el pH son los parámetros con menor frecuencia de valores anómalos. Estos resultados se consideran plenamente satisfactorios, dado que los menos influyentes son los regulados por el R.D. 865/2003. Por tanto, se concluye que no se obtienen desviaciones en la compatibilidad de la operatividad con el efluente regenerado.

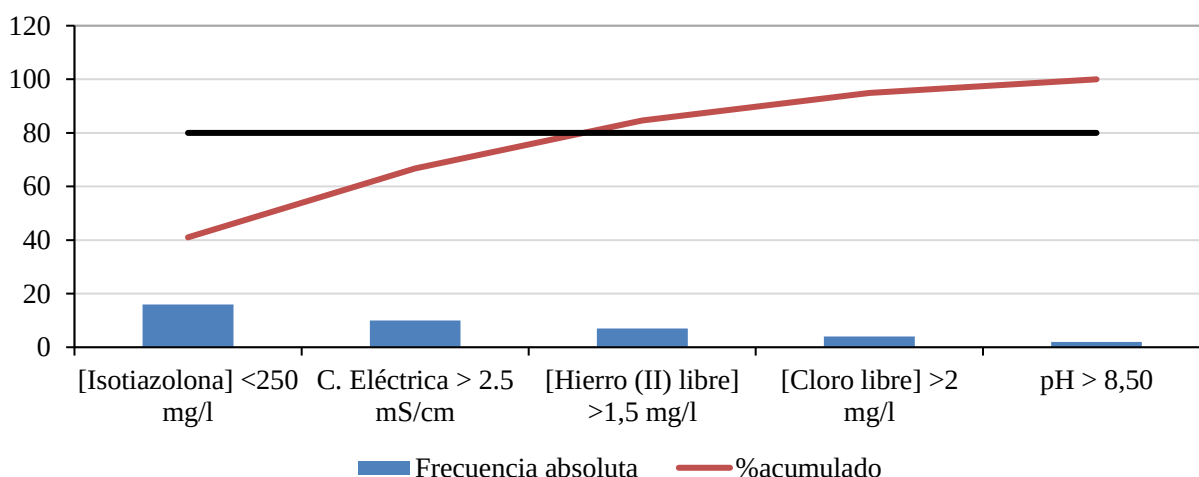


**Figura 25.** Diagrama de Pareto de parámetros atípicos obtenidos en fase industrial

Los resultados promedio industriales obtenidos semanalmente (**Tabla 14**) se emplearon para obtener modelos de interacción y dependencia entre las variables más representativas en la torre de refrigeración con el agua regenerada. Con estos modelos se pretende facilitar la aplicación de agua regenerada en otras torres de refrigeración, así como conocer las posibles sinergias, y dependencias entre las variables manipuladas/controladas. Este aspecto mejorará la prevención de riesgos, el control de parámetros desviados y el mantenimiento predictivo. Por criterios técnicos se han seleccionado las siguientes variables en cada una de las interacciones:

- Concentración de biocida [100 - 500] mg/L como variable dependiente del pH [7,00 - 8,60] y la conductividad eléctrica [1.500 - 3000]  $\mu\text{S}/\text{cm}$  como variables independientes.
- Concentración de biocida [100 - 500] mg/L como variable dependiente del pH [7,00 - 8,60] y de la concentración de cloro libre [0,06 - 2,20] mg/L.

- Concentración de hierro [0,02 - 2,00] mg/L como variable dependiente de la concentración del biocida [100 - 500] mg/L y del cloro libre [0,06 - 2,20] mg/L como variables independientes.

La primera propuesta de variables no dio lugar a ninguna correlación con buen ajuste. Sin embargo, las otras dos propuestas correlacionaron, ajustándose a modelos matemáticos lineales. Se estudiaron otros modelos y posibles dependencias paramétricas, sin embargo, no se obtuvieron correlaciones adecuadas. Se llevó a cabo el análisis de la varianza (ANOVA) utilizando una ecuación polinómica empírica de primer grado (**Ecuación 4**) donde Y es la variable dependiente,  $x_i$  y  $x_j$  representan las variables independientes y  $b_0$ ,  $b_i$  y  $b_j$  son los coeficientes de regresión correspondientes:

$$Y = b_0 + b_i x_i + b_j x_j \quad \textbf{Ecuación 4}$$

El análisis estadístico que considera la regresión multivariable para la concentración de biocida, el cloro libre y el pH proporciona un valor adecuado tanto de  $R^2$  como de F, siendo el valor de F menor que el nivel  $\alpha$  correspondiente a la confianza seleccionada, por lo que se concluye que existe correlación entre las tres variables (**Tabla 18**).

**Tabla 18.** Correlación paramétrica: concentración de biocida (mg/L) como variable dependiente del pH y de la concentración de cloro libre (mg/L)

| Parámetros estadísticos de ajuste                                                                  |                                                                                                                           | Nivel de confianza estadístico | Análisis ANOVA     |       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------|-------|
| R <sup>2</sup> ajustado                                                                            | 0,9143                                                                                                                    | 95%<br>α = 0,05                | Valor crítico de F | 0,032 |
| Error típico                                                                                       | 0,0075                                                                                                                    |                                |                    |       |
| Modelo lineal de ajuste:<br>[Biocida(mg/L)] = 3550,65 – 419,62 · pH – 82,48 · [cloro libre (mg/L)] |                                                                                                                           |                                |                    |       |
| Rangos de estudio                                                                                  | Concentración residual de biocida: 100 - 500 mg/L.<br>pH: 7,00 – 8,60.<br>Concentración de cloro libre: 0,06 – 2,20 mg/L. |                                |                    |       |

Atendiendo al modelo matemático de ajuste, según el signo negativo de sus coeficientes, la concentración de biocida aumenta cuando el pH y/o el cloro libre disminuyen. Se espera que la correlación con el ácido acético sea como la del pH, teniendo una mayor concentración de biocida en el agua, es decir, menor consumo de biocida, cuando la concentración de ácido acético es mayor,

y el pH es menor. Por lo tanto, como el agua regenerada utilizada en las torres de refrigeración tiene un pH ácido que aumenta para alcanzar valores casi neutros, es coherente que haya un mayor consumo de biocida al aumentar el pH. En el caso de la concentración de cloro libre, que es un biocida con mayor poder oxidante, se observa que cuanto mayor es la concentración residual mayor es el consumo de isotiazolona.

La concentración de biocidas y la concentración de cloro libre se correlaciona con la concentración de hierro (**Tabla 19**). Se obtienen valores adecuados de  $R^2$  y de F, siendo el valor de F mayor que el nivel  $\alpha$  correspondiente a la confianza seleccionada, por lo que se concluye que existe una correlación entre las tres variables. El signo positivo de sus coeficientes implica un aumento de la concentración de hierro (y, por tanto, del grado de corrosión de la instalación) cuando aumenta la concentración de biocida y/o el cloro libre en el agua. El coeficiente asociado a la concentración de cloro libre es aproximadamente 10 veces mayor, lo que corrobora el mayor poder de oxidación e influencia como biocida oxidante.

**Tabla 19.** Correlación paramétrica: concentración de hierro libre (mg/L) como variable dependiente de la concentración residual de biocida (mg/L) y de la concentración de cloro libre (mg/L)

| Parámetros estadísticos de ajuste                                                                                |                                                                                                                                                     | Nivel de confianza estadístico | Análisis ANOVA     |       |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------|-------|
| R <sup>2</sup> ajustado                                                                                          | 0,8895                                                                                                                                              | 95%<br>α = 0,05                | Valor crítico de F | 0,028 |
| Error típico                                                                                                     | 0,0093                                                                                                                                              |                                |                    |       |
| Modelo lineal de ajuste:<br>[Fe (mg/L)] = 0,4441 + 0,000829 · [Biocida (mg/L)] + 0,009312 · [Cloro libre (mg/L)] |                                                                                                                                                     |                                |                    |       |
| Rangos de estudio                                                                                                | Concentración de hierro: 0,02 – 2,00 mg/L.<br>Concentración residual de biocida: 100 - 500 mg/L.<br>Concentración de cloro libre: 0,06 – 2,20 mg/L. |                                |                    |       |

### 3.6.4. Predicción y análisis de las correlaciones industriales

Las correlaciones propuestas en el apartado anterior fueron analizadas para predecir la dosis de biocida (isotiazolonas) y la concentración de hierro en el circuito de refrigeración, asegurando el cumplimiento de las recomendaciones del fabricante del biocida, así como legislación vigente. Aunque es cierto que las correlaciones proporcionan resultados satisfactorios estadísticamente, la simulación es necesaria para evaluar la reproductibilidad de las variables y sus verdaderos

significados físicos. Los intervalos de validez y funcionalidad obtenidos permitirán al personal de mantenimiento y responsable de las instalaciones mejorar el mantenimiento predictivo y la operatividad de los circuitos. Los intervalos estudiados para cada una de las variables en el análisis de superficie fueron:

- Concentración de biocida: Para el caso de la isotiazolona estudiada en esta fase se analiza en el intervalo de 100 a 500 mg/L, en el cual se asegura un mayor respeto por el medio ambiente, así como un mayor ahorro económico, respecto a dosis mayores.
- pH: Se estudia el intervalo permitido por el Real Decreto 865/2003, que va de 6,5 a 9.
- Cloro libre residual: Se estudia el intervalo permitido por el Real Decreto 865/2003, que va de 0 a 2 mg/L.
- Concentración de hierro: Se estudia el intervalo permitido por el Real Decreto 865/2003, que va de 0 a 2 mg/L. Se considera que valores iguales o superiores a 0,95 mg/L denotan fenómenos de corrosión.

La **Tabla 20** muestra la concentración esperada de biocida en función de la concentración de cloro y el pH (**Ecuación 5**). Los incrementos de cada una de las variables se han seleccionado de acuerdo con la resolución del equipo de medición de campo y cubriendo cada una de las variables en los valores permitidos por la legislación vigente tal y como se ha indicado anteriormente:

$$[\text{Biocida}(\text{mg/L})] = 3550,65 - 419,62 \cdot \text{pH} - 82,48 \cdot [\text{Cloro libre}(\text{mg/L})] \quad \text{Ecuación 5}$$

**Tabla 20.** Predicción de la concentración residual de biocida (mg/L) en función de la concentración de cloro libre (mg/L) y del pH

| Cloro<br>libre<br>(mg/L) | pH   |      |      |      |      |      |      |      |      |               |      |      |      |      |
|--------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|---------------|------|------|------|------|
|                          | 6,50 | 6,70 | 6,90 | 7,10 | 7,30 | 7,50 | 7,70 | 7,90 | 8,10 | 8,30          | 8,50 | 8,70 | 8,90 | 9,10 |
| 0,00                     | 823  | 739  | 655  | 571  | 487  | 404  | 320  | 236  | 152  | 68            |      |      |      |      |
| 0,10                     | 815  | 731  | 647  | 563  | 479  | 395  | 311  | 227  | 143  | 60            |      |      |      |      |
| 0,20                     | 807  | 723  | 639  | 555  | 471  | 387  | 303  | 219  | 135  | 51            |      |      |      |      |
| 0,30                     | 798  | 714  | 631  | 547  | 463  | 379  | 295  | 211  | 127  | 43            |      |      |      |      |
| 0,40                     | 790  | 706  | 622  | 538  | 454  | 371  | 287  | 203  | 119  | 35            |      |      |      |      |
| 0,50                     | 782  | 698  | 614  | 530  | 446  | 362  | 278  | 194  | 110  | 27            |      |      |      |      |
| 0,60                     | 774  | 690  | 606  | 522  | 438  | 354  | 270  | 186  | 102  | 18            |      |      |      |      |
| 0,70                     | 765  | 681  | 598  | 514  | 430  | 346  | 262  | 178  | 94   | 10            |      |      |      |      |
| 0,80                     | 757  | 673  | 589  | 505  | 421  | 338  | 254  | 170  | 86   | 2             |      |      |      |      |
| 0,90                     | 749  | 665  | 581  | 497  | 413  | 329  | 245  | 161  | 77   | Área roja: <0 |      |      |      |      |
| 1,00                     | 741  | 657  | 573  | 489  | 405  | 321  | 237  | 153  | 69   |               |      |      |      |      |
| 1,10                     | 732  | 648  | 565  | 481  | 397  | 313  | 229  | 145  | 61   |               |      |      |      |      |
| 1,20                     | 724  | 640  | 556  | 472  | 388  | 305  | 221  | 137  | 53   |               |      |      |      |      |
| 1,30                     | 716  | 632  | 548  | 464  | 380  | 296  | 212  | 128  | 45   |               |      |      |      |      |
| 1,40                     | 708  | 624  | 540  | 456  | 372  | 288  | 204  | 120  | 36   |               |      |      |      |      |
| 1,50                     | 699  | 615  | 532  | 448  | 364  | 280  | 196  | 112  | 28   |               |      |      |      |      |
| 1,60                     | 691  | 607  | 523  | 439  | 355  | 272  | 188  | 104  | 20   |               |      |      |      |      |
| 1,70                     | 683  | 599  | 515  | 431  | 347  | 263  | 179  | 95   | 12   |               |      |      |      |      |
| 1,80                     | 675  | 591  | 507  | 423  | 339  | 255  | 171  | 87   | 3    |               |      |      |      |      |
| 1,90                     | 666  | 582  | 499  | 415  | 331  | 247  | 163  | 79   |      |               |      |      |      |      |
| 2,00                     | 658  | 574  | 490  | 406  | 322  | 239  | 155  | 71   |      |               |      |      |      |      |

Bombas dosificadoras calibradas en:

- Set point [biocida]: 500 mg/L
- Set point [cloro libre]: 2,20 mg/L

En base a los resultados reflejados en la **Tabla 20** se observa cómo en el proceso se mantiene una concentración óptima de biocida en el agua (100 - 500 mg/L) manteniendo el pH entre 7,3 y 7,7 para cualquier valor de cloro libre en el agua (0 - 2 mg/L). Esto supone el 34% de los puntos analizados (región verde, **Tabla 20**). No es posible trabajar con valores de pH superiores a 8,1 y concentración de cloro libre superior a 0,6 mg/L porque en estas condiciones la concentración de biocida no alcanza el valor mínimo recomendado, es decir, el 8,5% de los puntos analizados (región amarilla, **Tabla 20**). En el intervalo de pH entre 6,5 y 6,7, para cualquier valor estudiado de concentración de cloro libre, se obtienen concentraciones elevadas de biocida, esto es técnicamente eficaz, pero económicamente más costoso, y supone el 23,8% de los puntos analizados (región azul, **Tabla 20**). Los puntos restantes, generalmente para pH superior a 8,5 y

cualquier valor de cloro libre en el intervalo estudiado, hacen que el algoritmo no sea válido. Es el 33,3% de los puntos analizados (región roja, **Tabla 20**). Los valores con tonalidad blanca proporcionan un 95% de confianza porque están en los límites del modelo, que son los intervalos de medición diarios máximos y mínimos.

La **Tabla 21** representa la concentración de hierro (nivel de corrosión) en función de las concentraciones de cloro y biocida en el agua (**Ecuación 6**). En el caso del efluente recuperado, la correlación entre estas variables es la siguiente:

$$[\text{Fe (mg/L)}] = 0,4441 + 0,000829 \cdot [\text{Biocida(mg/L)}] + 0,009312 \cdot [\text{cloro libre (mg/L)}]$$

**Ecuación 6**

**Tabla 21.** Predicción de la concentración de hierro (II) libre (mg/L) en función de la concentración residual de biocida (mg/L) y de la concentración de cloro libre (mg/L)

| Cloro libre<br>(mg/L) | Concentración residual de biocida isotiazolona (mg/L) |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------------------|-------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                       | 100                                                   | 150  | 200  | 250  | 300  | 350  | 400  | 450  | 500  | 550  | 600  | 650  | 700  | 800  |
| 0,00                  | 0,53                                                  | 0,57 | 0,61 | 0,65 | 0,69 | 0,73 | 0,78 | 0,82 | 0,86 | 0,90 | 0,94 | 0,98 | 1,02 | 1,12 |
| 0,10                  | 0,53                                                  | 0,57 | 0,61 | 0,65 | 0,69 | 0,74 | 0,78 | 0,82 | 0,86 | 0,90 | 0,94 | 0,98 | 1,03 | 1,11 |
| 0,20                  | 0,53                                                  | 0,57 | 0,61 | 0,65 | 0,69 | 0,74 | 0,78 | 0,82 | 0,86 | 0,90 | 0,94 | 0,98 | 1,03 | 1,11 |
| 0,30                  | 0,53                                                  | 0,57 | 0,61 | 0,65 | 0,70 | 0,74 | 0,78 | 0,82 | 0,86 | 0,90 | 0,94 | 0,99 | 1,03 | 1,11 |
| 0,40                  | 0,53                                                  | 0,57 | 0,61 | 0,66 | 0,70 | 0,74 | 0,78 | 0,82 | 0,86 | 0,90 | 0,95 | 0,99 | 1,03 | 1,11 |
| 0,50                  | 0,53                                                  | 0,57 | 0,61 | 0,66 | 0,70 | 0,74 | 0,78 | 0,82 | 0,86 | 0,90 | 0,95 | 0,99 | 1,03 | 1,11 |
| 0,60                  | 0,53                                                  | 0,57 | 0,62 | 0,66 | 0,70 | 0,74 | 0,78 | 0,82 | 0,86 | 0,91 | 0,95 | 0,99 | 1,03 | 1,11 |
| 0,70                  | 0,53                                                  | 0,57 | 0,62 | 0,66 | 0,70 | 0,74 | 0,78 | 0,82 | 0,87 | 0,91 | 0,95 | 0,99 | 1,03 | 1,11 |
| 0,80                  | 0,53                                                  | 0,58 | 0,62 | 0,66 | 0,70 | 0,74 | 0,78 | 0,82 | 0,87 | 0,91 | 0,95 | 0,99 | 1,03 | 1,11 |
| 0,90                  | 0,54                                                  | 0,58 | 0,62 | 0,66 | 0,70 | 0,74 | 0,78 | 0,83 | 0,87 | 0,91 | 0,95 | 0,99 | 1,03 | 1,12 |
| 1,00                  | 0,54                                                  | 0,58 | 0,62 | 0,66 | 0,70 | 0,74 | 0,79 | 0,83 | 0,87 | 0,91 | 0,95 | 0,99 | 1,03 | 1,12 |
| 1,10                  | 0,54                                                  | 0,58 | 0,62 | 0,66 | 0,70 | 0,74 | 0,79 | 0,83 | 0,87 | 0,91 | 0,95 | 0,99 | 1,03 | 1,12 |
| 1,20                  | 0,54                                                  | 0,58 | 0,62 | 0,66 | 0,70 | 0,75 | 0,79 | 0,83 | 0,87 | 0,91 | 0,95 | 0,99 | 1,04 | 1,12 |
| 1,30                  | 0,54                                                  | 0,58 | 0,62 | 0,66 | 0,70 | 0,75 | 0,79 | 0,83 | 0,87 | 0,91 | 0,95 | 1,00 | 1,04 | 1,12 |
| 1,40                  | 0,54                                                  | 0,58 | 0,62 | 0,66 | 0,71 | 0,75 | 0,79 | 0,83 | 0,87 | 0,91 | 0,95 | 1,00 | 1,04 | 1,12 |
| 1,50                  | 0,54                                                  | 0,58 | 0,62 | 0,67 | 0,71 | 0,75 | 0,79 | 0,83 | 0,87 | 0,91 | 0,96 | 1,00 | 1,04 | 1,12 |
| 1,60                  | 0,54                                                  | 0,58 | 0,62 | 0,67 | 0,71 | 0,75 | 0,79 | 0,83 | 0,87 | 0,91 | 0,96 | 1,00 | 1,04 | 1,12 |
| 1,70                  | 0,54                                                  | 0,58 | 0,63 | 0,67 | 0,71 | 0,75 | 0,79 | 0,83 | 0,87 | 0,92 | 0,96 | 1,00 | 1,04 | 1,12 |
| 1,80                  | 0,54                                                  | 0,59 | 0,63 | 0,67 | 0,71 | 0,75 | 0,79 | 0,83 | 0,88 | 0,92 | 0,96 | 1,00 | 1,04 | 1,12 |
| 1,90                  | 0,54                                                  | 0,59 | 0,63 | 0,67 | 0,71 | 0,75 | 0,79 | 0,83 | 0,88 | 0,92 | 0,96 | 1,00 | 1,04 | 1,12 |
| 2,00                  | 0,55                                                  | 0,59 | 0,63 | 0,67 | 0,71 | 0,75 | 0,79 | 0,84 | 0,88 | 0,92 | 0,96 | 1,00 | 1,04 | 1,13 |

Bombas dosificadoras calibradas en:

- Set point [biocida]: 500 mg/L
- Set point [cloro libre]: 2,20 mg/L

Independientemente de las concentraciones de las variables estudiadas a las diferentes concentraciones, nunca se alcanza un nivel de corrosión superior al especificado por la legislación vigente (2 mg/L). Este aspecto indica la compatibilidad del efluente con los biocidas empleados, reflejado en el 73% de los puntos en función de la resolución del equipo de medida (zona verde, **Tabla 21**). Existe una tendencia, cuanto mayor es la concentración de cloro y biocida, mayor es el grado de corrosión en la instalación, observándose un porcentaje de situaciones, 27% de los puntos, que dan lugar a concentraciones de hierro por encima de 0,95 mg/L, por ejemplo, cuando la concentración de biocida es superior a 650 mg/L, por encima de la recomendación del fabricante (zona roja, **Tabla 21**). Se considera que concentraciones de hierro superiores a 0,95 mg/L indican un aumento de los fenómenos de corrosión. Los valores en tonalidad blanca proporcionan un 95% de confianza porque se interpolan en los intervalos de medición diarios máximos y mínimos.

### 3.6.5. Economía del proyecto

Para estudiar la viabilidad económica del proyecto, se realizó un análisis cuantitativo del coste de inversión frente al ahorro de agua (**Figura 26**). Para ello se considera una inversión de 21.663 € para la instalación y puesta en marcha del tratamiento. El caudal recuperado es de 5 m<sup>3</sup>/h, obtenido durante 253 días de trabajo con 8 horas de funcionamiento al día, que son las condiciones de funcionamiento del proceso de lavado. Considerando que el tratamiento catalítico con carbón activo evita el coste del agua de red municipal (cuyo coste medio asciende a 2,64 €/m<sup>3</sup>), se consigue un ahorro anual de 26.716 €. El rendimiento del tratamiento de carbón después de un año de funcionamiento indica que todavía tiene actividad catalítica, no obstante, se supondrá que al cabo de 30 meses, el lecho catalítico (carbón activo lavado al ácido y soporte de sílex) tendrán que ser sustituidos, principalmente debido a la pérdida de las propiedades granulométricas y texturales, lo que podría dar lugar a una reducción del tamaño de las partículas y su pérdida con el efluente tratado junto con una reducción del rendimiento global del proceso. Por otra parte, en lo que respecta a la inversión, se considerará un mantenimiento preventivo mensual por un importe de 865 €/mes para la verificación de las variables más significativas, la toma de muestras de carbón y el análisis de las desviaciones por parte de dos técnicos cualificados trasladados a la instalación con todos los gastos asociados al viaje y desplazamiento. Bajo estas condiciones económicas, se puede concluir que el beneficio adquiere valores positivos aproximadamente a partir de mes 16 desde su instalación y puesta en marcha (**Figura 26**).

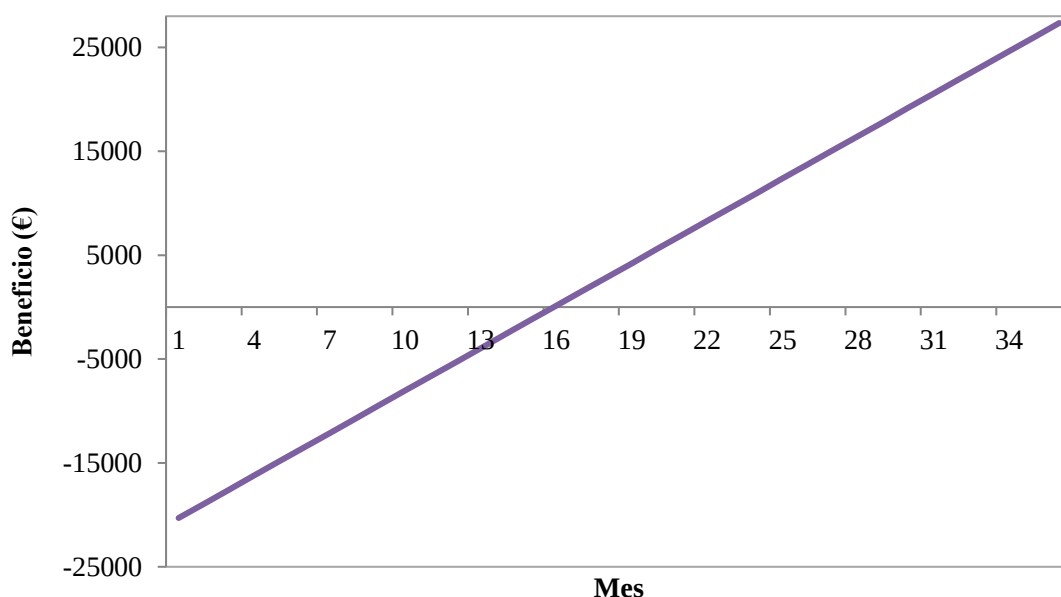


**Figura 26.** Beneficio frente al tiempo de la instalación industrial considerando la inversión, el mantenimiento preventivo mensual y el cambio de carbón activo catalítico

Aportando un estudio económico más detallado, se debe considerar otros costes asociados al funcionamiento del equipo, tales como el agua que se emplea en los lavados de los filtros o el consumo de energía de bombeo. Para la primera partida se emplearán 15 minutos de lavado al día con un caudal de  $16 \text{ m}^3/\text{h}$  para el lecho zeolítico, así como un caudal de  $10 \text{ m}^3/\text{h}$  para cada uno de los filtros de carbón durante 15 minutos. Este coste asciende a 188 €/mes, y por tanto se puede considerar que la partida es prácticamente despreciable.

El grupo de presión, que lleva a su vez implementado el variador de frecuencia para la optimización del consumo, opera con 4 CV y, asumiendo un coste de la energía de 0,076 €/KWh aproximadamente, supone un coste de 57 €/mes que de igual forma no se considerará en la amortización anteriormente especificada. La vida útil del lecho de zeolitas puede prolongarse más de 5 años, en ese caso el coste ascendería a 1.330 €/carga, aspecto que no se considera en la amortización y retorno de la inversión por haberse realizado en un plazo de cuatro años. No obstante, incluso considerando este supuesto, el proyecto sería igualmente rentable una vez superado el 16º mes.



## 4. CONCLUSIONES

Tras el desarrollo de la investigación se concluye que la recuperación del efluente procedente del lavado y desinfección de las botellas PET mediante el proceso propuesto es viable, desarrollándose un proceso industrial sencillo y automatizado. Las propiedades fisicoquímicas del efluente a regenerar (pH 3,8 y conductividad media de 120  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) con un contenido residual de ácido peracético son adecuadas como alternativa de aporte a los circuitos de refrigeración mediante un tratamiento de descomposición de peróxido de hidrógeno con carbón activo lavado al ácido de propiedades fisicoquímicas específicas. A continuación, se enumeran las conclusiones correspondientes a las distintas fases de la investigación:

En referencia a la fase de escala de laboratorio:

- Es viable el pretratamiento del efluente mediante un proceso de coagulación/floculación seguido de una flotación mediante DAF dadas las dos fases generadas, sin embargo, el ajuste de pH no aporta buenos resultados en la descomposición catalítica con el carbón activo lavado al ácido.
- El carbón comercial lavado al ácido de cáscara de coco ha sido el que proporciona una mejor descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno. El tiempo de descomposición se establece en 15 minutos independientemente de la relación adsorbente/adsorbato. El grupo fenólico de su superficie es el causante de la descomposición del peróxido de hidrógeno. Este grupo se ve neutralizado con el ajuste de pH en la coagulación/floculación por lo que se descarta incluir esta operación como pretratamiento. Se recomienda trabajar en el intervalo de pH de [3,2-6,0] para asegurar la funcionalidad del carbón sin mermar su rendimiento catalítico.
- La reacción se ajusta a una cinética de orden uno respecto al peróxido de hidrógeno cuyas constantes oscilan entre 7-8 min<sup>-1</sup>.
- El proceso de descomposición del peróxido de hidrógeno favorece la acidificación del efluente consecuencia de la generación de ácido acético residual. Este compuesto no se adsorbe en la superficie del carbón incluso a las condiciones de temperatura más desfavorables (15°C) más de un 9,17% (% de especie adsorbida) por lo que se considera que la etapa controlante es la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno. El proceso de adsorción para el sistema se ajusta a las isothermas de Freundlich.
- El efluente regenerado es compatible con tres biocidas no oxidantes comerciales en base a isotiazolonas, sales de amonio cuaternario y THPS registradas como TP11 por el Ministerio de Sanidad, Consumo y Bienestar Social. Este aspecto aporta la posibilidad del cambio de sustancia biocida habitual en los circuitos de refrigeración ante la posible resistencia microbiológica o por cualquier otra causa en el mantenimiento preventivo. Experimenta mayor reducción de concentración residual la isotiazolona por la reacción de oxidación que puede experimentar con pequeñas trazas de peróxido de hidrogeno y/o APA (reacción de Baeyer-Villiger). No obstante, este último aporta excelentes resultados en la fase industrial.

En referencia a la fase de escala industrial:

- El efluente cumple con los criterios higiénico-sanitarios de calidad del agua en las torres

de refrigeración durante un año que se definen en el R.D. 865/2003 según se establece en el programa de mantenimiento oficial reglado por Sanidad. Se considera que se ha alcanzado una plena funcionalidad de la instalación (a nivel fisicoquímico y microbiológico).

- La monitorización diaria durante diez semanas de la calidad en las torres de refrigeración permite obtener modelos de ajuste entre las variables más importantes en la operatividad de la torre, ayudando a los responsables de las instalaciones a obtener un mantenimiento predictivo e implementar las correspondientes medidas preventivas. La validez de los modelos la corroboran los resultados analíticos definidos en el programa de mantenimiento. Las desviaciones paramétricas según el análisis de Pareto determinan como parámetros no conformes los no regulados por el R.D. 865/2003. Las variables que presentan correlación son la concentración de biocida isotiazolona en función del pH y el cloro libre, así como la concentración de hierro en función de las concentraciones residuales de isotiazolona y cloro libre.
- Se puede emplear el biocida isotiazolona combinado con el hipoclorito de sodio como biocida de refuerzo, el sistema aporta funcionalidad y concentraciones residuales adecuadas para ambos.
- La ecotoxicidad de la purga de la torre que emplea el efluente regenerado es menor respecto a otra de características mecánicas/operaciones semejantes cuyo aporte es agua de la red municipal. Este aspecto indica que la afección a los tratamientos biológicos en la correspondiente EDAR serán menores obteniendo una ventaja más en toda la línea de reutilización.
- La respuesta del carbón activo en la instalación industrial indica que la pérdida de sus propiedades catalíticas durante nueve meses es mínima (evaluada por el índice azul de metileno). Este aspecto viene reflejado por la estequiometría 1:14 entre el grupo fenólico de su superficie y el peróxido de hidrógeno del efluente que se persigue eliminar.
- Los tiempos de inducción a la oxidación demuestran que el efluente es plenamente compatible con materiales habituales y de coste muy competitivo en el mercado como es el PVC.
- El proyecto es económicamente amortizable desde el mes 16º desde su instalación y puesta en marcha para la recuperación de 5 m<sup>3</sup>/h.

El proyecto de investigación industrial se presenta como un paradigma en el ámbito de la

industria alimentaria que disponga de procesos de lavado y desinfección de envases y circuitos de refrigeración por torres. Gracias al mismo se promueve la economía circular, la higiene industrial y el ahorro de agua como bien escaso.



## 5. PROPUESTAS DE INVESTIGACIÓN FUTURAS

La presente tesis doctoral muestra un proyecto con la secuencia de cambio de escala para una recuperación del efluente procedente del lavado y desinfección de envases y su reutilización en torres de refrigeración. Para ampliar la investigación del proceso estudiado en la presente tesis se pueden plantear los siguientes puntos como posibles futuras líneas de investigación:

- Reutilización del efluente en condensadores evaporativos. Si bien es cierto que el principio técnico de funcionamiento es semejante al de las torres de refrigeración (enfriamiento evaporativo), su grado de concentración es mucho mayor generalmente por su estructura mecánica y otros factores.

- Evaluación de la compatibilidad del efluente con otro tipo de biocidas no oxidantes tales como aquellos con principio activo el 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamida (DBNPA) con funcionalidad dual frente a aerobios y *Legionella*. Estos biocidas presentan excelentes resultados en materia de prevención de estos agentes patógenos aportando un mantenimiento preventivo plenamente eficaz en lo referente a la microbiología. Bronopol (2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol) podría ser otra sustancia objeto de estudio.
- Evaluación de la funcionalidad del efluente recuperado en otras necesidades que no sean los circuitos de refrigeración evaporativos, siempre y cuando se cumpla con la legislación vigente. Se plantean usos como el baldeo de zonas, limpieza de vehículos o su uso en circuitos cerrados como el de climatización (frío y/o calor) así como el de calefacción, por ejemplo, de pasteurizadores. En este último circuito, a su vez, se evaluaría la influencia paramétrica de las elevadas temperaturas en este tipo de sistemas.
- Evaluación del efluente regenerado en torres de refrigeración con materiales de naturaleza polimérica (no metálica). Si bien es cierto que se ha analizado la compatibilidad con el PVC en el proceso de recuperación se plantea la compatibilidad en torres de refrigeración de material polimérico (como por ejemplo el plástico reforzado con fibra de vidrio PRFV cuyo material se encuentra muy extendido y cuyo uso es muy común).
- Determinación de nuevos modelos de correlación empleando otras variables como por ejemplo la ecotoxicidad no analizada durante periodos de tiempo largos en la presente investigación y/o determinar si la funcionalidad de otras sustancias activas correlaciona con la conductividad eléctrica, parámetro no influyente en la fase industrial de la presente tesis.
- Posibilidad de estudio de descomposición catalítica de peróxido de hidrógeno con otros tipos de carbones con distintos tratamientos finales en su fase de activación.



## 6. REFERENCIAS

- Ahmed J. et al., Recovery of cooling tower blowdown water through reverse osmosis (RO): review of water parameters affecting membrane fouling and pretreatment schemes. 189 (2020) 9-17, doi: 10.5004/dwt.2020.25639
- Akther, et al., Recent advances in nanomaterial-modified polyamide thin-film composite membranes for forward osmosis processes, J. Memb. Sci. 584 (2019) 20–45, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.04.064>.
- Alcalde L., et al., Eliminación de Indicadores en la Combinación de diferentes Tecnologías de Regeneración de Aguas Residuales Depuradas, Rev. Salud Ambiental.9 (1) (2009) 1–165.
- Armi J. et al., The effect of acetic acid on the pit propagation in CO<sub>2</sub> corrosion of carbon steel. Electrochemistry Communications, 10 (2) (2008) 200-203. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.11.028>.
- ASETUB, Asociación Española de Industriales de Plásticos. [www.asetub.es](http://www.asetub.es) (consultado el 29 de septiembre de 2021).

- Atei A., et al., Application of ozone treatment in cooling water systems for energy and chemical conservation, *Adv. Environ. Res.* 4 (3) (2015) 155–172, <https://doi.org/10.12989/aer.2015.4.3.155>.
- Atkins P. et al (2012). *Principios de Química*, 5º Edición Editorial Médica Panamericana.
- Barbera M., G. Gurnari, *Wastewater Treatment and Reuse in the Food Industry*, Springer, 2017.
- Barlades T., Evaluación del cloruro férrico y sulfato de aluminio, como coagulantes en el proceso de potabilización en términos de turbidez y potencial de hidrógeno de las aguas de la quebrada Rumiyacu, distrito de Moyobamba. (Tesis de pregrado), Universidad Nacional de San Martín, Buenos Aires, 2018.
- Barroso A., et al., Activated carbon surface chemistry: changes upon impregnation with Al(III), Fe(III) and Zn(II)-metal oxide catalyst precursors from NO<sub>3</sub><sup>–</sup> aqueous solutions, *Arab. J. Chem.* 12 (8) (2019) 3963–3976, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.02.018>.
- Bloushi M. et al., Performance assessment of oxidants as a biocide for biofouling control in industrial seawater cooling towers, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 59 (2018) 127-133, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.10.015>
- Bones A. Effectiveness of Biocide Substitution and Management Plan Implementation for the Control of *Legionella pneumophila* in Cooling Tower Waters (tesis de máster), Universidad del Sur de Florida, Estados Unidos, 2018.
- Brink G., et al., He Baeyer–Villiger reaction: new developments toward greener procedures, *Chem. Rev.* 04 (9) (2004) 4105–4124, <https://doi.org/10.1021/cr030011l>.
- Brigmon R. et al., The Impact of Storms on *Legionella pneumophila* in Cooling Tower Water, Implications for Human Health, *Front. Microbiol.* 11 (2020), <https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.543589>
- Buabeng-Baidoo E. et al., Study of water reuse opportunities in a large-scale milk processing plant through process integration, *Chemical Engineering Research and Design*. 121 (2017) 81-91, <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.02.031>
- Casani S. et al., A discussion paper on challenges and limitations to water reuse and hygiene in the food industry, *Water Res.* 39 (6) (2005) 1134–1146, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.12.015>.

- Cedillo c. et al., Determinación de la actividad enzimática de peroxidasas (catalasa). Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Querétaro. Memorias del Programa Verano de la Ciencia 2010
- Cogollo J.M., Water Clarification using polymerized coagulants: aluminum hydroxychloride case, DYNA 165 (78) (2011) 18–27.
- Compton M., et al., Food processing industry energy and water consumption in the Pacific Northwest, Innov. Food Sci. Emerg. Technol. 47 (2018) 371–383, <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2018.04.001>.
- Cortés C., et al., Oxidation of an activated carbon comercial and characterization of the content of superficial acid groups, Rev. Colomb. Quim. 1 (37) (2008).
- Cruz A.J., et al., Adsorption of acetic acid by activated carbons, zeolites, and other adsorbent materials related with the preventive conservation of lead objects in museum showcases, J. Chem. Eng. Data 49 (3) (2004) 725–731, <https://doi.org/10.1021/je034273w>.
- David A. et al., Use of Treated Municipal Wastewater as Power Plant Cooling System Makeup Water: Tertiary Treatment versus Expanded Chemical Regimen for Recirculating Water Quality Management Pilot-scale cooling towers installed at FTMSA (2012).
- Dery J. et al., Minimizing Risks: Use of Surface Water in Pre-Harvest Agricultural Irrigation; Part III: Peroxyacetic Acid (PAA) Treatment Methods, Cooperative Extension, University of Arizona. az1884 (2021)
- Dhokai C. et al., Role of Corrosion Inhibitors and Mixed Inhibitor Effect in Cooling Tower Chemical Treatment, Annals of the Romanian Society for Cell Biology. 6 (2021) 13160-13171, <http://annalsofrscb.ro>
- Di Pippo F. et al., Biofilm growth and control in cooling water industrial systems, Microbiology Ecology. 94 (5) (2018), DOI:10.1093/femsec/fiy044
- Dina D.J.D., et al., Adsorption of Acetic acid onto Activated Carbons obtained from Maize cobs by Chemical Activation with Zinc chloride (ZnCl<sub>2</sub>), Res. J. Chem. Sci. 9 (2) (2012) 42–49.
- Directiva (UE) 2020/2184 del Parlamento Europeo y del Consejo de 16 de diciembre de 2020 relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano.
- ECHA, European Chemical Agency. <https://echa.europa.eu> (consultado el 29 de septiembre de 2021).

- Edvinsson R., España. Patente nº ES2361203T3. Procedimiento para la producción de peróxido de hidrógeno, 2007.
- Englezos V. et al., Minimizing the environmental impact of cleaning in winemaking industry by using ozone for cleaning-in-place (CIP) of wine bottling machine, *Journal of Cleaner Production*. 233 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.097>.
- ESCMID, European Technical Guidelines for the Prevention, Control and Investigation, of Infections Caused by *Legionella* species. June 2017.
- Fallah H., et al., Reclamation of real oil refinery effluent as makeup water in cooling towers using ultrafiltration, ion exchange and multioxidant disinfectant, *Water Resour. Ind.* 23 (2020), 100123, <https://doi.org/10.1016/j.wri.2019.100123>.
- Fan R. Biochars for removal of ammonium, phosphate, and hydrogen peroxide from aqueous solutions: potential applications in agricultural and semiconductor industrial waters. (Tesis doctoral), Universidad de Delaware, 2018.
- Fang R., et al., Influence of peracetic acid modification on the physicochemical properties of activated carbon and its performance in the ozone-catalytic oxidation of gaseous benzene, *Appl. Surf. Sci.* 420 (2017) 905–910, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.228>.
- Freitas A.F., et al., Thermodynamic study of fatty acids adsorption on different adsorbents, *J. Chem. Thermodynamics*. 39 (2007) 1027–1037, <https://doi.org/10.1016/j.jct.2006.12.016>.
- Fundación Española de la nutrición. [https://www.fen.org.es/storage/app/media/pdf/FEN\\_DOSSIER\\_VF.pdf](https://www.fen.org.es/storage/app/media/pdf/FEN_DOSSIER_VF.pdf) (consultado el 29 de septiembre de 2021).
- García M. et al., (2000). Higiene general en la industria alimentaria: operaciones auxiliares de mantenimiento y transporte interno de la industria alimentaria. Recuperado de [www.biblioteca.ucm.es](http://www.biblioteca.ucm.es).
- Garrido B. et al. Sustainable recovery of wastewater to be reused in cooling towers: Towards circular economy approach, *Journal of Water Process Engineering*. 41. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102064>
- González M. et al., Highly activated screen-printed carbon electrodes by electrochemical treatment with hydrogen peroxide, *Electrochemistry Communications*. 91 (2018) 36-40, <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.05.002>

- González P., Desalación de agua mediante osmosis inversa, Ingeniería constructiva, AMV Ediciones, 2012.
- Guedidi H., et al., The effects of the surface oxidation of activated carbon, the solution pH and the temperature on adsorption of ibuprofen, Carbon 54 (2013) 432–443, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.11.059>.
- Guitián B. et al., Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for materials selection: Water for haemodialysis. Electrochimica, 56 (2011) 7772– 7779.
- Han Y., et al., The impact and mechanism of quaternary ammonium compounds on the transmission of antibiotic resistance genes, Environ. Sci. Pol. Research.26 (27) (2019) 28352–28360.
- Helmi k. et al., Assessment of flow cytometry for microbial water quality monitoring in cooling tower water and oxidizing biocide treatment efficiency., Journal of Microbiological Methods. 152 (2018) 201-209, <https://doi.org/10.1016/j.mimet.2018.06.009>
- Huang H. et al., Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 4-chlorophenol in the presence of modified activated carbons, Chemosphere 51 (2003) 935–943. doi: 10.1016/S0045-6535(03)00042-0.
- Hung S., et al., Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on Iron oxide: kinetics, mechanism, and implications, Environ. Sci. Technol. 32 (1998) 1417–1423.
- Jauto A., et al., Efficient removal of cyanide from industrial effluent using acid treated modified surface activated carbon, Energy Sour. Part A 22 (41) (2019) 2715–2724, <https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1568643>.
- Kim J. et al., Reactivity of Peracetic Acid with Organic Compounds: A Critical Review, ACS ES&T Water. 1 (1) (2021) 15-33, <https://doi.org/10.1021/acsestwater.0c00029>
- Kirby R. et al., Water in food production and processing: quantity and quality concerns. Food Control 14 (5) (2003) 283-299. [https://doi.org/10.1016/S0956-7135\(02\)00090-7](https://doi.org/10.1016/S0956-7135(02)00090-7).
- Koivunen J. et al., Disinfection of primary, secondary and tertiary treated Municipal Wastewaters, Water Research,39 (2005) 4445–4453.
- Laila B. et al., Decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on activated carbon obtained from olive stones. Chem. Technol. Biotechnol. 76 (2001) 1132-1140. <https://doi.org/10.1002/jctb.481>.
- Lavado C., et al., Adsorption of lead from industrial wastewater using activated carbons with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Rev. Soc. Quím. Perú 2 (76) (2010).

- Lee W. et al., Formation of disinfection byproducts in wash water and lettuce by washing with sodium hypochlorite and peracetic acid sanitizers, *Food Chemistry: X.* 1 (2019), <https://doi.org/10.1016/j.fochx.2018.100003>
- Li X. et al., Treatment of cooling tower blowdown water by using adsorption-electrocatalytic oxidation: Technical performance, toxicity assessment and economic evaluation, *Separation and Purification Technology.* 252 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117484>
- Liu J. et al., Food-Energy-Water Nexus for Multi-scale Sustainable Development, *Resources, Conservation & Recycling.* 154 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104565>
- Llana, Tratamiento de aguas residuales en la industria del zumo de manzana (Tesis de máster) Universidad de Oviedo, Oviedo, 2012.
- Macedonio F. et al., Recovery of water and contaminants from cooling tower plume, *Environ. Eng. Res.* 25 (2) (2020) 222-229, <https://doi.org/10.4491/eer.2018.192>
- Maharjan A. et al., Catalytic activity of magnetic iron oxide nanoparticles for hydrogen peroxide decomposition: optimization and characterization, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology.* (2020), DOI: 10.1002/jctb.6431
- Massa P. et al., Degradación catalítica de fenol con peróxido de hidrógeno: sistemas “Fenton Heterogéneo”. *Rev. Soc. Química del Perú*, 75 (2) (2009) 194-200.
- Mehmet M., et al., Disinfection of wastewater with peracetic acid: a review, *Environment International*, 30 (2) (2003) 47-55.
- Meneses Y., et al., Water reconditioning and reuse in the food processing industry: current situation and challenges, *Trends Food Sci. Technol.* 61 (2017) 72–79, <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.12.008>.
- Mestanza M., Estudio de materiales absorbentes para el tratamiento de agua contaminada (tesis doctoral), Universidad Complutense de Madrid, España, 2012.
- Tp1 para la Transición Ecológica, Guía Técnica para la Clasificación de los Residuos (2020).
- Moreno C. et al., Evaluación del peróxido de hidrógeno en la oxidación de fenol con hierro soportado sobre tela de carbón activado. *Información Tecnológica*, 18 (2) (2007) 67-72.

- Mukherjee A. et al., Thinking about water and air to attain Sustainable Development Goals during times of COVID-19 Pandemic, *Journal of Earth System Science*. 129 (180) (2020), <https://doi.org/10.1007/s12040-020-01475-0>
- Mukesh Doble Anil Kumar, *Biotreatment of Industrial Effluents*, 1ª edición, Elsevier Science & Technology, 2005, <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-7838-4.X5000-3>, 2005.
- Nemati, K. et al., Pinch methods for efficient use of water in food industry: a survey review, *Sostenibilidad*. 11 (16) (2019), <https://doi.org/10.3390/su11164492>.
- Nicoll P., et al., Forward osmosis applied to evaporative cooling make up water, *Power Plant Chemistry*. 14 (10) (2012).
- Niet T. et al., Embedding the United Nations sustainable development goals into energy systems analysis: expanding the food–energy–water nexus, *Energy, Sustainability and Society*. 11 (2021), <https://doi.org/10.1186/s13705-020-00275-0>
- Nocker A., et al., Microbiological examination of water and aerosols from four industrial evaporative cooling systems in regard to risk of *Legionella* emissions and methodological suggestions for surveillance, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. (2020), <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2020.113591>
- Norwegian Institute for Water Research. Neutralisation of hydrogen peroxide after delousing events; technology development and environmental risk assessment. REPORT SNO. 7635-2021 (2021).
- Olivera J., et al., Theoretical studies on the biocidal activity of 5-chloro-3- isothiazolone, *J. Mol. Struct.* 429 (1998) 103–110, [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(97\)00342-4](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(97)00342-4).
- Ordóñez J. et al., Prevalencia de *Legionella* en torres de refrigeración de la Comunidad de Madrid, *Medicina Clínica*, 126, (5) (2006) 189-195. <https://doi.org/10.1157/13084545>.
- Ozlem N. Evaluation of biocidal efficacy of Chloramine T trihydrate on planktonic and sessile bacteria in a model cooling tower water system, *Water Science & Technology*. 79 (3) (2019) 526–536, <https://doi.org/10.2166/wst.2019.076>
- Parra A., et al., Effect of texture and surface chemistry on adsorptive capacities of activated carbons for phenolic compounds removal, *Fuel Process. Technol.* 77-78 (2002) 337–343, [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(02\)00072-3](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(02)00072-3).

- Paternina E., et al., Kinetic study of the catalyzed decomposition of hydrogen peroxide on activated carbon, *Quim. Nova* 32 (4) (2009) 934–938, <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000400020>.
- Pinel I. et al., Bacterial community dynamics and disinfection impact in cooling water systems., *Water Research*. 172 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115505>
- Qing W., et al., Research on complex biocide in circulating cooling water supplied by reclaimed water, *Ind. Water Treat.* 4 (2013).
- Racine P. et al., *Legionella* Regulation, Cooling Tower Positivity and Water Quality in theQuebec Context, *ASHRAE Transactions*. 125 (1) (2019).
- Ramírez C., et al., Treatment techniques for the recycling of bottle washing water in the soft drinks industry, *Water Sci. Technol.* 50 (2) (2004) 107–112, <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0101>.
- Ramírez F. et al., *Manual del Carbón Activo*, Universidad Politécnica de Sevilla (2019).
- Reed P. et al., Fast Degradation of Hydrogen Peroxide by Immobilized Catalase to Enable the Use of Biosensors in Extraterrestrial Bodies, *Astrobiology*. 21 (2) (2021).
- Rezaei E. et al., Reducing water consumption of an industrial plant cooling unit using hybrid cooling tower, *Energy Conversion and Management*, 1 (2) (2010) 311-319. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.09.027>.
- Rodríguez L. et al., Comparative ecotoxicological evaluation of peracetic acid and the active chlorine of calcium hypochlorite: Use of *Dugesia tigrina* as a bioindicator of environmental pollution, *Chemosphere*. 233 (2019) 273-281. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.286>
- Rodríguez P., et al., Influencia del pH sobre la adsorción en carbón activado de Cd (II) y Ni (II) desde soluciones acuosas, *Rev. Col. de Química*. 3 (39) (2010) 401–412.
- Rodríguez P., et al., Oxidación De la Superficie de Carbón Activado mediante ácido nítrico y peróxido de hidrógeno: Efecto sobre la remoción de níquel (II) en solución Acuosa, *Revista Colombiana de Química*. 40 (3) (2011) 349–364.
- Rojas J., et al., Obtaining and characterization of activated carbon obtained sludge treatment plant wastewater from a poultry industry, *Ingeniería, Investigación y Tecnología* 4 (17) (2016) 453–462, <https://doi.org/10.1016/j.riit.2016.11.005>.
- Rossi S. et al., Peracetic Acid Disinfection: A Feasible Alternative to Wastewater Chlorination, *Water Environment Research*, 79 (4) (2007), 341.

- Roy M., et al., Water in food production and processing: quantity and quality concerns, *Food Control* 14 (5) (2003) 283–299, [https://doi.org/10.1016/S0956-7135\(02\)00090-7](https://doi.org/10.1016/S0956-7135(02)00090-7).
- Ruiz C., Desinfección de agua residual con ácido peracético (Tesis de máster). Universidad de Bogotá, Bogotá, 2005.
- Sáez J., Ensayos de coagulación, filtración y osmotización de agua de vertido industrial para su reutilización como agua de proceso (Proyecto final de carrera en ingeniería industrial), Universidad Politécnica de Cartagena, Cartagena, 2013.
- Safarik I., et al., Hydrogen peroxide removal with magnetically responsive *saccharomyces cerevisiae* cells, *J. Agric. Food Chem.* 56 (2008) 7925–7928, <https://doi.org/10.1021/jf801354a>.
- Salem S. et al., Low temperature bleaching of cotton cellulose using peracetic acid. *Carbohydr. Polym.* 86 (2) (2011) 988–994.
- Salgot M. et al., Wastewater treatment and water reuse, *Current Opinion in Environmental Science & Health*. 2 (2018) 64–74, <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2018.03.005>
- Sayantan M., et al., Phosphorous-doped graphitic material as a solid acid catalyst for microwave-assisted synthesis of beta-Ketoenamines and Baeyer-Villiger oxidation, *ACS Omega* 5 (26) (2020) 15962–15972, <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01231>
- Shen B., et al., Enhancing the absorption of elemental mercury using hydrogen peroxide modified bamboo carbons. *Fuel*. 235 (2019) 878–885. DOI:10.1016/j.fuel.2018.08.082.
- Shida L., et al., Esterification over acid-treated mesoporous carbon derived from petroleum coke, *ACS Omega* 4 (3) (2019) 6050–6058, <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03472.shida>.
- Shih-Hsiang C., et al., Comprehensive evaluation of biological growth control by chlorine-based biocides in power plant cooling systems using tertiary effluent, *Environ. Eng. Sci.* 30 (6) (2013).
- Silva A. et al., The evaluation of the importance of additives in cooling tower operations, *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, 11 (1) (2017), DOI: <http://dx.doi.org/10.5419/bjpg2017-0001>
- Urquiaga E., Implementación de un sistema de reutilización de agua de proceso para reducir el consumo de agua fresca en una planta papelera (tesis doctoral), Universidad Nacional de Ingeniería, Perú, 2013.

- Visvanathan C., et al., Exploring Zero Discharge Potentials for the Sustainability of a Bottle Washing Plant C, Visvanathan and Anna Marie M. Hufemia Environmental Engineering Program, Asian Institute of Technology P.O Box 4, Klongluang, Pathumthani 12120 Thailand, 2021.
- Wang Y., et al., Electrochemical degradation of methylisothiazolinone by using Ti/ SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/alpha, beta-PbO<sub>2</sub> electrode: kinetics, energy efficiency, oxidation mechanism and degradation pathway, Chem. Eng. J. 374 (2019) 626–636, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.217>.
- Zhang C., et al., Inhibition of regrowth of planktonic and biofilm bacteria after peracetic acid disinfection, Water Res. 149 (2019) 640–649, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.10.062>.



## 7. ANEXO: PUBLICACIONES

En el presente anexo se recogen las distintas publicaciones por orden de presentación/publicación donde se refleja la coherencia, conexión y revista donde han sido publicadas.

### A. PATENTE ESPAÑOLA

Borja Garrido Arias. “Procedimiento para la regeneración de agua procedente de lavado y desinfección de envases alimentarios para reutilización en circuitos de refrigeración evaporativos y equipo para llevar a cabo dicho procedimiento”. *Número de solicitud: P202030446. Fecha de solicitud: 14-05-2020. Pendiente de Resolución: Primera resolución favorable del Informe del Estado de la Técnica (IET) (29-10-2020).*



## Justificante de presentación electrónica de solicitud de patente

Este documento es un justificante de que se ha recibido una solicitud española de patente por vía electrónica utilizando la conexión segura de la O.E.P.M. De acuerdo con lo dispuesto en el art. 16.1 del Reglamento de ejecución de la Ley 24/2015 de Patentes, se han asignado a su solicitud un número de expediente y una fecha de recepción de forma automática. La fecha de presentación de la solicitud a la que se refiere el art. 24 de la Ley le será comunicada posteriormente.

|                         |                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                               |
|-------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Número de solicitud:    | P202030446                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                               |
| Fecha de recepción:     | 14 mayo 2020, 14:22 (CEST)                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                               |
| Oficina receptora:      | OEPM Madrid                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                               |
| Su referencia:          | 38025                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                               |
| Solicitante:            | GRUPO TECNICO CALCAT, S.L.                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                               |
| Número de solicitantes: | 1                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                               |
| País:                   | ES                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                               |
| Título:                 | PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACIÓN DE AGUA<br>PROCEDENTE DE LAVADO Y DESINFECCIÓN DE ENVASES<br>ALIMENTARIOS PARA REUTILIZACIÓN EN CIRCUITOS DE<br>REFRIGERACIÓN EVAPORATIVOS Y EQUIPO PARA LLEVAR A<br>CABO DICHO PROCEDIMIENTO.                                     |                                                                                                               |
| Documentos enviados:    | Descripcion.pdf (20 p.)<br>Reivindicaciones-1.pdf (6 p.)<br>Dibujos-1.pdf (3 p.)<br>Resumen-1.pdf (1 p.)<br>OLF-ARCHIVE.zip<br>FEERCPT-1.pdf (1 p.)<br>FEERCPT-2.pdf (1 p.)<br>POWATT.pdf (1 p.)                                                                      | package-data.xml<br>es-request.xml<br>application-body.xml<br>es-fee-sheet.xml<br>feesheet.pdf<br>request.pdf |
| Enviados por:           | C=ES,O=MOLERO PATENTES Y MARCAS<br>SL,2.5.4.97=#0C0F56415445532D423830393637313933,CN=01923751<br>P ROBERTO MOLERO (R: B80967193),SN=MOLERO<br>SANCHEZ,givenName=ROBERTO,serialNumber=IDCES-01923751P,de<br>scription=Ref:AEAT/AEAT0030/PUESTO 1/54972/13092018100523 |                                                                                                               |

|                            |                            |
|----------------------------|----------------------------|
| Fecha y hora de recepción: | 14 mayo 2020, 14:22 (CEST) |
|----------------------------|----------------------------|

|                         |                                                             |
|-------------------------|-------------------------------------------------------------|
| Codificación del envío: | 05:22:89:DC:37:BC:2D:BF:02:67:C6:18:DE:3D:67:31:18:71:24:FC |
|-------------------------|-------------------------------------------------------------|

---

#### AVISO IMPORTANTE

Las tasas pagaderas al solicitar y durante la tramitación de una patente o un modelo de utilidad son las que se recogen en el Apartado "Tasas y precios públicos" de la página web de la OEPM ([http://www.oepm.es/es/propiedad\\_industrial/tasas/](http://www.oepm.es/es/propiedad_industrial/tasas/)). Consecuentemente, si recibe una comunicación informándole de la necesidad de hacer un pago por la inscripción de su patente o su modelo de utilidad en un "registro central" o en un "registro de internet" posiblemente se trate de un fraude.

La anotación en este tipo de autodenominados "registros" no despliega ningún tipo de eficacia jurídica ni tiene carácter oficial.

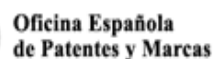
En estos casos le aconsejamos que se ponga en contacto con la Oficina Española de Patentes y Marcas en el correo electrónico [informacion@oepm.es](mailto:informacion@oepm.es).

---

ADVERTENCIA: POR DISPOSICIÓN LEGAL LOS DATOS CONTENIDOS EN ESTA SOLICITUD PODRÁN SER PUBLICADOS EN EL BOLETÍN OFICIAL DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL E INSCRITOS EN EL REGISTRO DE PATENTES DE LA OEPM, SIENDO AMBAS BASES DE DATOS DE CARÁCTER PÚBLICO Y ACCESIBLES VÍA REDES MUNDIALES DE INFORMÁTICA.

Para cualquier aclaración puede contactar con la O.E.P.M.

/Madrid, Oficina Receptora/



|                                         |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|-----------------------------------------|--|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (1) MODALIDAD:                          |  | PATENTE DE INVENCION<br>MODELO DE UTILIDAD                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | [X]<br>[ ]                                                                                                                                                                                                                                                        |
| (2) FORMULARIO 5101. TIPO DE SOLICITUD: |  | PRIMERA PRESENTACION<br>SOLICITUD DIVISIONAL<br>CAMBIO DE MODALIDAD<br>TRANSFORMACION SOLICITUD PATENTE EUROPEA<br>PCT: ENTRADA FASE NACIONAL                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | [X]<br>[ ]<br>[ ]<br>[ ]<br>[ ]                                                                                                                                                                                                                                   |
| (3) EXP. PRINCIPAL O DE ORIGEN:         |  | MODALIDAD:<br>N.º SOLICITUD:<br>FECHA SOLICITUD:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| (4) LUGAR DE PRESENTACION:              |  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | OEPM, Presentación<br>Electrónica                                                                                                                                                                                                                                 |
| (5-1) SOLICITANTE 1:                    |  | DENOMINACION SOCIAL:<br>UNIVERSIDAD PUBLICA<br><br>NACIONALIDAD:<br>CODIGO PAIS:<br>NIF/NIE/PASAPORTE:<br>CNAE:<br>PYME:<br><br>DOMICILIO:<br>LOCALIDAD:<br>PROVINCIA:<br>CODIGO POSTAL:<br>PAIS RESIDENCIA:<br>CODIGO PAIS:<br>TELÉFONO:<br>FAX:<br>CORREO ELECTRÓNICO:<br><br>EMPRENDEDOR:<br>PERSONA DE CONTACTO:<br><br>MODO DE OBTENCION DEL DERECHO:<br><br>INVENCIÓN LABORAL:<br>CONTRATO:<br>SUCESSION:<br>OTROS:<br><br><br>PORCENTAJE DE TITULARIDAD: | GRUPO TECNICO CALCAT,<br>S.L.<br>[ ]<br><br>España<br>ES<br>B83427021<br><br><br><br>CAMINOS DE LAS<br>HUERTAS, 20<br>POZUELO DE ALARCON<br>28_Madrid<br>28023<br>España<br>ES<br><br><br><br><br><br>[ ]<br><br><br>[ ]<br>[X]<br>[ ]<br>[ ]<br><br><br>100,00 % |
| (6-1) INVENTOR 1:                       |  | APELLIDOS:<br>NOMBRE:<br>NACIONALIDAD:<br>CODIGO PAIS:<br><br>DOMICILIO:<br>LOCALIDAD:<br><br>CODIGO POSTAL:<br>PAIS RESIDENCIA:<br>CODIGO PAIS:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | GARRIDO ARIAS<br>BORJA<br>España<br>ES<br><br><br><br><br><br>CÓDIGO POSTAL:<br>PAÍS RESIDENCIA:<br>CÓDIGO PAÍS:                                                                                                                                                  |

|                                                                                    |  |                                                                                                                                                                                                                       |
|------------------------------------------------------------------------------------|--|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| TELÉFONO:<br>FAX:<br>CORREO ELECTRÓNICO:<br>EL INVENTOR RENUNCIA A SER MENCIONADO: |  | [ ]                                                                                                                                                                                                                   |
| (7) TÍTULO DE LA INVENCIÓN:                                                        |  | PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACIÓN DE AGUA PROCEDENTE DE LAVADO Y DESINFECCIÓN DE ENVASES ALIMENTARIOS PARA REUTILIZACIÓN EN CIRCUITOS DE REFRIGERACIÓN EVAPORATIVOS Y EQUIPO PARA LLEVAR A CABO DICHO PROCEDIMIENTO. |
| (8) NÚMERO DE INFORME TECNOLÓGICO DE PATENTES (ITP):                               |  |                                                                                                                                                                                                                       |
| (9) SOLICITA LA INCLUSIÓN EN EL PROCEDIMIENTO ACELERADO DE CONCESIÓN               |  | SI<br>NO <input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>                                                                                                                                                 |
| (10) EFECTUADO DEPÓSITO DE MATERIA BIOLÓGICA:                                      |  | SI<br>NO <input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>                                                                                                                                                 |
| (11) DEPÓSITO:                                                                     |  | REFERENCIA DE IDENTIFICACIÓN:<br>INSTITUCIÓN DE DEPÓSITO:<br>NÚMERO DE DEPÓSITO:<br>ORÍGEN BIOLÓGICO:                                                                                                                 |
| (12) RECURSO GENÉTICO:                                                             |  | NÚMERO DE REGISTRO:<br>NÚMERO DE CERTIFICADO DE ACCESO AL RECURSO:<br>UTILIZACIÓN DEL RECURSO GENÉTICO:<br>CONOCIMIENTO TRADICIONAL ASOCIADO A UN RECURSO GENÉTICO:                                                   |
| (13) DECLARACIONES RELATIVAS A LA LISTA DE SECUENCIAS:                             |  | LA LISTA DE SECUENCIAS NO VA MÁS ALLÁ DEL CONTENIDO DE LA SOLICITUD<br>LA LISTA DE SECUENCIAS EN FORMATO PDF Y ASCII SON IDENTICOS <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>                                  |
| (14) EXPOSICIONES OFICIALES:                                                       |  | NOMBRE:<br>LUGAR:<br>FECHA:                                                                                                                                                                                           |
| (15) DECLARACIONES DE PRIORIDAD:                                                   |  | PAÍS DE ORIGEN:<br>CÓDIGO PAÍS:<br>NÚMERO:<br>FECHA:                                                                                                                                                                  |
| (16) REMISIÓN A UNA SOLICITUD ANTERIOR:                                            |  | PAÍS DE ORIGEN:<br>CÓDIGO PAÍS:<br>NÚMERO:<br>FECHA:                                                                                                                                                                  |
| (17) AGENTE DE PROPIEDAD INDUSTRIAL:                                               |  | APELLIDOS:<br>NOMBRE:<br>CÓDIGO DE AGENTE:<br>NÚMERO DE PODER:                                                                                                                                                        |
| (18) DIRECCIÓN A EFECTOS DE COMUNICACIONES:                                        |  | DIRECCIÓN ASOCIADA AL PRIMER SOLICITANTE<br>DOMICILIO:<br>LOCALIDAD:                                                                                                                                                  |

|                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CÓDIGO POSTAL:<br>PAÍS RESIDENCIA:<br>CÓDIGO PAÍS:<br>TELÉFONO:<br>FAX:<br>CORREO ELECTRÓNICO:<br>MEDIO PREFERENTE DE COMUNICACIÓN                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| (19) RELACIÓN DE DOCUMENTOS QUE SE ACOMPAÑAN:                                                                                                                                             | DESCRIPCIÓN: <input checked="" type="checkbox"/> N.º de páginas: 20<br>REIVINDICACIONES: <input checked="" type="checkbox"/> N.º reivindicaciones: 19<br>DIBUJOS: <input checked="" type="checkbox"/> N.º de dibujos: 3<br>RESUMEN: <input checked="" type="checkbox"/> N.º de páginas: 1<br>FIGURA(S) A PUBLICAR CON EL RESUMEN: <input checked="" type="checkbox"/> N.º de figura(s): 2<br>ARCHIVO DE PRECONVERSION: <input checked="" type="checkbox"/><br>DOCUMENTO DE REPRESENTACIÓN: <input checked="" type="checkbox"/> N.º de páginas: 1<br>JUSTIFICANTE DE PAGO (1): <input checked="" type="checkbox"/> N.º de páginas: 1<br>JUSTIFICANTE DE PAGO (2): <input checked="" type="checkbox"/> N.º de páginas: 1<br>LISTA DE SECUENCIAS PDF: <input type="checkbox"/> N.º de páginas:<br>ARCHIVO PARA LA BUSQUEDA DE LS: <input type="checkbox"/><br>OTROS (Aparecerán detallados): |
| (20) EL SOLICITANTE SE ACOGE A LA REDUCCIÓN DE TASAS PARA EMPRENDEDORES PREVISTA EN EL ART. 186 DE LA LEY 24/2015 DE PATENTES Y, A TAL EFECTO, APORTA LA SIGUIENTE DOCUMENTACIÓN ADJUNTA: | <input type="checkbox"/>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| (21) NOTAS:                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| (22) FIRMA:                                                                                                                                                                               | FIRMA DEL SOLICITANTE O REPRESENTANTE: 01923751P ROBERTO MOLERO (R: B80967193)<br>LUGAR DE FIRMA:<br>FECHA DE FIRMA: 14 Mayo 2020                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |



- ②① N.º solicitud: 202030446  
②② Fecha de presentación de la solicitud: 14.05.2020  
③② Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C02F1/58** (2006.01)  
**C02F1/42** (2006.01)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | ⑤⑥ Documentos citados                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| A         | JP 2012045472 A (SWING CORP) 08/03/2012, (resumen)                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 1-19                       |
| A         | JP 2013233506 A (SWING CORP) 21/11/2013, (resumen)                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 1-19                       |
| A         | US 2013022686 A1 (RADEMAN JERRY E et al.) 24/01/2013, Párrafo [23]; párrafo [95].                                                                                                                                                                                                                                                  | 1-19                       |
| A         | HAN R et al. Copper(II) and lead(II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite. Journal of Hazardous Materials, 20060921 ELSEVIER, AMSTERDAM, NL. Sharma Virender K; Siriç½s Ignasi; Alcaide-Monterrubbio Francisco, 21/09/2006, Vol. 137, Páginas 934 - 942, ISSN 0304-3894. (resumen) | 1-19                       |
| A         | PATERNINA E. et al. Estudio cinético de la descomposición catalizada de peróxido de hidrógeno sobre carbón activado. Quim. Nova, 2009, Vol. 32, Páginas 934-938. Parte Experimental. Metodología                                                                                                                                   |                            |

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
28.10.2020

Examinador  
B. Aragón Urueña

Página  
1/2

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C02F

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 29/10/2020

**Declaración**

|                                                  |                  |      |           |
|--------------------------------------------------|------------------|------|-----------|
| <b>Novedad (Art. 6.1 LP 24/2015)</b>             | Reivindicaciones | 1-19 | <b>SI</b> |
|                                                  | Reivindicaciones |      | <b>NO</b> |
| <b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 24/2015)</b> | Reivindicaciones | 1-19 | <b>SI</b> |
|                                                  | Reivindicaciones |      | <b>NO</b> |
| <b>Aplicación Industrial (Art. 9 LP 24/2015)</b> | Reivindicaciones | 1-19 | <b>SI</b> |
|                                                  | Reivindicaciones |      | <b>NO</b> |

**Base de la Opinión. -**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

| Documento | Número Publicación o Identificación                                                                                                                                                                                                                                                                        | Fecha Publicación |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| D01       | JP 2012045472 A (SWING CORP)                                                                                                                                                                                                                                                                               | 08.03.2012        |
| D02       | JP 2013233506 A (SWING CORP)                                                                                                                                                                                                                                                                               | 21.11.2013        |
| D03       | US 2013022686 A1 (RADEMAN JERRY E et al.)                                                                                                                                                                                                                                                                  | 24.01.2013        |
| D04       | HAN R et al. Copper(II) and lead(II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite. Journal of Hazardous Materials, 20060921 ELSEVIER, AMSTERDAM, NL. Sharma Virender K; Siríç½s Ignasi; Alcaide-Monterrubio Francisco, Vol. 137, Páginas 934 - 942, ISSN 0304-3894 | 21.09.2006        |
| D05       | PATERNINA E. et al. Estudio cinético de la descomposición catalizada de peróxido de hidrógeno sobre carbón activado. Quim. Nova, Vol. 32, Páginas 934-938                                                                                                                                                  | 2009              |

**2. Declaración motivada según el artículo 26.5 del Reglamento de ejecución de la Ley 24/2015, de 24 de Julio, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración.**

El documento D01 divulga un procedimiento para el tratamiento del peróxido de hidrógeno y ácido peracético presente en agua mediante la descomposición del peróxido con carbón activado. A continuación, el agua se pone en contacto con una resina de intercambio iónico. (ver resumen).

Dicho documento se considera el documento más cercano del estado de la técnica, sin embargo, difiere del objeto de la solicitud en la secuenciación de las etapas de tratamiento a llevar a cabo y, por tanto, en el rendimiento de las reacciones. Además, la resina de intercambio iónico utilizada en D01 es distinta a la de la solicitud.

El documento D02 divulga un procedimiento para el tratamiento de agua con contenido en ácido peracético. El agua residual procedente del contacto de los envases de la industria alimentaria se caracteriza por su elevado contenido en peróxido de hidrógeno y ácido peracético. Para su tratamiento y descomposición del peróxido, el agua se trata en un lecho anaeróbico de carbón activo no mostrándose una etapa de tratamiento con zeolita como en la solicitud. (ver resumen).

El documento D03 recoge un sistema de filtración de líquidos para la eliminación de metales que comprende un lecho de zeolita dopado con dióxido de manganeso y un filtro de carbón activo. En uno de los ejemplos, se muestra que la zeolita empleada es cuaternaria. (ver párrafos 23, 95).

El documento D04 divulga un procedimiento para la eliminación de metales de disoluciones acuosas basado en el empleo de columnas de lecho fijo relleno de zeolita dopado con óxido de manganeso (ver resumen)

Ambos documentos tienen como objetivo la eliminación de metales en aguas, no la eliminación de ácido peracético y descomposición de peróxido de hidrógeno presente en las aguas procedentes del lavado de envases alimentarios, y por tanto no solucionan el problema técnico planteado por la solicitud.

El documento D05 divulga un estudio cinético de la descomposición catalizada de peróxido de hidrógeno sobre carbón activado. Para llevar a cabo dicha reacción se pone en contacto una disolución de peróxido de hidrógeno con carbón activado lavado al ácido (ver Apartado Parte experimental. Metodología) no mostrándose una etapa de tratamiento con zeolita ni plantea como objetivo la eliminación del ácido peracético en el agua como en la solicitud.

Por tanto, ninguno de los documentos citados ni cualquier combinación relevante de los mismos divulga ni dirige al experto en la materia a un procedimiento para la eliminación del ácido peracético y descomposición del peróxido de hidrógeno presente en las aguas de lavado de envases alimentarios mediante las etapas de filtración zeolítica cuaternaria dopada con dióxido de manganeso y otra en lechos de carbón activo lavado al ácido tal y como se recoge en las reivindicaciones 1 y 7 de la solicitud

Además, no parece existir ningún indicio en D01 ni en los restantes documentos citados en el estado de la técnica que pudiera llevar al experto en la materia a considerar dichos documentos, tanto de forma individual como en combinación, para modificar los procedimientos descritos de manera que se resuelva el problema técnico planteado con las características técnicas recogidas en las reivindicaciones 1 y 7 de la solicitud.

Por tanto, se considera que las reivindicaciones 1 y 7, y en consecuencia sus dependientes 2-6 y 8-19 son nuevas y tienen actividad inventiva según los art. 6.1 y 8.1 LP 24/2015.

**PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACIÓN DE AGUA PROCEDENTE DE LAVADO Y  
DESINFECCIÓN DE ENVASES ALIMENTARIOS PARA REUTILIZACIÓN EN CIRCUITOS  
DE REFRIGERACIÓN EVAPORATIVOS Y EQUIPO PARA LLEVAR A CABO DICHO  
PROCEDIMIENTO**

5

**D E S C R I P C I Ó N**

**OBJETO DE LA INVENCION**

10 La invención, tal como expresa el enunciado de la presente memoria descriptiva, se refiere a un procedimiento para la regeneración de agua procedente de lavado y desinfección de envases alimentarios para reutilización en circuitos de refrigeración evaporativos y a un equipo para llevar a cabo dicho procedimiento.

15 Más concretamente, el objeto de la invención se centra en procedimiento y sistema de regeneración de un efluente procedente del lavado de envases alimentarios, que se efectúan con agua osmotizada de alta calidad y biocida ácido peracético, para su reutilización en circuitos de refrigeración evaporativos, el cual comprendiendo varias etapas de filtración y almacenamiento, en particular una etapa de filtración zeolítica cuaternaria  
20 dopada con dióxido de manganeso y otra en lechos de carbón activo lavado al ácido, aporta una solución sostenible ante el vertido del efluente que actualmente no se revaloriza, pero que con la modificación de propiedades químicas y del peróxido de hidrógeno residual lo convierte en un sistema perfectamente aplicable en cualquier tipo de industria que simultanee lavado de envases y refrigeración. El efluente cumple con los criterios  
25 adecuados para alcanzar un ahorro de agua derivado, no sólo por la recuperación del efluente, sino también por poder operar a mayores ciclos de concentración. A su vez será compatible con biocidas oxidantes como el hipoclorito sódico y no oxidantes permitidos para la prevención del patógeno *Legionella*.

30 **CAMPO DE APLICACIÓN DE LA INVENCION**

El campo de aplicación de la presente invención se enmarca dentro del sector de la industria dedicada a la fabricación de equipos para instalaciones de regeneración de agua, centrándose particularmente en el ámbito de la industria alimentaria, y más concretamente  
35 la que comprende plantas de lavado de envases alimentarios.

## ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Actualmente, son muchas las empresas alimentarias que incorporan plantas de lavado de envases, por ejemplo botellas PET que, previamente a su llenado con el producto a que se destina, se someten a un lavado con agua omotizada y biocida ácido peracético para el que se utilizan grandes cantidades de agua que, tras dicho lavado, se desperdicia.

Por otra parte, en la mayoría de instalaciones industriales, además de los diferentes sistemas de producción y/o elaboración y envasado, se suele disponer de sistema de refrigeración que, a su vez, necesitan de aguas de aporte con ciertas condiciones para poder funcionar de manera óptima, la cual se suele tomar de la red.

Atendiendo a ambas circunstancias, y pensando en que siempre es conveniente, especialmente en la industria donde los consumos son ingentes, sería deseable poder aprovechar el agua de dichas plantas de lavado de envases para los propios sistemas de refrigeración, siendo el objetivo esencial de la presente invención el desarrollo de un procedimiento y un equipo aptos para ello.

Por otra parte, aunque se conocen en el estado de la técnica diferentes tipos de instalaciones y procedimientos para la recuperación de agua utilizada de manera que resulte apta para un segundo uso, actualmente no existe ningún sistema de recuperación de este efluente procedente del lavado de envases, por lo que la corriente, tras el tratamiento en la lavadora, va a desagüe directamente sin alternativa alguna y, aunque se podría plantear alternativas de extracción con disolventes orgánicos, estos sería con categorías de toxicidad elevadas, traduciéndose en un proceso de baja sostenibilidad y con un sobre coste elevado.

Así pues, es un objetivo de la presente invención aportar una solución sostenible de recuperación de un efluente de agua que actualmente se está desaprovechando.

Es un objetivo de la presente invención considerar una solución sostenible por evitar el uso de productos químicos u otro tipo de aditivos, utilizando procedimientos cuyo residuo tras su agotamiento se puede derivar a otro tipo de usos.

Es un objetivo de la presente invención aportar un proceso totalmente autónomo, capaz de recuperar 10 m<sup>3</sup>/h en régimen estacionario de un tipo de efluente con un elevado coste

añadido de producción (elevado caudal de agua osmotizada).

Es un objetivo de la presente invención obtener un efluente tratado con unas propiedades químicas que resultan excelentes para poder implementar como agua de aporte en circuitos de refrigeración evaporativos consiguiendo el vertido cero en el proceso de lavado y con una conexión de ciclos en industrias donde se encuentren ambos procesos, habituales principalmente en industrias alimentarias.

Es un objetivo de la presente invención aportar un remanente de agua para las torres ante cualquier imprevisto en el suministro o emisarios habituales en los procesos de producción apta para el uso de circuitos de refrigeración evaporativos dado que los subproductos del agua tras el tratamiento (principalmente ácido acético) aporta ventajas para el funcionamiento y operatividad de los circuitos de refrigeración.

Es un objetivo de la presente invención el generar un efluente compatible con biocidas registrados de prevención de *legionella* de carácter no oxidante habituales en este tipo de circuitos no limitando la operatividad de este tipo de circuitos. Con ello empresas subcontratadas registradas en Servicio Biocida podrán realizar sus procedimientos habituales bajo las condiciones de agua regenerada.

Es un objetivo de la presente invención el generar un efluente que no derive a procesos de oxidación avanzados en su uso final en circuitos consecuencia por las trazas de hierro en disolución habituales en este tipo de instalaciones por las calidades de materiales empleados en la ingeniería de servicios. El proceso de oxidación avanzada que se pretende evitar es la reacción Fenton que se produce por un efecto catalizado del peróxido de hidrógeno con hierro en estado de oxidación II. Es habitual la existencia de este metal libre en disolución, principalmente por la tipología de materiales empleados en los circuitos de refrigeración (ingeniería de servicios). Será por tanto un efluente que prolongue la vida útil de las torres de refrigeración, los condensadores evaporativos y todos los componentes metálicos de distintas noblezas que los conforman.

Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar un sistema de recuperación unificado y adaptable a cualquier espacio en la industria alimentaria que así lo requiera.

## EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

El procedimiento y equipo para la regeneración de agua procedente de lavado y desinfección de envases alimentarios para reutilización en circuitos de refrigeración evaporativos permite alcanzar satisfactoriamente todos los objetivos anteriormente señalados, estando los detalles caracterizadores que lo hacen posible y que lo distinguen convenientemente recogidos en las reivindicaciones finales que acompañan a la presente descripción.

En concreto, el procedimiento y equipo que la invención propone, tal como se ha apuntado anteriormente, es un procedimiento y un equipo para la regeneración de efluente con biocida ácido peracético (10 m<sup>3</sup>/h) procedente de lavado, aclarado y desinfección de botellas PET u otros utensilios de uso alimentario para su reutilización en circuitos de refrigeración (torres y condensadores evaporativos) en la misma planta.

El uso final del efluente tratado le confiere unas propiedades aptas para ser empleado en circuitos de refrigeración evaporativos, tanto torres como condensadores. La principal ventaja de la química del efluente tras su tratamiento es la baja salinidad que permitirá trabajar a mayores ciclos de concentración en las torres con el derivado ahorro de agua en la última etapa. Además, el efluente es compatible con los biocidas no oxidantes homologados tipo TP11 más habituales usado en los tratamientos de prevención de Legionelosis (isotiazolonas, sales de amonio cuaternario y THPS (Tetrakis (hidroximetil) fosfórico sulfato) entre los más relevantes que suelen rotarse en tratamientos de prevención por la resistencia microbiana) por lo que no limitará el uso y operatividad de las torres. Si esta compatibilidad no existiera no se podría emplear como objetivo final en los procesos de refrigeración. También es compatible con hipoclorito sódico como biocida oxidante a las concentraciones habituales de desinfección en este tipo de circuitos (2 mg/l de cloro libre).

Para ello, y de manera específica, el procedimiento y equipo objeto de la invención comprende las siguientes etapas y elementos:

- Etapa A) de entrada de agua, procedente de la fase de lavado en la lavadora de envases. Conviene señalar que el agua procedente de la lavadora de botellas o cualquier otro envase en industria alimentaria deberá poseer como premisa unas propiedades químicas determinadas, que se indican a continuación, y que no cumplirse no podría procederse a la

recuperación del efluente.

- Potencial de hidrógeno: 3,00-7,10 (En adelante PH)
  - Conductividad eléctrica: 10-200  $\mu\text{S/cm}$
  - 5     - Turbidez (Unidades nefelométricas de turbidez): 0-50 NTU
  - Demanda química de oxígeno: 0-500 mg/l (En adelante DQO)
  - Peróxido de hidrógeno: 0-200 mg/l
  - Carbono orgánico total: 0-790 mg/l (En adelante TOC).
- 10    Es importante considerar que existe correlación lineal entre el carbono orgánico total y la DQO por lo que se concluye que este tipo de efluentes no suelen verse caracterizados por elevada carga orgánica aportada por el proceso de lavado previo. Este aspecto es de suma importancia para el uso final al cual se va a aportar el efluente tratado.
- 15    - Etapa B) de acumulación previa, en un tanque de almacenamiento de cabecera. El equipo comprende un tanque de almacenamiento como primera etapa. Este dispositivo permite disponer de agua almacenada y poder operar con el proceso de recuperación sin necesidad de tener operativo el proceso de lavado de botellas previo. Preferentemente, este tanque es de acero inoxidable lo aporta resistencia a la corrosión que puede originar la acidez del
- 20    efluente así como el elevado residual de peróxido de hidrógeno altamente oxidante. Preferentemente, tiene un volumen de 11 m<sup>3</sup> para obtener un caudal de agua recuperada adecuado para necesidades habituales en procesos de refrigeración. En cualquier caso, el tanque de almacenamiento de cabecera o tanque de recepción dispone de controles de nivel, con boya de nivel o sondas con alarma de máximo/mínimo. Preferentemente, el
- 25    control de llenado procedente de la lavadora se realiza mediante grupo de presión ajeno al proceso de la invención. La admisión de agua al tanque de recepción se produce cuando la lavadora entra en modo “limpieza” y cuando está en modo “enjuague” no se admite agua al proceso de recuperación. Además, en este tanque se instala una boya de mínimo para que, en caso de no disponer de agua a tratar, la bomba del proceso pararía para no trabajar en
- 30    vacío y cavitación.
- Etapa C) de bombeo con un grupo de presión. El agua acumulada en el tanque de cabecera es bombeada mediante un grupo de presión de 4KW que impulsa el agua a una primera etapa de tratamiento manteniendo las propiedades físico-químicas semejantes a las
- 35    que presenta inicialmente. Preferentemente la presión aportada por el equipo es de 5 bar, lo

cual es clave para cumplir con el pleno funcionamiento de la filtración zeolítica cuaternaria dopada con dióxido de manganeso que se efectúa a continuación, por lo que, a la salida del grupo de presión se ha instalado un manómetro. Preferentemente, además, en dicho grupo de presión existe un presostato que evalúa la presión en la línea de conducción, actuando sobre una válvula motorizada previa al depósito final de agua tratada, que se describen más adelante, de tal modo que, cuando dicha válvula se cierra, la presión de la línea aumenta parando la bomba.

- Etapa D) de filtración zeolítica cuaternaria, a través de un filtro zeolítico cuaternario dopado con dióxido de manganeso. La corriente entra a dicho filtro, que constituye el primer sistema de tratamiento por filtración del agua a regenerar. El principal objetivo del mismo es plantear alternativa a tratamientos habituales físico químicos de coagulación/floculación que requieren de un mayor control químico de variables así como el empleo de productos químicos que pueden empeorar la calidad del agua a recuperar. La composición química del lecho filtrante (en mezcla) de este filtro es su principal característica quedando definida por la siguiente composición porcentual en masa:

- 8-12% de natrolita
- 22-27% erionita
- 13-17% chabazita
- 43-47% laumontita
- 13-15% dióxido de manganeso

La composición zeolítica cuaternaria anterior dopada con el dióxido de manganeso y en la proporción anterior combinado con la presión de operación de 5 bar, produce un efecto sinérgico en este tipo de efluente, aportando ventajas en el efluente como son la reducción de TOC (reducción en torno al 20%), DQO (reducción en torno al 21%) aportando una mejora no sólo a la calidad del efluente sino a las posteriores etapas de la invención. La reducción de turbidez es más acentuada aún reduciendo la mezcla filtrante en un 60% la turbidez del influente. La mezcla anterior en la composición especificada aporta además mayor superficie específica mejorando propiedades y filtros habituales en el tratamiento de aguas. Preferentemente, el filtro descrito dispone de un sistema de control de lavado a contracorriente cuyas limpiezas se realizan mediante un programador temporizado con una hora y frecuencia de limpieza. Este programador, preferentemente va incorporado en el cabezal del filtro y es programable a voluntad. En el momento de la limpieza se actúa sobre

la última válvula motorizada para cerrarla y evitar el paso de agua mientras está en modo lavado. El lavado se realiza con el agua del primer tanque, consiguiendo con ello mayor autonomía del proceso no siendo necesario aporte externo de agua. El agua durante el lavado se vierte a la línea de desagüe de la instalación final. El lecho filtrante también aportará una mayor seguridad a etapas posteriores en caso de existencia de algún cuerpo extraño. Las propiedades de la corriente tratada quedan definidas por:

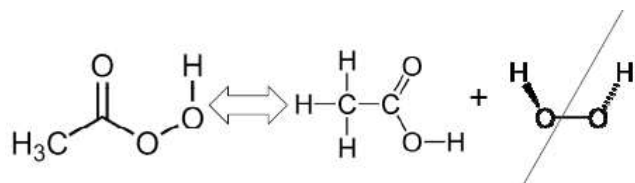
- PH: 3,00-7,10
- Conductividad eléctrica: 10-200  $\mu\text{S}/\text{cm}$
- Turbidez: 0-20 NTU
- DQO: 0-395 mg/l
- Peróxido de hidrógeno: 0-200 mg/l
- TOC: 0-632 mg/l

Así pues, tras dicho primer filtro, el efluente mantendría las propiedades físico-químicas descritas con una reducción de TOC (reducción en torno al 20%), de DQO (reducción en torno al 21%) y de turbidez (reducción del 60%). La reducción de conductividad no es representativa y en referencia al PH se mantiene inalterable.

- Etapa E) de filtración por carbón activo, mediante filtros con lechos de carbón activo lavado al ácido. La presente etapa comprende dos filtros dispuestos en paralelo, tras la correspondiente bifurcación de la línea de conducciones, con lecho de carbón activo lavado al ácido muy específico. En concreto, las especificaciones del carbón compatible lavado al ácido con el efluente presentan las siguientes propiedades físico-químicas:

- PH del extracto acuoso: 4,00-5,30
- Densidad aparente: 420-450  $\text{Kg}/\text{m}^3$
- Índice azul de metileno: 230 mg/g
- Diámetro medio de partícula: 0,95 mm

La principal ventaja de esta etapa es la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno según la siguiente reacción:



5

Conviene señalar que el ácido acético generado no aporta adsorción en el carbón anteriormente descrito, quedando libre en el efluente recuperado mejorando las propiedades para su uso final en circuitos de refrigeración evaporativos.

10

La descomposición catalítica del peróxido desplaza el equilibrio ternario a la derecha agotando cualquier posibilidad de existencia de ácido peracético.

El empleo de este carbón concreto lavado al ácido con las propiedades físico-químicas anteriormente expuestas condiciona como etapa controlante la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno frente a la posible adsorción del ácido acético libre generado del equilibrio procedente del ácido peracético no descompuesto en el equilibrio químico ternario anteriormente descrito.

20

Lo ideal es el uso de una relación adsorbente/adsorbato (considerando al adsorbente el carbón activo y al adsorbato al peróxido de hidrógeno) de 0,75 pudiendo usar relaciones menores (hasta un valor de 0,5) en casos más concretos para el caudal (5m<sup>3</sup>/h y lecho), la presión (5 bar) y el volumen especificado con las relaciones altura diámetro (60''\*74''). La

principal ventaja de este carbón, en combinación con el efluente compuesto por el equilibrio ternario ácido peracético, peróxido de hidrógeno y ácido acético, es la mínima adsorción del ácido acético generado. Este aspecto ha quedado corroborado por los modelos de Isotermas de Freundlich experimentados a tres temperaturas para las cuales el efluente puede encontrarse en proceso industrial (entre 15-35°C). Las constantes del modelo de

adsorción de Freundlich a distintas temperaturas son los mostrados en la siguiente tabla:

30

| T <sup>a</sup> (°C) | K <sub>f</sub> | n      |
|---------------------|----------------|--------|
| 15                  | 0,0106         | 0,6013 |
| 25                  | 0,0138         | 0,5956 |
| 35                  | 0,0129         | 0,9425 |

$$\frac{X}{m} = K_f \cdot C^{1/n}$$

Donde:

- X: Masa de adsorbato (g).
- m: Masa de adsorbente (g).
- 5      - C: Concentración de equilibrio del adsorbido en la solución (mg/l).
- K<sub>f</sub> y 1/n: Constantes para un adsorbente y un adsorbato dados a una cierta temperatura.

La adsorción de ácido acético en este tipo de carbón es mínima dado que la descomposición catalítica del peróxido es tan rápida que de forma inmediata se descompone para generar sus respectivos productos de descomposición (agua e hidrógeno) desplazando el equilibrio químico a la derecha (Principio de Le Chatelier). Considerando que la adsorción es un proceso exotérmico éste se ve favorecido a bajas temperaturas. Considerando la temperatura más baja de operación (15°C) donde mayor adsorción indeseable de acético puede ocurrir se ha cuantificado que para estas condiciones sólo se adsorbe un 9% aproximadamente del acético libre para la relación adsorbente/adsorbato de 0,75 (a la temperatura de 15°C), permitiendo total disponibilidad al carbón a disponer de poros en todas sus variantes disponibles (macro, meso y microporos) para la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno. Para temperaturas por encima de los 20°C la adsorción del ácido acético es prácticamente nula y por debajo del porcentaje anterior.

Los modelos cinéticos de descomposición del peróxido de hidrógeno derivan a modelos de orden 1 potenciales para el tiempo de descomposición que surge del contacto entre ambas fases. Las constantes cinéticas para distintas relaciones adsorbente/adsorbato son las mostradas en la siguiente tabla:

$$\frac{-dC_A}{dt} = Kt$$

| Condiciones de descomposición | Constante cinética (s <sup>-1</sup> ) | Coeficiente de correlación lineal ajuste |
|-------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------|
| Relación Adsorbente/Adsorbato |                                       |                                          |
| 0,75                          | 0,1425                                | 0,885                                    |
| 0,50                          | 0,1205                                | 0,976                                    |

5

Cada filtro de carbono dispone a la entrada de un rotámetro junto con una válvula de regulación manual que permitirá ajustar el caudal a cada uno de los dos filtros en 5 m<sup>3</sup>/h.

10 Las limpiezas se realizan también mediante un programador temporizado con una hora y frecuencia de limpieza. Este programador asimismo va incorporado en el cabezal del filtro y es programable a voluntad. El carbón se sustenta sobre una base de sílex a modo de soporte.

15 En el momento de la limpieza se actúa sobre la última válvula motorizada para cerrarla y proceder al lavado. El lavado se realiza con el agua procedente del filtro previo de filtrado zeolítico descrito anteriormente.

20 En ningún momento se emplea ningún producto químico a modo de aditivo, lo que implicaría el uso de sistemas de control y dosificación así como una mayor dependencia de disponibilidad de un almacenamiento de los mismos, con los consecuentes ahorros.

25 Preferentemente, con la válvula de regulación manual prevista junto al rotámetro que tiene cada filtro a la entrada se ajustará el caudal a cada uno de los dos filtros en 5 m<sup>3</sup>/h. La existencia de crepinas en entrada y salida asegura el confinamiento del lecho catalítico minimizando la posibilidad de escape en el momento de las limpiezas.

En el caso del filtro anterior, en el momento de la limpieza se actúa sobre la última válvula motorizada para cerrarla y proceder al lavado.

30

La válvula motorizada, situada al final de la línea de conducciones, previamente al tanque de cola o acumulación final, es un electroválvula todo/nada que entra operativa mediante la

automatización tanto de los procesos y ciclos de lavado de todos los sistemas de filtración como de las sendas sondas de nivel en cada uno de los tanques de cabecera y de cola. El lazo de control así implementado está en un punto estratégico dado que se encuentra al final de línea protegido por previas etapas de filtros asegurando o minimizando la obturación de los mismos.

- Etapa F) de acumulación final en tanque de almacenamiento de cola. La línea de conducciones de agua tratada está libre de peróxido de hidrógeno. Las propiedades químicas del agua corresponden a las siguientes:

- PH: 3,00-7,10
- Conductividad eléctrica: 10-200  $\mu\text{S}/\text{cm}$
- Turbidez: 0-16 NTU
- DQO: 0-429 mg/l
- Peróxido de hidrógeno: 0 mg/l
- TOC: 0 -695 mg/l

Se presenta un ligero incremento de TOC y de DQO consecuencia de la generación del ácido acético libre no preocupante para el uso final para el cual se ha diseñado. Preferentemente, el tanque final en que se acumula el agua tratada posee un diseño constructivo análogo al tanque de almacenamiento de cabecera y dispone de una boya de nivel con nivel de máximo o mínimo. Esta boya manda una señal a la válvula motorizada de entrada al depósito final. En el momento de nivel alto, la válvula motorizada lo cierra, aumentando la presión en la línea de recuperación. Este aumento de presión es recibido por el grupo de presión indicando que debe parar.

Preferentemente, el equipo comprende, además, a la salida del descrito depósito de acumulación final, un equipo de medición redox en continuo para valorar la lectura sin actuar sobre el proceso. La principal ventaja de este sistema es la disponibilidad de sondas habituales. Se procederá a realizar una recta de calibrado de mV vs. concentración de peróxido de hidrógeno para valorar la conversión de medidas.

Por otra parte, cabe mencionar que, en la forma de realización preferida, el equipo comprende asimismo una línea de conducciones de drenaje y purga de lavados automáticos que partes de los filtros y van hacia un desagüe. La necesidad de actuación en caso de

avería o mantenimiento preventivo requiere del purgado de cada uno de los equipos, de ahí la necesidad de una línea de drenaje. A su vez los procesos de lavado automático requieren de una línea de evacuación para ayudar con ello no sólo la limpieza de los filtros, sino también el esponjamiento de los lechos y evitar con ello la generación de caminos preferenciales que puedan derivar a una no adecuada funcionalidad del sistema. La línea de drenaje converge a una arqueta con capacidad de succión de 18-20 m<sup>3</sup>/h en condiciones de simultaneidad de lavado (condiciones más desfavorables de evacuación de drenaje) de todas las etapas de recuperación para evitar posibles problemas operacionales en la fase de lavado.

En cualquier caso y a tenor de lo anteriormente expuesto, cabe destacar que el procedimiento, comprende, como etapas esenciales y caracterizadoras que lo distinguen frente a otros sistemas de recuperación de aguas, e independientemente de cómo se realicen el resto etapas, las respectivas etapas de filtrado, siempre y cuando se mantenga la correlación entre el efluente y las propiedades de los lechos, es decir, la etapa de filtración zeolítica cuaternaria, a través de un filtro zeolítico cuaternario dopado con dióxido de manganeso con la específica composición del lecho filtrante ya mencionada en párrafos anteriores, y la etapa de filtración por carbón activo, mediante los dos filtros con lechos de carbón activo lavado al ácido.

## DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Para complementar la descripción que se está realizando y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características de la invención, se acompaña a la presente memoria descriptiva, como parte integrante de la misma, de un juego de planos en que con carácter ilustrativo y no limitativo se ha representado lo siguiente:

La figura número 1.- Muestra un diagrama de flujo que muestra las principales etapas del procedimiento para la regeneración de agua procedente de lavado y desinfección de envases alimentarios para reutilización en circuitos de refrigeración evaporativos objeto de la invención.

La figura número 2.- Muestra, en un diagrama de bloques, una representación esquemática de un ejemplo de realización del equipo de la invención para llevar a cabo el procedimiento para la regeneración de agua procedente de lavado y desinfección de envases alimentarios

para reutilización en circuitos de refrigeración evaporativos, apreciándose las principales partes y elementos que comprende, así como la relación entre los mismos.

Y la figura número 3.- Muestra un diagrama del esquema de bornes de control e instrumentación del equipo según la invención para la regeneración de agua.

## **REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION**

A la vista de las mencionadas figuras, y de acuerdo con la numeración adoptada, se puede observar en ellas un ejemplo de realización no limitativa del procedimiento y equipo para la regeneración de agua procedente de lavado y desinfección de envases alimentarios para reutilización en circuitos de refrigeración evaporativos de la invención, el cual comprende lo que se indica y describe en detalle a continuación.

Así, atendiendo a la figura 1, en la realización preferida de la invención el procedimiento comprende las siguientes etapas:

- Etapa A) de entrada de agua, procedente de la fase de lavado en la lavadora de envases, donde el agua debe poseer las siguientes propiedades químicas:

- Potencial de hidrógeno: 3,00-7,10 (En adelante PH)
- Conductividad eléctrica: 10-200  $\mu$ S/cm
- Turbidez (Unidades nefelométricas de turbidez): 0-50 NTU
- Demanda química de oxígeno: 0-500 mg/l (En adelante DQO)
- Peróxido de hidrógeno: 0-200 mg/l
- Carbono orgánico total: 0-790 mg/l (En adelante TOC)

- Etapa B) de acumulación previa de agua en un tanque de almacenamiento de cabecera (1) para poder operar con el proceso de recuperación sin necesidad de tener operativo el proceso de lavado, y donde la admisión de agua a dicho tanque (1) se produce solo cuando la lavadora entra en modo "limpieza" no cuando está en modo "enjuague".

- Etapa C) de bombeo en que el agua acumulada en el tanque de cabecera (1) es bombeada, mediante un grupo de presión (2), a una primera etapa de tratamiento manteniendo su propiedades físico-químicas a una presión de 5 bar.

- Etapa D) de filtración zeolítica cuaternaria, a través de un filtro zeolítico cuaternario (3) dopado con dióxido de manganeso que constituye el primer sistema de tratamiento por filtración del agua a regenerar y donde la composición química del lecho filtrante (en mezcla) de este filtro es:

- 8-12% de natrolita
- 22-27% erionita
- 13-17% chabazita
- 43-47% laumontita
- 13-15% dióxido de manganeso

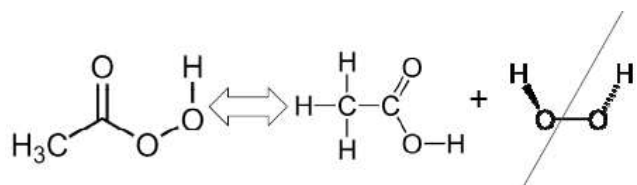
con lo cual, las propiedades de la corriente tratada quedan definidas por:

- PH: 3,00-7,10
- Conductividad eléctrica: 10-200  $\mu\text{S}/\text{cm}$
- Turbidez: 0-20 NTU
- DQO: 0-395 mg/l
- Peróxido de hidrógeno: 0-200 mg/l
- TOC: 0-632 mg/l

- Etapa E) de filtración por carbón activo, mediante filtros de carbón activo (4) lavado al ácido que presentan las siguientes propiedades físico-químicas:

- PH del extracto acuoso: 4,00-5,30
- Densidad aparente: 420-450  $\text{Kg}/\text{m}^3$
- Índice azul de metileno: 230 mg/g
- Diámetro medio de partícula: 0,95 mm

Procurando la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno según la siguiente reacción:



- 5 Preferentemente, se usa una relación adsorbente/adsorbato (considerando al adsorbente el carbón activo y al adsorbato al peróxido de hidrógeno) de 0,75 pudiendo usar relaciones menores (hasta un valor de 0,5) en casos más concretos para el caudal (5m<sup>3</sup>/h y lecho), la presión (5 bar) y el volumen especificado con las relaciones altura diámetro (60''\*74'').
- 10 En ningún momento se emplea ningún producto químico a modo de aditivo.
- Etapa F) de acumulación final en tanque de almacenamiento de cola (5), donde se acumula el agua tratada, cuyas propiedades químicas corresponden a las siguientes:
- 15 - PH: 3,00-7,10  
 - Conductividad eléctrica: 10-200 µS/cm  
 - Turbidez: 0-16 NTU  
 - DQO: 0-429 mg/l  
 - Peróxido de hidrógeno: 0 mg/l
- 20 - TOC: 0 -695 mg/l

Preferentemente, el procedimiento comprende también eventuales etapas de limpieza de los sistemas de filtrado, contando para ello con programador temporizado (6) con hora y frecuencia de limpieza tanto en el filtro zeolítico cuaternario (3) como en los filtros de carbón activo (4), y una válvula motorizada (7), situada al final de la línea de conducciones, previamente al tanque de cola (5) o acumulación final, que entra operativa mediante la automatización tanto de los procesos y ciclos de lavado de todos los sistemas de filtración como de las sondas de nivel (8, 9) previstas en cada uno de los tanques de cabecera (1) y de cola (5).

30 Preferentemente, el equipo comprende, además, etapas de medición en continuo, mediante un equipo de medición redox (10) situado a la salida del depósito de almacenamiento de cola (5), para valorar la lectura sin actuar sobre el proceso.

Por su parte, atendiendo a la figura 2, se puede apreciar cómo, en la realización preferida de la invención, el equipo para llevar a cabo cada una de las etapas del procedimiento para la regeneración de agua procedente de lavado y desinfección de envases alimentarios para reutilización en circuitos de refrigeración evaporativos y descritas anteriormente comprende los siguientes elementos esenciales:

- Un tanque de almacenamiento de cabecera (1) con capacidad para disponer de agua almacenada y poder operar con el proceso de recuperación sin necesidad de tener operativo el proceso de lavado de botellas previo.

Preferentemente, este tanque (1) es de acero inoxidable. Preferentemente, tiene un volumen de 11 m<sup>3</sup> para obtener un caudal de agua recuperada adecuado para necesidades habituales en procesos de refrigeración. Preferentemente el tanque de almacenamiento de cabecera (1) dispone de controles de nivel máximo (8) y mínimo (9), de tipo boya de nivel o sondas con alarma. Preferentemente, el control de llenado de este tanque (1) con agua procedente de la lavadora se realiza mediante sistema de presión ajeno (no representado). Preferentemente, el tanque (1) incorpora una boya de mínimo (9) conectada a sistema de llenado para que, en caso de no disponer de agua a tratar se pare.

- Un grupo de presión (2) instalado tras el tanque de almacenamiento de cabecera (1) para bombear agua, a través de la correspondiente línea de conducción (11), hacia un filtro zeolítico cuaternario (3) dispuesto a continuación. Preferentemente el grupo de presión (2) es de 4 KW de potencia para aportar una presión de 5 bar, y además de cuadro de protección cuenta con un vaso de expansión de 50 Litros.

Preferentemente, a la salida del grupo de presión (2) se ha instalado un manómetro (12) y, además, en dicho grupo de presión (2) existe un presostato (13) que evalúa la presión en la línea de conducción (11), actuando sobre una válvula motorizada (7), previa al tanque de almacenamiento de cola (5) o depósito final de agua tratada, de modo que cuando dicha válvula (7) se cierra, la presión de la línea (11) aumenta parando la bomba del grupo de presión (2).

- Un filtro zeolítico cuaternario (3) dopado con dióxido de manganeso, situado a continuación

del grupo de presión (2) con que se bombea el agua hacia el mismo, el cual tiene un lecho filtrante (en mezcla) cuya composición porcentual en masa es:

- 8-12% de natrolita
  - 5      - 22-27% erionita
  - 13-17% chabazita
  - 43-47% laumontita
  - 13-15% dióxido de manganeso
- 10      Preferentemente, el filtro zeolítico cuaternario (3) dispone de un sistema de control de lavado a contracorriente cuyas limpiezas se realizan mediante un programador temporizado (6) con una hora y frecuencia de limpieza que, preferentemente, va incorporado en el cabezal del filtro (3) y es programable a voluntad. En el momento de la limpieza se actúa sobre la última válvula motorizada (7) para cerrarla y evitar el paso de agua mientras está en
- 15      modo lavado. El lavado se realiza con el agua del primer tanque (1), consiguiendo con ello mayor autonomía del proceso no siendo necesario aporte externo de agua. El agua durante el lavado se vierte a una línea de desagüe (14) prevista al efecto en la instalación.

-Dos filtros de carbón activo (4), con lechos de carbón activo lavado al ácido dispuestos en paralelo, tras la correspondiente bifurcación (15) de la línea de conducción (11) proveniente del filtro zeolítico cuaternario (3), en que el lecho de carbón activo lavado al ácido de dichos filtros (4) presenta las siguientes propiedades físico-químicas:

- PH del extracto acuoso: 4,00-5,30
- 25      - Densidad aparente: 420-450 Kg/m<sup>3</sup>
- Índice azul de metileno: 230 mg/g
- Diámetro medio de partícula: 0,95 mm

Preferentemente, cada filtro de carbono activo (4) dispone a la entrada de un rotámetro (16) junto con una válvula de regulación manual (17) que permite ajustar el caudal de los mismos.

Preferentemente, ambos filtros de carbono activo (4) disponen de sistema de control de limpieza con un programador temporizado (6) con una hora y frecuencia de limpieza que, 35      asimismo va incorporado en el cabezal del filtro y es programable a voluntad.

Preferentemente, en ambos filtros (4), el carbón se sustenta sobre una base de sílex a modo de soporte.

Como en el caso del filtro zeolítico cuaternario (3), en el momento de la limpieza de los filtros de carbono activo (4) también se actúa sobre la última válvula motorizada (7) para cerrarla y proceder al lavado. En este caso, el lavado se realiza con el agua procedente del filtro zeolítico cuaternario (3) dispuesto previamente a la bifurcación (15) en la línea de conducción (11).

Preferentemente, ambos filtros de carbono activo (4) incorporan crepinas (18) de PVC en la entrada y salida de los mismos, para asegurar el confinamiento del lecho catalítico minimizando la posibilidad de escape en el momento de las limpiezas.

- Una válvula motorizada (7), consistente en una electroválvula todo/nada situada al final de la línea de conducciones (11), previamente al tanque de almacenamiento de cola (5) o acumulación final y conectada al Cuadro General de Maniobra y Protección (22) del equipo, al igual que las sondas de nivel (8, 9) de los tanques (1, 5) y el grupo de presión (2).

- Un tanque de almacenamiento de cola (5), preferentemente de configuración similar al tanque de almacenamiento de cabecera (1) y que dispone de una boya de nivel con nivel de máximo (8) y mínimo (9) conectada para mandar señal a la válvula motorizada (7) de modo que, en el momento de nivel alto, la válvula motorizada lo cierra, aumentando la presión en la línea de recuperación que es recibido por el grupo de presión (2) como indicativo de que debe parar.

Preferentemente, el equipo también comprende, a la salida del depósito de almacenamiento de cola (5), un dispositivo de medición redox (10) que efectúa medición en continuo para valorar la lectura sin actuar sobre el proceso.

Por último, señalar que el equipo, preferentemente, también comprende una línea de desagüe (14) que parte como medio de drenaje y purga de lavados automáticos de los filtros zeolítico (3) y de carbono activo (4) hacia una arqueta (20) de desagüe con capacidad de succión suficiente para trabajaren condiciones de simultaneidad de lavado de todas las etapas de recuperación del equipo.

Finalmente, atendiendo a la figura 3, se observa un esquema de bornes (21) del control e instrumentación del equipo de regeneración de agua según la invención, en que cada uno de ellos, numeradas del 1 al 24, se conecta del siguiente modo:

5 - Los bornes (21) numerados como 1, 2, 3, 4, 5 son la entrada de alimentación al Cuadro General de Maniobra y Protección (22) (C.G.M.P) del equipo, en sus tres fases (L1, L2, L3, neutro (N) y tierra (PT).

10 - Los bornes (21) numerados como 6, 7, 8 y 9 son la línea de alimentación para el grupo de presión (2).

15 - Los bornes (21) numerados como 11,12 y 13 son la salida para la conexión de la válvula motorizada (7). Tiene un común y dos entradas de tensión que, en función de dicha entrada, la válvula se abre o se cierra. La válvula motorizada (7) estará abierta en servicio y cerrada cuando se llene el depósito (1, 5) o cuando se realice algún lavado de algún filtro (3, 4). Esta maniobra está interna en el C.G.M.P. (22) donde también se utiliza un relé de contactos a 220 V para que los programadores implementados en los filtros (3, 4) den la orden de cerrar la válvula (7) cada vez que se inicie un lavado.

20 - Los bornes (21) numerados como 14 y 15 son para la boya de máximo (8) (interruptor de nivel). Cuando la boya está en posición de llenado se cierra la válvula motorizada (7).

25 - Los bornes (21) numerados como 16, 17, 18, 19, 20 y 21 son las entradas de los micros (micro-interruptores) de cada filtro, el de mezcla zeolítica (3) y los 2 de carbón activo (4). Cuando cualquiera de los filtros entra en lavado la válvula motorizada se cierra.

Y los bornes (21) numerados como 22, 23 y 24 son para alimentar el cuadro de los programadores temporizados (6) de los filtros (3, 4) fase L1, neutro (N) y tierra (T).

30 Descrita suficientemente la naturaleza de la presente invención, así como la manera de ponerla en práctica, no se considera necesario hacer más extensa su explicación para que cualquier experto en la materia comprenda su alcance y las ventajas que de ella se derivan, haciéndose constar que, dentro de su esencialidad, podrá ser llevada a la práctica en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, y a las cuales  
35 alcanzará igualmente la protección que se recaba siempre que no se altere, cambie o

modifique su principio fundamental.

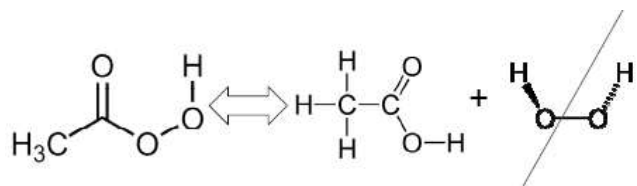
## REIVINDICACIONES

1.-PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACIÓN DE AGUA PROCEDENTE DE LAVADO Y DESINFECCIÓN DE ENVASES ALIMENTARIOS PARA REUTILIZACIÓN EN CIRCUITOS DE REFRIGERACIÓN EVAPORATIVOSque, partiendo de agua procedente de

la fase de lavado en la lavadora de envases, está **caracterizado** por comprender, al menos:

- una etapa D) de filtración zeolítica cuaternaria, a través de un filtro zeolítico cuaternario (3) dopado con dióxido de manganeso que constituye el primer sistema de tratamiento por filtración del agua a regenerar;

- y una etapa E) de filtración por carbón activo, mediante filtros de carbón activo (4) lavado al ácido con propiedades físico-químicas específicas para procurar la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno según la siguiente reacción:



2.- PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACIÓN DE AGUA PROCEDENTE DE LAVADO Y DESINFECCIÓN DE ENVASES ALIMENTARIOS PARA REUTILIZACIÓN EN CIRCUITOS DE REFRIGERACIÓN EVAPORATIVOS, según la reivindicación 1, **caracterizado** en que la etapa D) de filtración zeolítica cuaternaria se lleva a cabo a través de un filtro zeolítico cuaternario (3) dopado con dióxido de manganeso donde la composición química del lecho filtrante (en mezcla) de dicho filtro es:

- 8-12% de natrolita
- 22-27% erionita
- 13-17% chabazita
- 43-47% laumontita
- 13-15% dióxido de manganeso.

3.- PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACIÓN DE AGUA PROCEDENTE DE LAVADO Y DESINFECCIÓN DE ENVASES ALIMENTARIOS PARA REUTILIZACIÓN EN CIRCUITOS DE REFRIGERACIÓN EVAPORATIVOS, según la reivindicación 1 y 2, **caracterizado** en que en la etapa E) de filtración por carbón activo, mediante filtros de

carbón activo (4) lavado al ácido las propiedades físico-químicas del lecho de los filtros son:

- PH del extracto acuoso: 4,00-5,30
- Densidad aparente: 420-450 Kg/m<sup>3</sup>
- Índice azul de metileno: 230 mg/g
- Diámetro medio de partícula: 0,95 mm

4.- PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACIÓN DE AGUA PROCEDENTE DE LAVADO Y DESINFECCIÓN DE ENVASES ALIMENTARIOS PARA REUTILIZACIÓN EN CIRCUITOS DE REFRIGERACIÓN EVAPORATIVOS, según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** en que comprende las siguientes etapas:

- etapa A) de entrada de agua, procedente de la fase de lavado en la lavadora de envases, donde el agua posee las siguientes propiedades químicas:

- Potencial de hidrógeno: 3,00-7,10 (En adelante PH)
- Conductividad eléctrica: 10-200 µS/cm
- Turbidez (Unidades nefelométricas de turbidez): 0-50 NTU
- Demanda química de oxígeno: 0-500 mg/l (En adelante DQO)
- Peróxido de hidrógeno: 0-200 mg/l
- Carbono orgánico total: 0-790 mg/l (En adelante TOC);

- etapa B) de acumulación previa de agua en un tanque de almacenamiento de cabecera (1) para poder operar con el proceso de recuperación sin necesidad de tener operativo el proceso de lavado, y donde la admisión de agua a dicho tanque (1) se produce solo cuando la lavadora entra en modo "limpieza" no cuando está en modo "enjuague";

- etapa C) de bombeo en que el agua acumulada en el tanque de cabecera (1) es bombeada, mediante un grupo de presión (2), a una primera etapa de tratamiento manteniendo su propiedades físico-químicas a una presión de 5 bar;

- etapa D) de filtración zeolítica cuaternaria, a través de un filtro zeolítico cuaternario (3) dopado con dióxido de manganeso;

-etapa E) de filtración por carbón activo, mediante filtros de carbón activo (4) lavado al ácido

- etapa F) de acumulación final en tanque de almacenamiento de cola (5), donde se acumula el agua tratada,

5.- PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACIÓN DE AGUA PROCEDENTE DE LAVADO Y DESINFECCIÓN DE ENVASES ALIMENTARIOS PARA REUTILIZACIÓN EN CIRCUITOS DE REFRIGERACIÓN EVAPORATIVOS, según la reivindicación 4, **caracterizado** en que además comprende etapas de limpieza de los sistemas de filtrado,

con programador temporizado (6) con hora y frecuencia de limpieza tanto en el filtro zeolítico cuaternario (3) como en los filtros de carbón activo (4).

6.- PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACIÓN DE AGUA PROCEDENTE DE LAVADO Y DESINFECCIÓN DE ENVASES ALIMENTARIOS PARA REUTILIZACIÓN EN CIRCUITOS DE REFRIGERACIÓN EVAPORATIVOS, según la reivindicación 4 y 5, **caracterizado** en que además comprende etapas de medición en continuo, mediante equipo de medición redox (10) situado a la salida del depósito de almacenamiento de cola (5), para valorar la lectura sin actuar sobre el proceso.

7.- EQUIPO PARA LLEVAR A CABO UN PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACIÓN DE AGUA PROCEDENTE DE LAVADO Y DESINFECCIÓN DE ENVASES ALIMENTARIOS PARA REUTILIZACIÓN EN CIRCUITOS DE REFRIGERACIÓN EVAPORATIVOS, como el descrito en alguna de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** por el hecho de comprender, al menos:

- un filtro zeolítico cuaternario (3) dopado con dióxido de manganeso, y
- dos filtros de carbón activo (4), con lechos de carbón activo lavado al ácido, en que el lecho de carbón activo lavado al ácido de dichos filtros (4) presenta las siguientes propiedades físico-químicas:

- PH del extracto acuoso: 4,00-5,30
- Densidad aparente: 420-450 Kg/m<sup>3</sup>
- Índice azul de metileno: 230 mg/g
- Diámetro medio de partícula: 0,95 mm

8.- EQUIPO PARA LLEVAR A CABO UN PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACIÓN DE AGUA PROCEDENTE DE LAVADO Y DESINFECCIÓN DE ENVASES ALIMENTARIOS PARA REUTILIZACIÓN EN CIRCUITOS DE REFRIGERACIÓN EVAPORATIVOS, según la reivindicación 7, **caracterizado** por comprender:

- un tanque de almacenamiento de cabecera (1) con capacidad para disponer de agua almacenada y poder operar con el proceso de recuperación sin necesidad de tener operativo el proceso de lavado de botellas previo;
- un grupo de presión (2) instalado tras el tanque de almacenamiento de cabecera (1) para bombear agua, a través de la correspondiente línea de conducción (11), hacia el filtro zeolítico cuaternario (3) dispuesto a continuación;
- el filtro zeolítico cuaternario (3) dopado con dióxido de manganeso, situado a continuación

del grupo de presión (2) con que se bombea el agua hacia el mismo,

-los dos filtros de carbón activo (4), con lechos de carbón activo lavado al ácido, dispuestos en paralelo, tras la correspondiente bifurcación (15) de la línea de conducción (11) proveniente del filtro zeolítico cuaternario (3);

5 - una válvula motorizada (7), consistente en una electroválvula todo/nada situada al final de la línea de conducciones (11), previamente al tanque de almacenamiento de cola (5) o acumulación final; y

- un tanque de almacenamiento de cola (5).

10 9.- EQUIPO PARA LLEVAR A CABO UN PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACIÓN DE AGUA PROCEDENTE DE LAVADO Y DESINFECCIÓN DE ENVASES ALIMENTARIOS PARA REUTILIZACIÓN EN CIRCUITOS DE REFRIGERACIÓN EVAPORATIVOS, según la reivindicación 8, **caracterizado** en que el tanque de almacenamiento de cabecera (1) dispone de controles de nivel máximo (8) y mínimo (9), de tipo boya de nivel o sondas con  
15 alarma.

10.- EQUIPO PARA LLEVAR A CABO UN PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACIÓN DE AGUA PROCEDENTE DE LAVADO Y DESINFECCIÓN DE ENVASES ALIMENTARIOS PARA REUTILIZACIÓN EN CIRCUITOS DE REFRIGERACIÓN EVAPORATIVOS, según la  
20 reivindicación 8 y 9, **caracterizado** en que el grupo de presión (2) es de 4 KW de potencia para aportar una presión de 5 bar, y además de cuadro de protección cuenta con un vaso de expansión de 50 Litros.

11.- EQUIPO PARA LLEVAR A CABO UN PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACIÓN  
25 DE AGUA PROCEDENTE DE LAVADO Y DESINFECCIÓN DE ENVASES ALIMENTARIOS PARA REUTILIZACIÓN EN CIRCUITOS DE REFRIGERACIÓN EVAPORATIVOS, según la reivindicación 10, **caracterizado** en que el grupo de presión (2) tiene instalado un manómetro (12) y un presostato (13) que evalúa la presión en la línea de conducción (11), actuando sobre la válvula motorizada (7), previa al tanque de almacenamiento de cola (5) o  
30 depósito final de agua tratada, de modo que cuando dicha válvula (7) se cierra, la presión de la línea (11) aumenta parando la bomba del grupo de presión (2).

12.- EQUIPO PARA LLEVAR A CABO UN PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACIÓN DE AGUA PROCEDENTE DE LAVADO Y DESINFECCIÓN DE ENVASES ALIMENTARIOS  
35 PARA REUTILIZACIÓN EN CIRCUITOS DE REFRIGERACIÓN EVAPORATIVOS, según

las reivindicaciones 8 a 11, **caracterizado** en que el filtro zeolítico cuaternario (3) dispone de un sistema de control de lavado a contracorriente con programador temporizado (6) con una hora y frecuencia de limpieza.

5 13.- EQUIPO PARA LLEVAR A CABO UN PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACIÓN DE AGUA PROCEDENTE DE LAVADO Y DESINFECCIÓN DE ENVASES ALIMENTARIOS PARA REUTILIZACIÓN EN CIRCUITOS DE REFRIGERACIÓN EVAPORATIVOS, según las reivindicaciones 8 a 12, **caracterizado** en que cada filtro de carbón activo (4) dispone a la entrada de un rotámetro (16) junto con una válvula de regulación manual (17) que permite  
10 ajustar el caudal de los mismos.

14.- EQUIPO PARA LLEVAR A CABO UN PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACIÓN DE AGUA PROCEDENTE DE LAVADO Y DESINFECCIÓN DE ENVASES ALIMENTARIOS PARA REUTILIZACIÓN EN CIRCUITOS DE REFRIGERACIÓN EVAPORATIVOS, según  
15 las reivindicaciones 8 a 13, **caracterizado** en que ambos filtros de carbono activo (4) disponen de sistema de control de limpieza con un programador temporizado (6) con una hora y frecuencia de limpieza.

15.- EQUIPO PARA LLEVAR A CABO UN PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACIÓN DE AGUA PROCEDENTE DE LAVADO Y DESINFECCIÓN DE ENVASES ALIMENTARIOS PARA REUTILIZACIÓN EN CIRCUITOS DE REFRIGERACIÓN EVAPORATIVOS, según  
20 las reivindicaciones 8 a 14, **caracterizado** en que en ambos filtros de carbono activo (4), el carbón se sustenta sobre una base de sílex a modo de soporte.

16.- EQUIPO PARA LLEVAR A CABO UN PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACIÓN DE AGUA PROCEDENTE DE LAVADO Y DESINFECCIÓN DE ENVASES ALIMENTARIOS PARA REUTILIZACIÓN EN CIRCUITOS DE REFRIGERACIÓN EVAPORATIVOS, según las reivindicaciones 8 a 15, **caracterizado** en que en ambos filtros de carbono activo (4) incorporan crepinas (18) de PVC en la entrada y salida de los mismos, para asegurar el  
30 confinamiento del lecho catalítico.

17.- EQUIPO PARA LLEVAR A CABO UN PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACIÓN DE AGUA PROCEDENTE DE LAVADO Y DESINFECCIÓN DE ENVASES ALIMENTARIOS PARA REUTILIZACIÓN EN CIRCUITOS DE REFRIGERACIÓN EVAPORATIVOS, según  
35 las reivindicaciones 8 a 16, **caracterizado** en que el tanque de almacenamiento de cola (5),

es de configuración similar al tanque de almacenamiento de cabecera (1) y dispone de una boya de nivel con nivel de máximo (8) y mínimo (9) conectada para mandar señal a la válvula motorizada (7) de modo que, en el momento de nivel alto, la válvula motorizada lo cierra, aumentando la presión en la línea de recuperación que es recibido por el grupo de presión (2) como indicativo de que debe parar.

5

18.- EQUIPO PARA LLEVAR A CABO UN PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACIÓN DE AGUA PROCEDENTE DE LAVADO Y DESINFECCIÓN DE ENVASES ALIMENTARIOS PARA REUTILIZACIÓN EN CIRCUITOS DE REFRIGERACIÓN EVAPORATIVOS, según las reivindicaciones 8 a 14, **caracterizado** en que, a la salida del depósito de almacenamiento de cola (5), comprende un dispositivo de medición redox (10) que efectúa medición en continuo para valorar la lectura sin actuar sobre el proceso.

10

19.- EQUIPO PARA LLEVAR A CABO UN PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACIÓN DE AGUA PROCEDENTE DE LAVADO Y DESINFECCIÓN DE ENVASES ALIMENTARIOS PARA REUTILIZACIÓN EN CIRCUITOS DE REFRIGERACIÓN EVAPORATIVOS, según las reivindicaciones 8 a 18, **caracterizado** en que además comprende una línea de desagüe (14) como medio de drenaje y purga de lavados automáticos que parte de los filtros zeolítico (3) y de carbono activo (4) hacia una arqueta (20) de desagüe con capacidad de succión suficiente para trabajar en condiciones de simultaneidad de lavado de todas las etapas de recuperación del equipo.

15

20

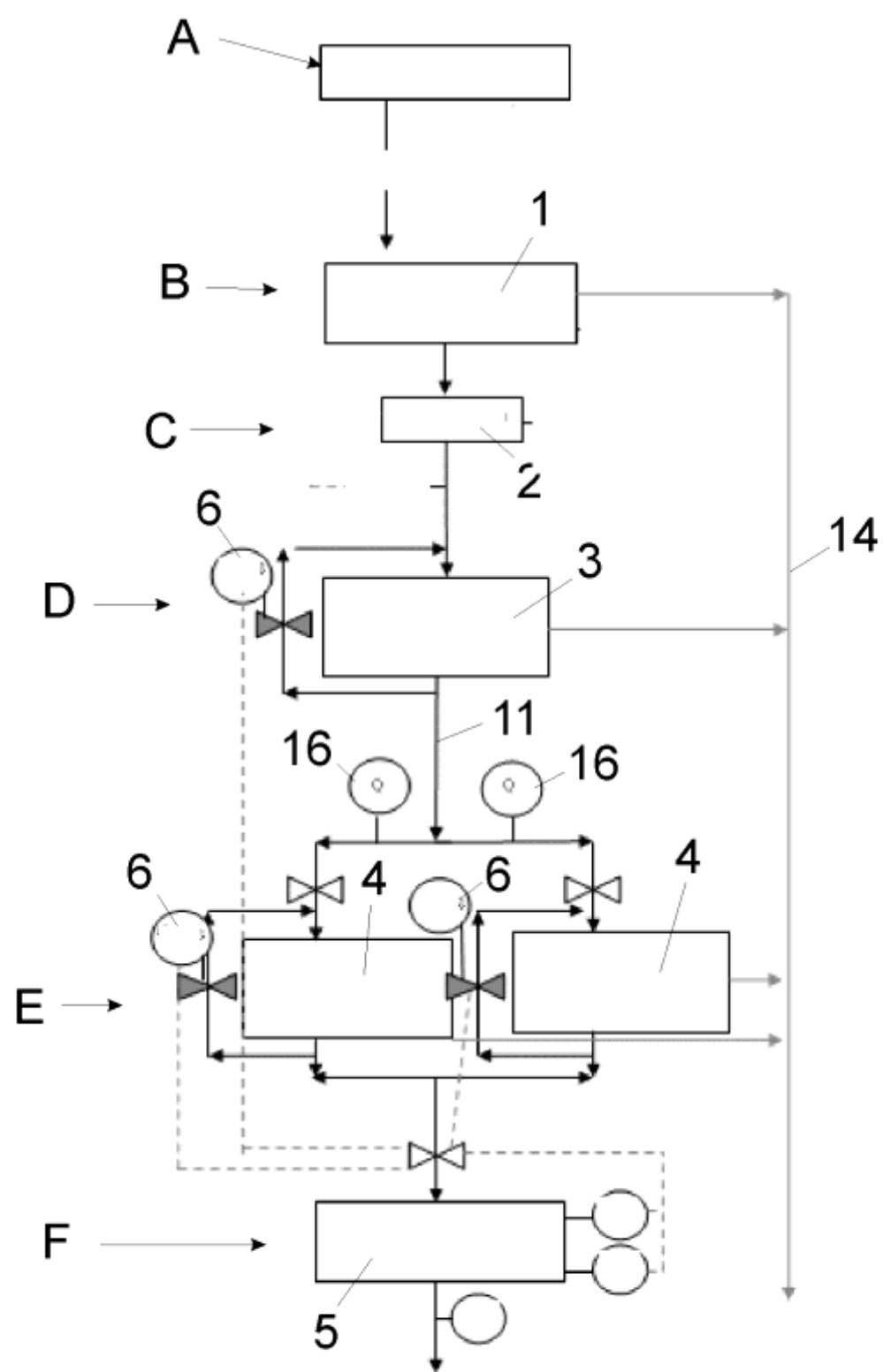


fig. 1

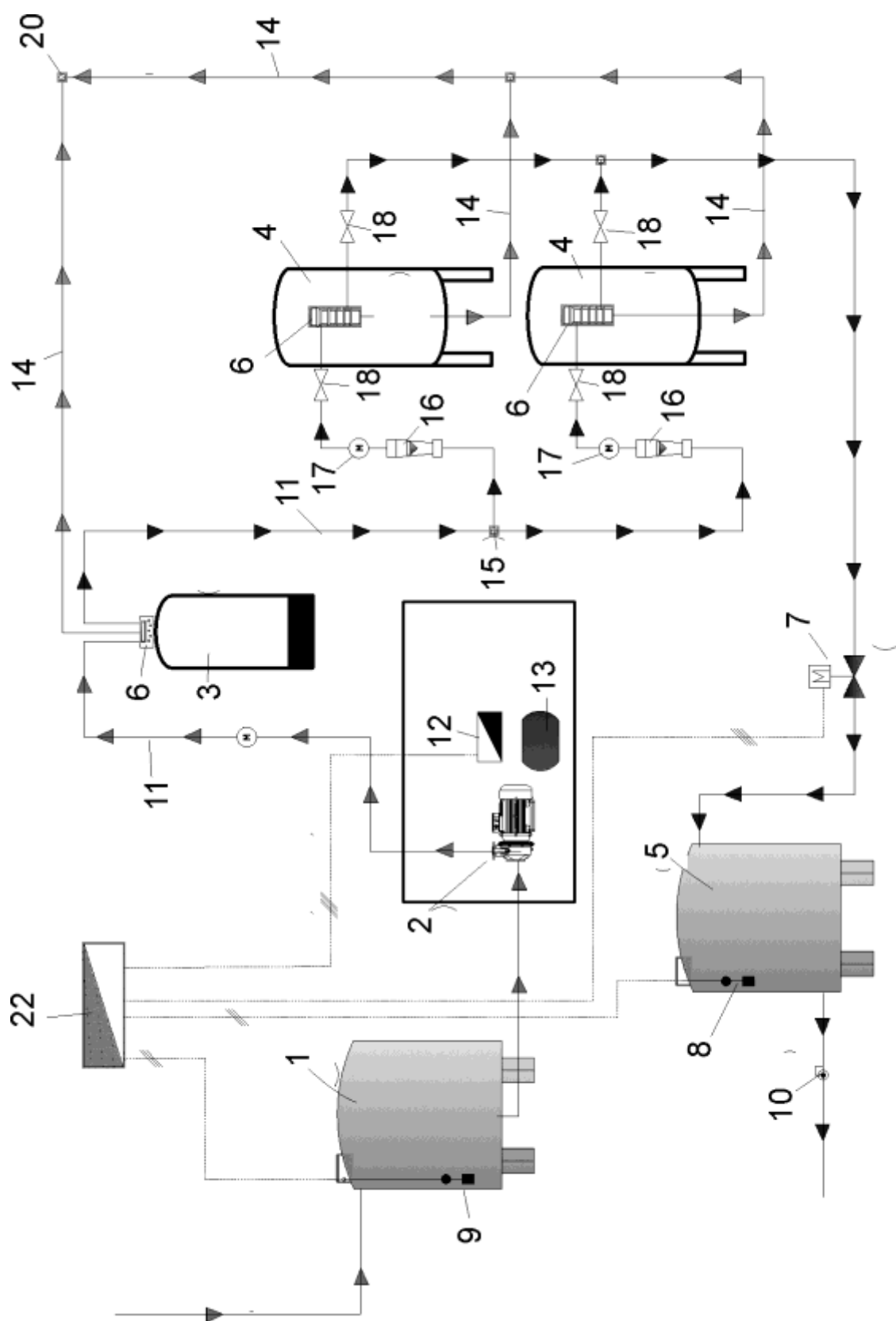


FIG. 2

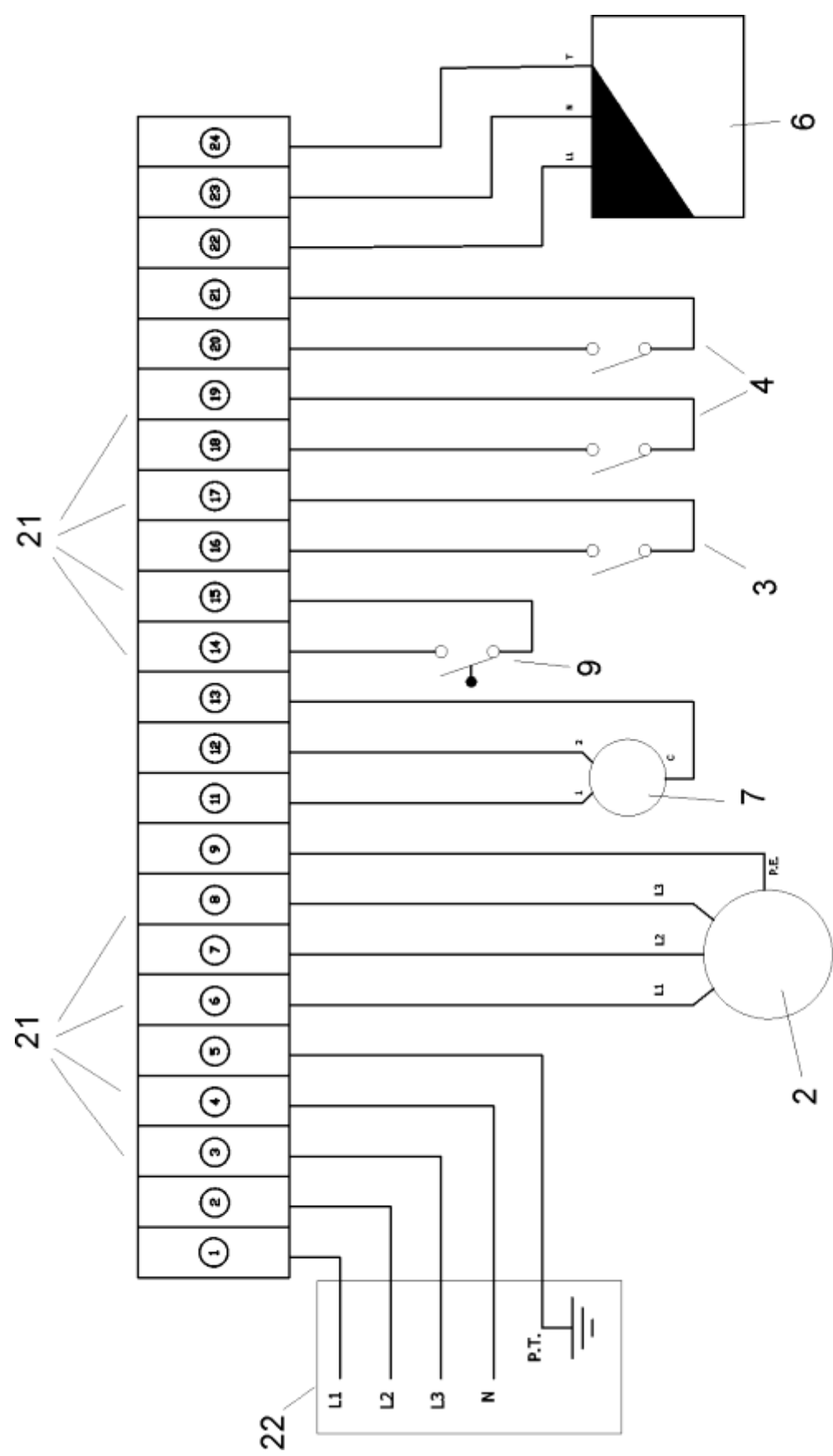


FIG. 3

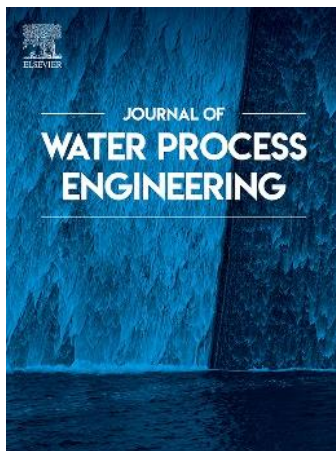
## RESUMEN

PROCEDIMIENTO PARA LA REGENERACIÓN DE AGUA PROCEDENTE DE LAVADO Y DESINFECCIÓN DE ENVASES ALIMENTARIOS PARA REUTILIZACIÓN EN CIRCUITOS DE REFRIGERACIÓN EVAPORATIVOS Y EQUIPO PARA LLEVAR A CABO DICHO PROCEDIMIENTO que, partiendo de agua procedente de la fase de lavado en la lavadora de envases, comprende, al menos:

- una etapa D) de filtración zeolítica cuaternaria, a través de un filtro zeolítico cuaternario (3) dopado con dióxido de manganeso que constituye el primer sistema de tratamiento por filtración del agua a regenerar;

- y una etapa E) de filtración por carbón activo, mediante dos filtros de carbón activo (4) lavado al ácido con propiedades físico-químicas específicas para procurar la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno.

## B. ARTÍCULO I

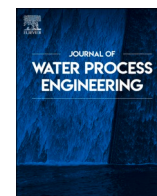


Borja Garrido Arias, Noemí Merayo, Alejandro Millán, Carlos Negro. 2021. “Sustainable recovery of wastewater to be reused in cooling towers: towards circular economy approach”. *Journal of Water Process Engineering*, 41, 102064.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102064>

Índice de impacto (2020): **5,485** (Journal Citation Reports, JCR)

Primer cuartil (**Q1**) en las categorías de Recursos Hídricos e Ingeniería Química (Journal Citation Reports, JCR).



# Sustainable recovery of wastewater to be reused in cooling towers: Towards circular economy approach

Borja Garrido Arias<sup>a,b,\*</sup>, Noemi Merayo<sup>c</sup>, Alejandro Millán<sup>b</sup>, Carlos Negro<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Universidad Complutense de Madrid, Dpto. de Ingeniería Química y Materiales, Avda. Complutense s/n, 28040, Madrid, Spain

<sup>b</sup> Calcat Ingeniería del Agua, 28223, Pozuelo de Alarcón, Madrid, Spain

<sup>c</sup> Universidad Politécnica de Madrid, ETSIDI, Ronda de Valencia, 3, 28012, Madrid, Spain

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Circular economy  
Activated carbon  
Peracetic acid  
Cooling towers  
Sustainable water reuse  
Food and beverages industry

## ABSTRACT

Circular economy approach is needed in order to move towards sustainable development. In this frame, the current work is aimed at improving the sustainability of a food industrial plant through circular economy approach, using a waste stream, coming from the washing and disinfection of bottles before product packaging, as source of water for the cooling process. The implementation of this approach is much more relevant in sectors that are water-intensive, such as food and beverages industry. The wastewater produced as results of the washing process has quite high quality, therefore, there reuse in the cooling process is justified. However, it is needed to previously remove the hydrogen peroxide present in that wastewater stream to protect refrigeration circuits from oxidation. Hydrogen peroxide is produced as a result of the decomposition of peracetic acid, which is used as disinfection agent in the washing process, being acetic acid the other byproduct. In order to remove the hydrogen peroxide, catalytic decomposition of hydrogen peroxide with activated carbon was performed, studying both required contact time for different activated carbon/hydrogen peroxide ratios and kinetic models of hydrogen peroxide decomposition at lab scale. Subsequently, the proposed solution was applied at industrial scale, achieving 100 % water replacement in cooling towers. The solution performed in this case can be easily replicated in other plants using peracetic acid as disinfectant.

## 1. Introduction

Circular economy model is based on increasing resource efficiency, minimizing waste production, in order to decoupling economic growth from resource use. Implementation of circular economy model would contribute to many of the UN's Sustainable Development Goals [1]. In this context, water has been identified as critical input resource, whose circular use should be promoted, being essential to the circular economy [2]. Water is one of the main resources used by industry, particularly food industry is considered within the four more water intensive sectors along with chemical, paper and metal industries. Wastewater is produced in different processes at the food industry, such as washing (food and equipment), refrigeration, rejected streams from osmosis plants, heating circuits, flushing installations and filtration circuit washing. The water consumption of the juice sector must be considered on the basis of the demand for juice in its different packaged variants. In fact, 40 % of the citrus fruits harvested are destined for processing and subsequent packaging [3,4]. In the case of Spain, between 2008 and 2018 there was

a significant growth (approximately 10 % of all varieties) in the daily intake of most processed and packaged citrus products [5]. As a consequence, the more packaging containers were needed, the greater consumption of water in its cleaning and disinfection steps were used [6,7].

It is important to consider that the possibility of water recovery and reuse depends mainly on the particular sector and on the wastewater characteristics, always following appropriate technical criteria [8]. Best Available Techniques document for the particular case of nectar/juice recommends water recycling or reusing of water streams preceded or not by water treatments to reduce water consumption in the process [9]. Furthermore, sustainable use of water resources is key in water scarcity areas, where restrictions due to freshwater limitations can take place affecting the competitiveness of the industries. All these reasons have led food industry to implement water recovery, looking for an integral sustainable water use. Water reuse has achieved reduction of water consumption and improvement of competitiveness within the sector [10]. However, many projects are not viable because of the difficulty of quantifying the real economic balance between investment costs and

\* Corresponding author at: Universidad Complutense de Madrid, Dpto. de Ingeniería Química y Materiales, Avda. Complutense s/n, 28040, Madrid, Spain.  
E-mail address: [borja.garrido@ucm.es](mailto:borja.garrido@ucm.es) (B.G. Arias).

economic and environmental benefits [11].

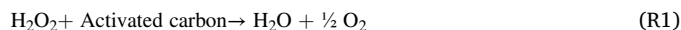
Although wastewater from the juice industry is characterized by high organic loads (5,500 mg/L of COD and 2,500 mg/L of BOD) [12], the amount and type of pollutants in the wastewater varies according to the different processes in the mill. Less polluted wastewater, as the one coming from rinsing bottles, are usually mixed with more concentrated streams to be treated [13]. An efficient management of the water would imply the reuse/recycling of segregated streams within the process [9], according to the principle of water-fit-for-use. Potential streams for reuse or recycle, based on both its high demand during use and its high quality after it, are those used for the product, or for cleaning the containers in the washing/rinsing step [14]. Table 1 shows technologies implemented to reuse water in the food industry. Studies about presence of biocides in the washing machine disinfection process were not found and all of them are focused on reusing the water in the washing machine itself. However, due to the high quality of these effluents, they can be regenerated to be used in cooling towers. Regenerated water used in cooling towers reduces water consumption, achieving a suitable performance of the refrigeration process [12], although the prevention of *Legionella* must be carefully considered [14]. Cooling towers is one of the largest consumers of water in the food industry, followed by the production process itself [11]. The adequate performance of the cooling tower depends on suitable feed water according to its operating regime, the geographical location and the chemical properties of the feed water used [3].

Wastewater generated in rinsing bottles has very low amount of pollutants and sometimes has been directly reused [15–18]. However, the presence of residual biocides and oxidant chemicals can damage the installations in the long term [19]. Therefore, this stream should be treated to avoid the damage. One of the most common biocides in food industry is peracetic acid [20], whose decomposition results in hydrogen peroxide and acetic acid (the three species are in chemical equilibrium). The biocide must comply with current legislation, must be adequate for the installation and the bottles' material (for example, metal containers are more susceptible to corrosion phenomena and migration of metal to the final foodstuff). For this reason, peracetic acid is a common biocide in the washing and disinfection of polymeric containers, such as PET.

Therefore, rinsing wastewater, containing hydrogen peroxide, should be treated to remove this oxidant in order to avoid corrosion of installation as a consequence of the Fenton reaction between hydrogen peroxide and iron at the acidic pH of the wastewater [19]. This reaction would subsequently lead to the generation of hydroxyl radicals, which are highly oxidizing and potentially corrosive for the cooling tower installation [21]. In order to remove hydrogen peroxide, membrane technologies can be considered; however, besides the drawback of the high investment and maintenance costs, its application to remove hydrogen peroxide is limited since the polymeric materials are very susceptible to oxidation in short intervals of time [22]. Transition metals can be used to decompose hydrogen peroxide [6], as well as enzymes, such as catalase [23], and microorganisms, such as *Saccharomyces cerevisiae* [24]. However, none of them seems to be adequate for the treatment of high flows of water, which can suffer concentration peaks of hydrogen peroxide due to the dosing of biocide used. Besides, the use of enzymes or microorganisms requires an exhaustive control and monitoring of the operating conditions because the microbiota can

easily be altered by any change in the reaction conditions.

Looking for a simpler and cost effective treatment for the hydrogen peroxide present in the wastewater from the washing and disinfection of bottles, a different approach was considered in this study. Hydrogen peroxide, as an oxidizing agent, is used to modify properties of the carbons in the activation processes [24,25], and to analyze catalytic properties of the carbons [26], such as acid and active sites. Based on that, the removal of hydrogen peroxide from a wastewater is proposed by its interaction with activated carbon to produce oxygenated water (reaction R1) [27].



Hydrogen peroxide has been used for the obtaining of activated carbon, i.e.: hydrogen peroxide for the activation of carbon with nitric acid mixtures [28] or hydrogen peroxide for final acid washings to increase mesoporous properties of the activated carbon [29,30]. Paternina et al. [27] used an activated carbon for the catalytic decomposition of hydrogen peroxide, using acid washed activated carbon with a low methylene blue value [28,31]. Furthermore, it is expected that chemical simplicity of a wastewater, in terms of chemical species content, will minimize the activated carbon saturation by adsorption and will favor the decomposition process [32]. Referring to the previous reaction 1, hydrogen peroxide in the presence of activated carbon undergoes catalytic decomposition to form radicals, which are reaction intermediates with a short half-life [27]. Once the radicals are gone, it is safe to use the water in the cooling towers.

Some of the advantages of the catalytic decomposition of hydrogen peroxide in heterogeneous phase include that there is no immediate generation of wastes and that the decomposition products do not have toxicity [33]. It is important to consider that activated carbon is not considered toxic according to its quality certificates, although it may have health effects, especially if inhaled. Furthermore, the waste generated in the long term, mainly deactivated carbon is easily managed and classified according to current European legislation [34]. It is a process that can operate in stationary continuous regime facilitating the internal factory processes.

However, there are not studies about the catalytic decomposition of hydrogen peroxide in presence of peracetic acid with real process samples, evaluating the influence of its physical-chemical composition. Furthermore, this potential solution has not been implemented up-scale yet. Besides, there is a need of studying the performance of commercially available activated carbons for this purpose, such as those selected in this study. Therefore, based on the state of the art, it is needed to generate the fundamental knowledge to validate and to scale-up this solution in the food sector to reuse the bottle washing water in the cooling towers.

As the water quality for the rinsing of clean containers process is very high, osmotic water with low chemical load (low electrical conductivity, low organic load and absence of metals and pesticides), the main residual compound present in the wastewater after the process is hydrogen peroxide. The rinsing process leads to low sustainability, which could be increased by regenerating and reusing the wastewater for other needs. Therefore, the objective of this study is to regenerate a wastewater coming from the rinsing of clean containers to be reused as water for the

**Table 1**  
Technologies implemented to reuse water in industrial washing processes of the food industry.

|                                        | Beverages / Food Industry | Consider disinfection besides washing | Main treatment technologies                                                          | Economic assessment | Reference |
|----------------------------------------|---------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-----------|
| General industrial washing processes   | Food                      | No                                    | Sand filtration, chlorination and membrane technologies                              | No                  | [11]      |
|                                        | Food                      | No                                    | Membrane technology, distillation and ion exchange                                   | Qualitative         | [21]      |
|                                        | Food                      | No                                    | Chlorination, ozone and membrane technology                                          | Qualitative         | [45]      |
| Specific to the bottle washing process | Beverages                 | No                                    | Filtration + adsorption + reverse osmosis and filtration + adsorption + ion exchange | Quantitative        | [57]      |
|                                        | Beverages                 | No                                    | Reverse osmosis, microfiltration and ion exchange                                    | Yes                 | [58]      |

cooling towers. In order to accomplish this goal, activated carbon has been used to catalytically degrade hydrogen peroxide. Optimization of the process and its kinetics has been studied. The current research proposes a sustainable process at industrial scale that does not generate hazardous wastes, with a solution that promotes the circular economy by the recovery of a large flow (5 m<sup>3</sup>/h), with excellent physical-chemical properties to be used in cooling towers. Besides, it is simple to install and maintain by plant maintenance personnel.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Material and analytical methods

Wastewater was sampled after the rinsing and disinfection process of the bottles in a juice industry in Spain. As the bottles are going to be in contact with the juice, this process requires high quality water, which is obtained in a reverse osmosis process (recovery rate of 60 %) from the municipal water supply network. The permeate, with average conductivity of 120 µS/cm, is the influent water for the rinsing and disinfection process. Currently, the average water consumption for this step is 0.2 L per bottle, regardless the volume of the bottle (information taken from the washing machine manufacturer's technical data sheet). If an average of 25,000 bottles/h are washed, the flow that can be recovered is 5,000 L/h. During the washing process, peracetic acid is added in order to keep around 196 mg/L of hydrogen peroxide in the wastewater after the process (the final owner does not authorise for industrial confidentiality to specify the characteristics of commercial peracetic acid, considering under these conditions that it operates with a hydrogen peroxide residual of 196 mg/L). Factory staff usually modifies the dosing pumps as a function of the contamination degree of the bottles, determined by the qualitative criteria of the different maintenance managers who regulate the dosage. Therefore, peaks in the concentration of residual hydrogen peroxide can occur.

Commercial activated carbons were used in this study, and they were selected considering both their availability in significant nominal quantities (tonnes) from regular suppliers, and their cost. Additionally, they are commonly used for the adsorption treatment of industrial wastewater. This study may broaden the applications of these activated carbons in water treatment, with the possibility of being used for catalytic processes. Two activated carbons were selected, which mainly differ in the pretreatment applied during their preparation. Activated carbon 1 underwent acid washing pretreatment, whereas activated carbon 2 did not. Table 2 shows a comparison of their properties. The physical and chemical properties have been extracted from the Technical Data Sheet of each of the commercial products:

The acid-washed activated carbon was additionally characterized by FTIR analysis (Fig. 1), using the Nicolet Magna 750 FT-IR spectrometer, with 0.5 cm<sup>-1</sup> resolution and equipment (detectors and beam splitters) to work in near, medium and far infrared (between 15000 and 50 cm<sup>-1</sup>). The maximum signal was observed at 3450 cm<sup>-1</sup>, which corresponds to

**Table 2**

Physical-chemical properties of the activated carbons used in the study and provided by the suppliers.

|                           | Acid washed<br>activated carbon (1) | No acid washed<br>activated carbon (2) | Units             |
|---------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------|-------------------|
| Iodine number             | 1,055                               | 1,060                                  | mg/g              |
| Granulometry              | 12*40                               | 12*45                                  | US std.           |
|                           |                                     |                                        | Sieve             |
| Humidity when<br>bagging  | 5                                   | 6                                      | %                 |
| pH                        | 5.0                                 | 8.1–10.2                               | pH units          |
| Apparent density          | 440                                 | 450                                    | kg/m <sup>3</sup> |
| BET surface               | 1100                                | 1200                                   | m <sup>2</sup> /g |
| Methylene blue            | 230                                 | 340                                    | g/Kg              |
| Mean particle<br>diameter | 0.95                                | 0.98                                   | mm                |

hydroxyl groups [35], from phenolic and/or carboxylic groups, and N–H groups (pyroles) [35]. Another characteristic peak was observed at approximately 1130 cm<sup>-1</sup>, indicative of a characteristic point in carbonaceous materials activated with phosphoric acid [36,32]. The absorbance values in the spectrum for peak intensity are low due to the existence of covalent links whose total dipole moment is zero, which makes difficult to represent the results.

PVC was the selected material for the industrial scale process and its technical specifications are shown in Table 3. The data were provided by the manufacturer (Baeza, Spain) in their quality certificates.

Acetic acid was supplied by Sigma Aldrich (United States) with more than 99 % of purity, sodium hydroxide solution was supplied by Sigma Aldrich, (United States) at 70 %v and more than 99.5 % of purity, potassium acid phthalate was supplied by Merck (Germany) with more than 99.5 % of purity and nitric acid was supplied by Merck (Germany) at 70 %v with more than 99.5 % of purity. Aluminum sulfate, iron (III) chloride, both at 40 %v, polyaluminum chloride hydroxide sulfate at 35 %v and polyacrylamide at 40 %v were supplied by Fupinax (Spain).

pH, electrical conductivity and temperature were measured with HANNA HI98130 (Spain), turbidity with HANNA HI93703 C (Spain), following ISO 7027, and hydrogen peroxide with HANNA HI3844 (Spain) through a titration method. Total organic carbon (TOC) was measured with a TOC analyzer QbD1200 from HACH (Spain). Firstly, TIC was removed from the water sample in presence of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Complete oxidation of organic carbon into CO<sub>2</sub> gas was carried out in presence of UV light and powerful oxidizer, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, and then measured in NDIR detector and quantified by integrating the area under the curve. Chemical oxygen demand (COD) was measured with the photometer HI83399-02 from HANNA (Spain), using the dichromate method (Standard Method 5520 C). Acetic acid was measured by titration with 1.235 M sodium hydroxide solution, previously standardized with potassium acid phthalate, using phenolphthalein indicator [37].

Methylene waste index was measured in the activated carbon at the industrial phase because it provides information about the catalytic and surface properties of the activated carbons [38,39], following the method describe by Rojas et al. [40]. Although this measurement is related to the adsorption capacity of the activated carbon, it will allow to determine the effectiveness of the catalyst along their industrial use, being a simple and low cost method.

Oxidation induction times were determined in the PVC pipes to assess their corrosion times before their use, as a control sample, after contact with the wastewater and after contact with the treated water. It was determined the interaction of the material on an industrial scale according to Standard UNE-EN ISO 11357-6:2013 [41], using differential scanning calorimeter DSC PT 1000 from Linseis (Germany).

### 2.2. Experimental procedure

A conceptual map with the sequence of the experimental procedure is shown in Fig. 2. All tests have been repeated three times.

The possibility of applying a pretreatment to the wastewater was assessed to improve the subsequent catalytic decomposition of hydrogen peroxide with the activated carbon. Therefore, coagulation/flocculation pretreatment was applied to test their effect on the wastewater quality, particularly on the turbidity. Initially, pH was adjusted to 7.5 by adding the theoretical stoichiometric amount of sodium hydroxide, which is the pH recommended by the coagulant and flocculant supplier. Two different coagulants, aluminum sulfate and iron (III) chloride, which were added at the dose of 500 mg/L, and two different flocculants, polyaluminum chloride hydroxide sulfate and polyacrylamide were added at different doses between 30 and 60 mg/L. The process was kept under magnetic agitation in a beaker at 300 rpm during 15 min. After the coagulation/flocculation process, the treated sample was left to stand for 5 min. to allow the separation of the solid and clarified phases. The clarified water was then analyzed.

Hydrogen peroxide decomposition process was performed putting in

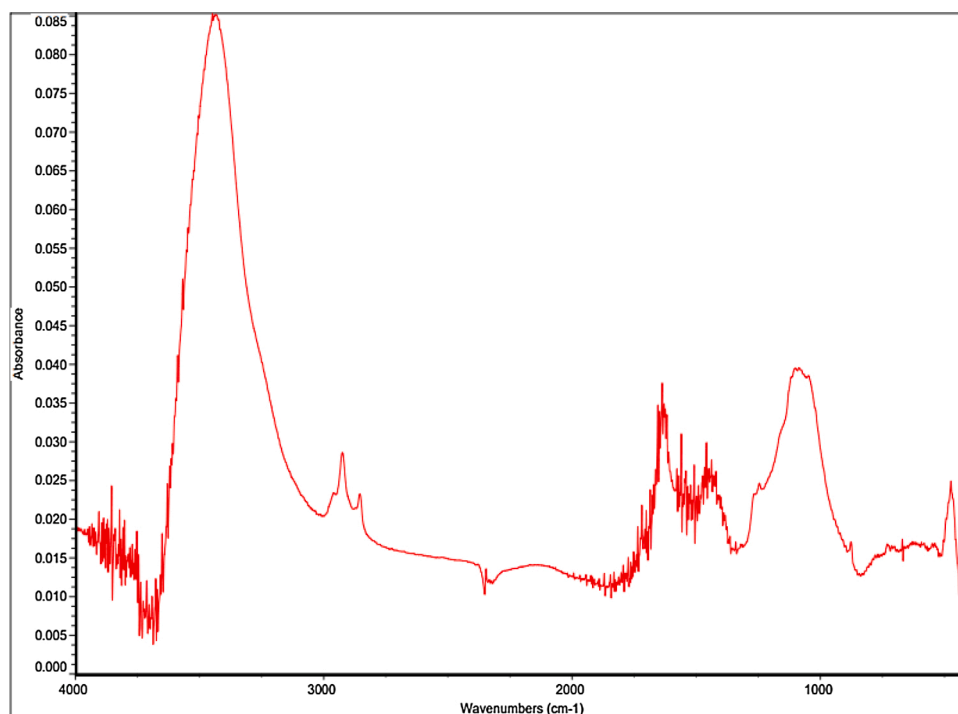


Fig. 1. Fourier Transformed IR spectrum of acid washed activated carbon.

Table 3

Technical specifications of PVC provided by the supplier.

| Property                               | Value       |
|----------------------------------------|-------------|
| Nominal diameter (cm)                  | 15          |
| External diameter (cm)                 | 16          |
| Nominal pressure (kg/cm <sup>2</sup> ) | 4           |
| Thickness (mm)                         | 3.2         |
| Color                                  | Grey RAL701 |
| Specific weight (g/cm <sup>3</sup> )   | 1.40        |

contact 11, 22 and 33 g of activated carbon with 100 mL of the sampled industrial wastewater, containing around 196 mg/L of hydrogen peroxide. The treatment was performed in Erlenmeyer flasks under slow

magnetic agitation (120 rpm) without alter the natural pH of the wastewater (3.8 when no pretreatment was applied and 7.5 when the pretreatment was applied). Aliquot samples were withdrawn every minute to measure the concentration of hydrogen peroxide along the experiments. Simultaneous measurements of pH, COD and TOC have been carried out every 5 min. Different ratios of activated carbon (adsorbent)/hydrogen peroxide (adsorbate) were evaluated to determine the optimum decomposition conditions and the specific kinetic models for each condition.

The influence of pH on the catalytic decomposition of peroxide was studied by acidifying and neutralizing the pH in the interval 3.20–8.12 for an adsorbent/adsorbate ratio of 0.75 in the time interval of 15 min. pH adjustments have been carried out through the use of diluted nitric acid at 3% and diluted sodium hydroxide at 5%.

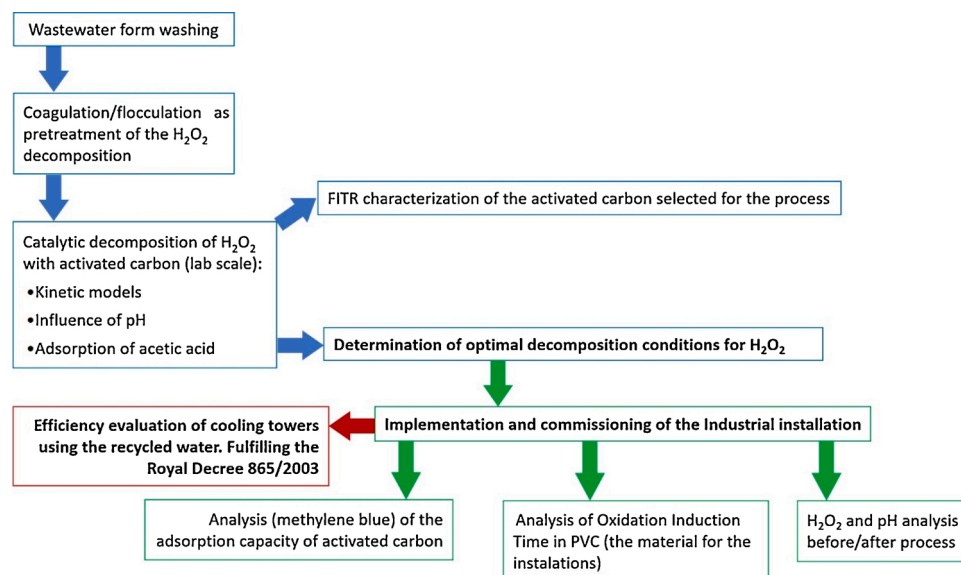


Fig. 2. Conceptual map of the experimental processes performed in this study.

Additionally, the adsorption of acetic acid on the activated carbon was evaluated to determine its influence on the efficiency of the process. Adsorption tests were carried out with an initial concentration of acetic acid between 0.0057 and 0.013 M and at different temperatures, in an interval like the one of the industrial process, between 15 and 35 °C.

The industrial process was run along almost one year to monitor the functionality of the process. pH and hydrogen peroxide concentration were analyzed daily along 48 weeks, before and after the wastewater treatment. Microbiological and physical-chemical parameters of the treated water used in the cooling tower were measured monthly in the mill, according to the current legislation [42–44]. Methylene blue was measured weekly in the mill to assess the performance of the activated carbon.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Industrial wastewater characterization

The parameters that should be analyzed depend on both the characteristics of the effluent and the intended end-use of the regenerated water [21,45]. There are 4 washing machines in the plant that converge to a common mixing tank where the wastewater is collected. It is in this tank that the physical-chemical characterization has been carried out (Table 4). Microbiological analyses were not performed because the use of peracetic acid, which is a powerful biocide, in an osmotized water, used for the washing and disinfection process, allow assuming pathogens and fecal indicators are absent and heterotrophic bacteria concentration is low with respect to regulations or guidelines.

Considering the high quality of this water, it is surprising the high values of COD and TOC. The main source of organic matter is the biocide, peracetic acid, added during washing. Additional COD and TOC measurements were performed in random samples, taken from the “mixing tank” during a period of 6 weeks, obtaining almost linear correlation between COD and TOC (Fig. 3). TOC concentration in the wastewater varies depending on the amount of peracetic acid added to the osmotized water, which is the main source of organic carbon in the wastewater. Peracetic acid decomposes into hydrogen peroxide and acetic acid, thus the TOC in the wastewater is the result of both the remaining concentration of peracetic acid and the concentration of the produced acetic acid. On the other hand, COD concentration in the wastewater varies according to the remaining concentration of peracetic acid and the concentration of both produced hydrogen peroxide and produced acetic acid. The linear correlation between TOC and COD confirms that the COD concentration is the result of the chemical balance between peracetic acid, acetic acid and hydrogen peroxide (Fig. 3).

However, TOC values obtained in all the random samples are quite higher than the ones of COD. Calculated theoretical values of TOC and COD are 32 mg/L and 63 mg/L, respectively (for each 100 mg/L of peracetic acid). The degradation of peracetic acid into acetic acid and hydrogen peroxide would increase the value of COD, as hydrogen peroxide contributes to the COD value, but not to the TOC, and 100 mg/L of acetic acid would contribute with 40 mg/L to the TOC and with 107 mg/L to the COD. Therefore, there has to be another source of carbon in the wastewater that would contain organic compounds that are partially or not oxidized during the COD measurement, which can include

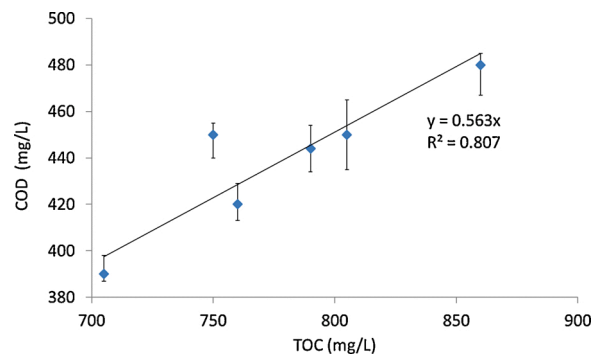


Fig. 3. Linear correlation between COD and TOC for the analyzed random samples of wastewater.

aromatic and aliphatic organic compounds [46]. There are three possible sources of organic carbon: remains of machinery lubricant, i.e. blower, timing belts, bearings or shut-off valves; remains of polymers or raw materials from the production process, such as PET (the bottles are manufactured in the same mill by a blowing process), ethylene glycol and/or terephthalic acid. Rojas et al. [40] analyzed the existence of traces of PET in drinking water contained in PET containers. Therefore, it would be possible to find PET also in the studied wastewater. The third possible source are remains of other products used in the preventive/corrective maintenance of the washing machine, highlighting among them detergents and cleaners for CIP, industrial sanitizers, high foam detergents and additives for washing containers. It has not been possible to determine the exact cause of this deviation in the COD-TOC ratio due to the unknown details of the process that belongs to the know-how of the company.

#### 3.2. Assessment of the effect of coagulation/flocculation pretreatment

The motivation for selecting coagulation/flocculation treatment was to keep the sustainable approach of the project, using already existing materials, chemicals and installations in the industrial site for carrying the treatment. Furthermore, this technology is well known, easy to control and to install. Results of the coagulation/flocculation pretreatment are summarized in Table 5. The pretreatment was carried out at pH of 7.5, according to the manufacturer indications. The performance of the process was determined by measuring turbidity of the clarified water.

Polyacrylamides used in combination with iron (III) chloride did not promote any formation of flocs, as a result there was no reduction of turbidity. However, the use of iron (III) chloride as a coagulant with polyaluminum chloride hydroxide sulfates as a flocculant resulted in 50 % reduction of turbidity. Therefore, the use of polyacrylamides was ruled out. The combination of aluminum sulfate as coagulant and polyaluminum chloride hydroxide sulfate as flocculant resulted in reductions of turbidity between 50 and 70 %, depending on the dose of flocculant. The optimum dose of flocculant was found at 40 mg/L, which achieved the lower value of turbidity. Besides, the sedimentation processes adding aluminum sulfate were quicker than the one with iron (III) chloride.

The best performance of aluminum sulfate may be related to the lower solubility of most of the sulfates salts that can be formed and sediment during the process in comparison with the salts formed with chloride. However, Cogollo et al. [47] obtained the opposite results, studying chloride and sulfate-based coagulants, showing that the first one provides better results. On the other hand, Barlares [49] carried out a comparative study between these both coagulants in water for human consumption, observing better results for aluminum sulfate than for iron chloride, achieving 100 % reduction of turbidity. Results previously published in the literature are indicative that the best performance of

Table 4

Physical-chemical characterization of the industrial wastewater after the washing and disinfection process.

| Parameter                       | Mixing tank |
|---------------------------------|-------------|
| pH                              | 3.8         |
| Electrical conductivity (μS/cm) | 108         |
| Turbidity (NTU)                 | 40          |
| COD (mg/L)                      | 444         |
| Hydrogen peroxide (mg/L)        | 196         |
| TOC (mg/L)                      | 790         |

**Table 5**

Comparison of the efficiency of coagulation/flocculation chemicals.

| Coagulant           | Coagulant dose (mg/L) | Flocculant                              | Flocculant dose (mg/L) | Turbidity (NTU) | Turbidity reduction (%) |
|---------------------|-----------------------|-----------------------------------------|------------------------|-----------------|-------------------------|
| Iron (III) chloride | 500                   | Polyacrylamide                          | 30                     | 40              | 0                       |
| Iron (III) chloride | 500                   | Polyacrylamide                          | 40                     | 40              | 0                       |
| Iron (III) chloride | 500                   | Polyaluminum chloride hydroxide sulfate | 30                     | 20              | 50                      |
| Aluminum sulfate    | 500                   | Polyaluminum chloride hydroxide sulfate | 40                     | 12              | 70                      |
| Aluminum sulfate    | 500                   | Polyaluminum chloride hydroxide sulfate | 50                     | 14              | 65                      |
| Aluminum sulfate    | 500                   | Polyaluminum chloride hydroxide sulfate | 60                     | 20              | 50                      |

one coagulant or the other would depend on a variety of factors, such as pH or selected flocculant. In this case, for the studied options, the best coagulation/flocculation conditions treatment would be the combination of 500 mg/L of aluminum sulfate followed by 40 mg/L of polyaluminum chloride hydroxide sulfate, at a pH of 7.5.

During the sedimentation process at the optimum conditions, it can be seen, after some time, that the flocs tend to float. Therefore, a flotation treatment would be recommended for the separation process after the coagulation/flocculation treatment.

### 3.3. Catalytic decomposition of $H_2O_2$ with activated carbon

The catalytic decomposition of  $H_2O_2$  with activated carbon was initially performed with the wastewater without coagulation/flocculation pretreatment, as it was the preferred solution at industrial scale. Complete removal of  $H_2O_2$  was achieved after 15 min of contact time, regardless the adsorbent/adsorbate ratio applied with the acid washed activated carbon (Fig. 4). However, at shorter times, the removal of  $H_2O_2$  was higher when the adsorbent/adsorbate ratio was higher. For the activated carbon not washed with acid, complete decomposition of hydrogen peroxide was not achieved after 15 min of contact time (Fig. 4). That could be related to the acidity of the effluent to be treated (3.8, Table 4) as a result of the residual acetic acid in the wastewater. Acid wastewater is neutralized by the basicity of the surface of the non-acid washed activated carbon (8.1–10.2, Table 2). Consequently, in the active sites of this kind of activated carbon the fastest stage would be the neutralization, limiting the decomposition of the hydrogen peroxide.

For the determination of the kinetic models, the residual hydrogen peroxide for the highest adsorbent/adsorbate ratios (0.50 and 0.75) was measured at one-minute time intervals using the acid washed activated carbon (Fig. 5), which was the one that obtained the best results in the preliminary experiments. The non-acid washed activated carbon has not provided a complete decomposition of the hydrogen peroxide; therefore, it was discarded from the kinetic study. The selection of adsorbent/adsorbate ratios was conditioned by operational advantages on an

industrial scale (less fluidization of the activated carbon, higher content in active sites and longer operating life, which will avoid later stoppages due to maintenance of the deactivated bed). Additionally, the comparison with the pretreated wastewater has been performed to establish if the pretreatment was able to improve the results.

Removal of hydrogen peroxide from the pretreated wastewater was much lower than in the case of the no pretreated wastewater (Fig. 5). As it can be observed, there are not meaningful differences between 0.50 and 0.75 adsorbent/adsorbate ratios for the no pretreated wastewater, being the tendencies for both ratios the same, with the curve acquiring an almost infinite slope in the first minute of reaction time. That is due to the high degradation rate of hydrogen peroxide due to its high reactivity (the activated carbon acts as a catalyst promoting the decomposition of the hydrogen peroxide), considering also the sensitivity of the hydrogen peroxide analysis method. These patterns have also been observed by other authors [27]. The worsen behavior of the pretreated wastewater could be related to the initial pH of the wastewater. Whereas the original wastewater had a pH of 3.8 due to the presence of peracetic acid, hydrogen peroxide and acetic acid, the pretreated wastewater was conditioned to pH 7.5, which was the adequate for the coagulation/flocculation process. As the activated carbon used was the acid-washed one, the acid pH of the wastewater is recommended. The addition of sodium hydroxide during the pretreatment of the wastewater affects the performance of the acid-washed activated carbon, due to the neutralization of the acid sites, as previously found by Cortés [48], which implies that the kinetics of the neutralization is quick enough to affect the kinetics of the hydrogen peroxide decomposition, resulting in a less effective decomposition process, approaching the behavior with that of the not acid washed activated carbon. As a conclusion, there was not improvement in the catalytic treatment when this pretreatment was applied, in fact, worse results were obtained. Therefore, this pretreatment process can be ruled out for industrial implementation.

The kinetic models have been obtained using the integral method. The correlation coefficients show the reliability of the fit, similar to those previously obtained by Paternina et al. [27]. From the slopes of

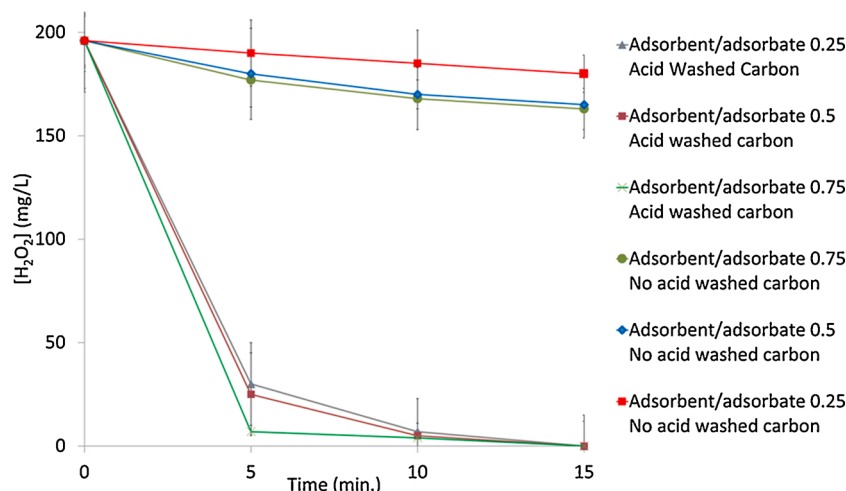


**Fig. 4.** Catalytic decomposition of hydrogen peroxide with acid washed activated carbon and not acid washed activated carbon, without wastewater pretreatment.

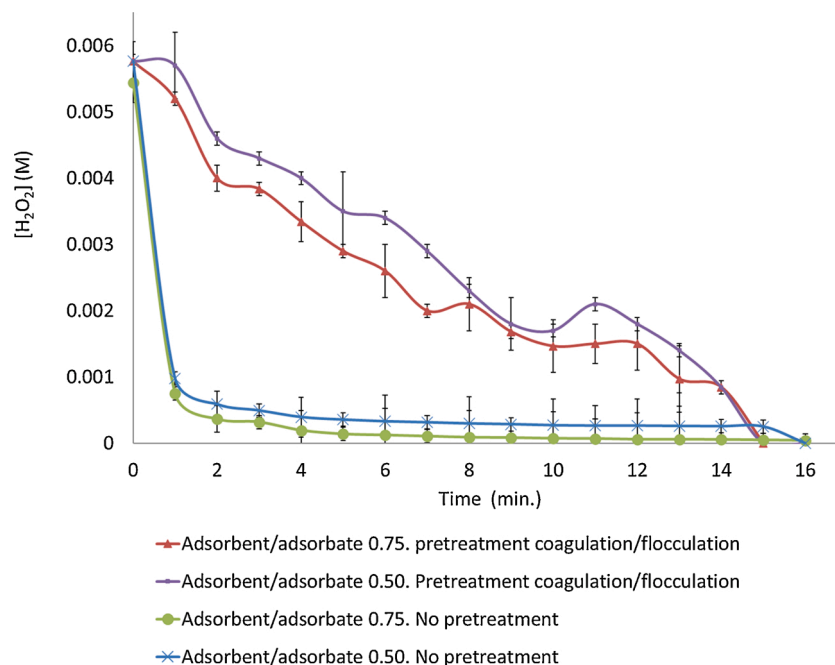


Fig. 5. Hydrogen peroxide concentration profiles along the experiments at different conditions (Acid washed activated carbon).

each linear adjustment, the kinetic constant was obtained, which provides an idea of how fast the hydrogen peroxide is decomposed. In this case, first order reaction was considered according to Eq. (1) and the integrated Eq. (2), whose graphical representation is shown in Fig. 6.

$$\frac{-dC_A}{dt} = kt \quad (1)$$

$$\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right) = kt \quad (2)$$

Table 6 shows the kinetic constants for first order reaction. According to Fig. 5, higher values of kinetic constant were obtained for the untreated water compared to the values of the kinetic constant of the pretreated water. Other kinetic models were tried, but the best fit was obtained for order 1 using integral method, although when the amount of adsorbent increased, the adjustment at the beginning of the reaction to order 1 was worse. Looking at Fig. 5, it can be seen a deep decrease of hydrogen peroxide during the first minute of reaction, which is more pronounced when the amount of adsorbent is higher. That first step could be considered as zero order kinetics. The pattern drastically changed thereafter, showing the proposed first order kinetics clearly.

Considering that the neutralization of the acidic active sites because of the pH of the medium competes with the decomposition of hydrogen

Table 6

Kinetic constants and correlation coefficients.

| Decomposition conditions  |              | k (min <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|---------------------------|--------------|------------------------|----------------|
| Adsorbent/adsorbate ratio | Pretreatment |                        |                |
| 0.75                      | Yes          | 7.716                  | 0.915          |
| 0.75                      | No           | 8.754                  | 0.985          |
| 0.50                      | Yes          | 7.674                  | 0.971          |
| 0.50                      | No           | 7.830                  | 0.976          |

peroxide, effect of wastewater pH on the process efficiency was studied. The influence of pH was analyzed between 3.20 and 8.12 along 15 min of treatment time (Fig. 7). This range has been selected to avoid corrosion and/or calcification phenomena in the final recovery process. Several authors have studied the influence of the pH in adsorption processes [50–52], focusing on the thermodynamics of adsorption, not evaluating cases of competition between chemical reactions as it is the present case.

At the beginning of the experiments (time = 0) there was differences

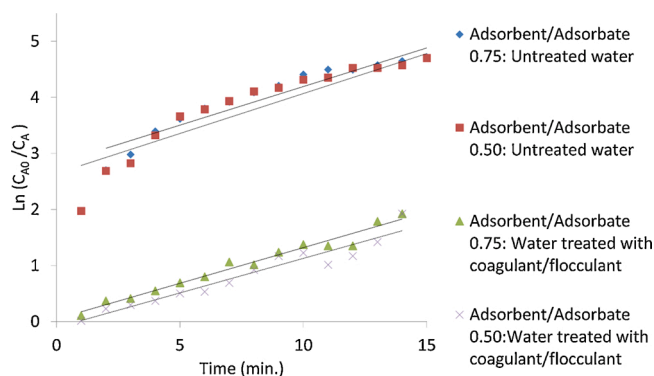


Fig. 6. Adjustment of data to first order kinetics.

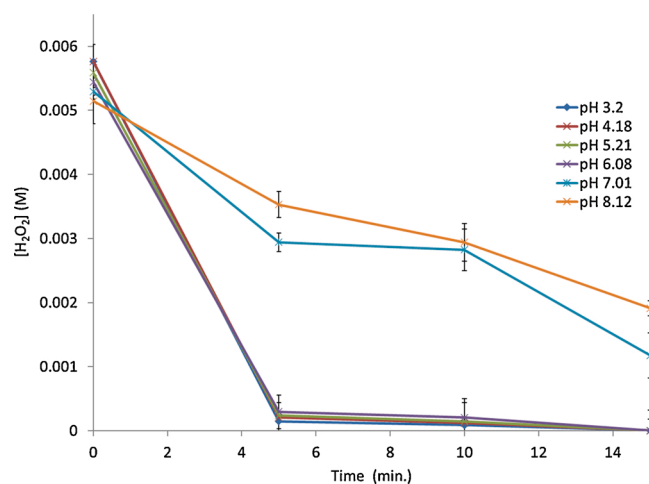


Fig. 7. Influence of pH on the catalytic decomposition of hydrogen peroxide.

in the initial hydrogen peroxide concentration, which are consequence of the influence of pH on the chemical equilibrium of peracetic acid, moving towards the formation of hydrogen peroxide as pH decreases. Results show that at higher pH values, the decomposition of hydrogen peroxide was reduced. However, it is not necessary to work at extremely low values of pH because at pH 6 or below complete degradation of hydrogen peroxide was achieved in 15 min, obtaining the same patterns between 6.08 and 3.20 (Fig. 7).

In addition to the measurement of hydrogen peroxide, pH, COD and TOC were analyzed every 5 min along the experiment with acid washed activated carbon at adsorbent/adsorbate ratio of 0.75 without any pretreatment to assess their evolution (Fig. 8). pH decreased along the reaction due to the acetic acid generated from the decomposition of peracetic acid. In the case of COD and TOC, no significant differences can be address based on the results obtained. Therefore, no significant adsorption of organic compounds took place on activated carbon surface, being the catalytic decomposition of hydrogen peroxide the main process.

### 3.4. Adsorption of acetic acid on the activated carbon

Although previous results indicated that there is no adsorption of organic compounds, according to the literature, acetic acid adsorption is common in water treatment processes using activated carbons [53,54]. Therefore, it is necessary to determine the degree of adsorption of this molecule with the selected activated carbon because that can determine the saturation of the activated carbon pores, which would lead to a reduced lifespan of the activated carbon. This degree of adsorption will depend on the type of activated carbon used, and mainly, on the type of activation.

Adsorption tests were carried out with an initial concentration of acetic acid between 0.0057 and 0.013 M and at different temperatures, in an interval like that of the industrial process, between 15 and 35 °C.

The Freundlich isothermal model that follows Eq. (3) has been used to adjust the adsorption models based on the results obtained from previous studies [52]. Other models such as Langmuir's model were analysed, however, the best fit was Freundlich's model:

$$\frac{X}{m} = K \cdot C^{1/n} \quad (3)$$

Where:

- X: Adsorbate mass (g).
- m: Adsorbent mass (g).
- C: Equilibrium concentration of adsorbate in solution (mg/L).
- K and 1/n: Constants for adsorbent and adsorbate, dependent on the temperature.

Fig. 9 shows the Freundlich isotherms at three temperatures for different adsorbate/adsorbent ratios. The acetic acid analysis was performed after 10 min of contact time to maintain a value slightly below

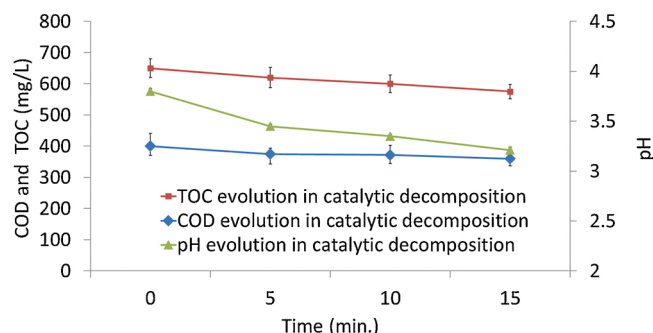


Fig. 8. Evolution of pH, COD and TOC in catalytic decomposition.

the optimal for the effluent. According to the Freundlich model, the parameters of the adjustment and their corresponding correlation coefficients were obtained (Table 7). It can be observed that the pattern of the isotherms is similar for 15 and 25 °C, however for 35 °C is different. In general, as the temperature decreased, the concentration of acetic acid at the equilibrium is lower; therefore, the adsorption is more effective at lower temperature, which agrees with the exothermic behavior of the acetic acid adsorption process previously reported by Freitas et al. [54].

At each temperature, the removal of acetic acid during the adsorption was measured. At adsorbate/adsorbent ratio of 0.968, which is the closest ratio to the adsorbent/adsorbate ratio of 0.75 (selected for the industrial process) removal of acetic acid only achieved 9.17 % at 15 °C, which is negligible compared to the catalytic decomposition of hydrogen peroxide that is the controlling stage of the process.

As it was previously mention, the type of activation of the carbon affects the adsorption of acetic acid, which was clearly reflect in this study. Whereas the acid sites in the activated carbon favored the decomposition of hydrogen peroxide, the adsorption of acetic acid was not favored. That agrees with the generally hydrophobic character of activated carbons with little affinity for polar substances [55], such as the acetic acid. However, activated carbon with zinc chloride leads to high adsorption of acetic acid and excellent results in the adjustment to adsorption models [52].

### 3.5. Industrial application of the catalytic degradation with activated carbon

Initially, the annual consumption in the cooling towers over several years was studied, observing that 100 % recycled water can be used from the wastewater for washing and disinfection process, establishing in 5 m<sup>3</sup>/h the needs for the cooling towers. If that flow is not enough due to higher demand in the towers, a mixing plan with drinking water would be used. Even in this case, economic savings and adequate functional performance in the towers would be achieved. Any surplus of wastewater from bottle washing would be sent to the wastewater treatment plant, although other possible reuse should be assessed in compliance with current legislation.

Compatibility of the effluent with PVC was assessed due to its utmost importance for the economics of the industrial project. PVC is commonly used in different applications, including sanitary water, greywater, reverse osmosis machines or other water treatment processes. One of the physical parameters that allow to characterize the chemical resistance of polymeric materials is the oxidation induction time (OIT) [41]. This test establishes the time needed for a material to be oxidized under oxygen containing environment, at a specific temperature, and in contact with different additives, including antioxidants and stabilizers among others.

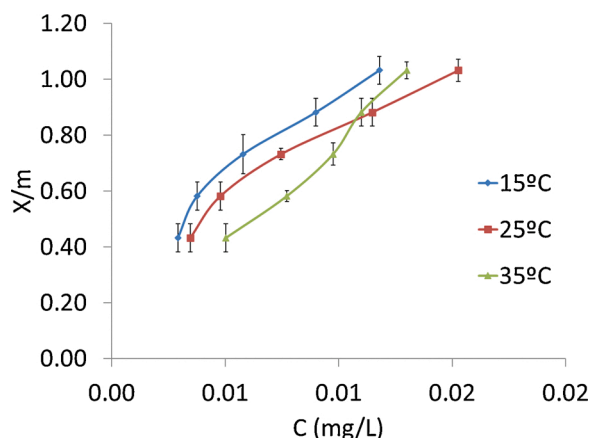


Fig. 9. Freundlich isotherms obtained at different temperatures.

**Table 7**  
Freundlich isotherms coefficients.

| T° (°C) | K      | n      | Correlation coefficient |
|---------|--------|--------|-------------------------|
| 15      | 0.0106 | 0.6013 | 0.9693                  |
| 25      | 0.0138 | 0.5956 | 0.9800                  |
| 35      | 0.0129 | 0.9425 | 0.9809                  |

Therefore, OIT was measured for the PVC material selected for the industrial process. The analysis of the material prior to be used was carried out as a control to make a comparison (Fig. 10). Additional measurements were performed for the PVC material in contact with the wastewater before and after the treatment with the activated carbon, after an operation regime of one year, working 8 h per day (Table 8).

The results show minimal variation in OIT times, noting that there is not oxidation of the treated effluent. On the other hand, there is a slight effect of the wastewater containing hydrogen peroxide, more accentuated in the inner radius, with a percentage of reduction of 4.88 %. Expert associations, such as ASETUB [56], recommends a maximum reduction of the OIT of 40 %. Thus, the minimal oxidation of the material indicates the full functionality and compatibility of PVC in the industrial process. Even though more expensive materials could be selected, OIT results are satisfactory, being safe to select PVC, one of the most common polymers, in the design of the water reuse process. This value is relevant because it depends on factors such as the temperature, the type of fluid circulating, the incidence of radiation, etc.

The industrial operation along one year proved the effectiveness of the catalytic decomposition of hydrogen peroxide using commercial acid washed activated carbon, as well as the suitability of the regenerated water as source for the cooling towers. Fig. 11 shows the variation of the pH before and after the treatment, observing the expected acidification as a consequence of the acetic acid generated. Fig. 12 shows the variation of hydrogen peroxide before and after the treatment, observing the almost constant concentration of hydrogen peroxide in the influent to be treated, and the total absence of hydrogen peroxide in the regenerated water. The results shown in Figs. 11 and 12 corroborate the analysis and orders of magnitude of the samples studied at the laboratory scale.

After one year using the recovered effluent, monthly results show values within the permitted ones. The average values over a year with monthly measurements are shown in the Table 9.

**Table 8**  
OIT results in PVC with untreated and treated effluent.

| PVC             | PVC installed for one year           |                                    |
|-----------------|--------------------------------------|------------------------------------|
|                 | OIT (min/13 g)<br>Untreated effluent | OIT (min/13 g)<br>Treated effluent |
| External radius | 24.880                               | 24.880                             |
| Average radius  | 24.881 (for all)                     | 24.800                             |
| Internal radius | 23.667                               | 24.876                             |

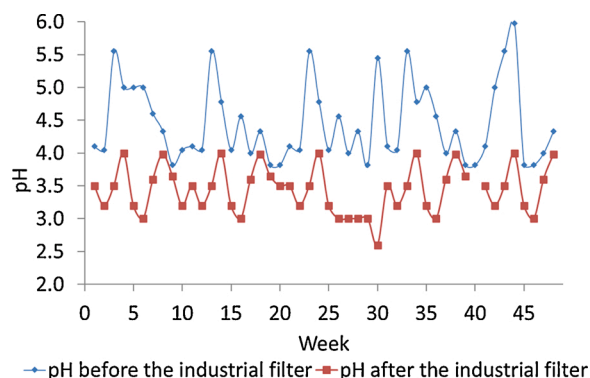


**Fig. 11.** Variation of the pH per week (each weekly average includes 5 working days).

In order to verify the functionality and capacity of the activated carbon in the industrial treatment, methylene blue was analyzed. This property does not provide a detail of the catalytic capacity of the activated carbon, but rather its adsorption capacity, an aspect related to its specific surface. This technique has been selected due to the low cost and simplicity of the measurement, considering that weekly replications must be made in the factory where it is installed. Fig. 13 shows a slight reduction after one year that did not affect the catalytic capacity of the process, according to the complete removal of hydrogen peroxide.

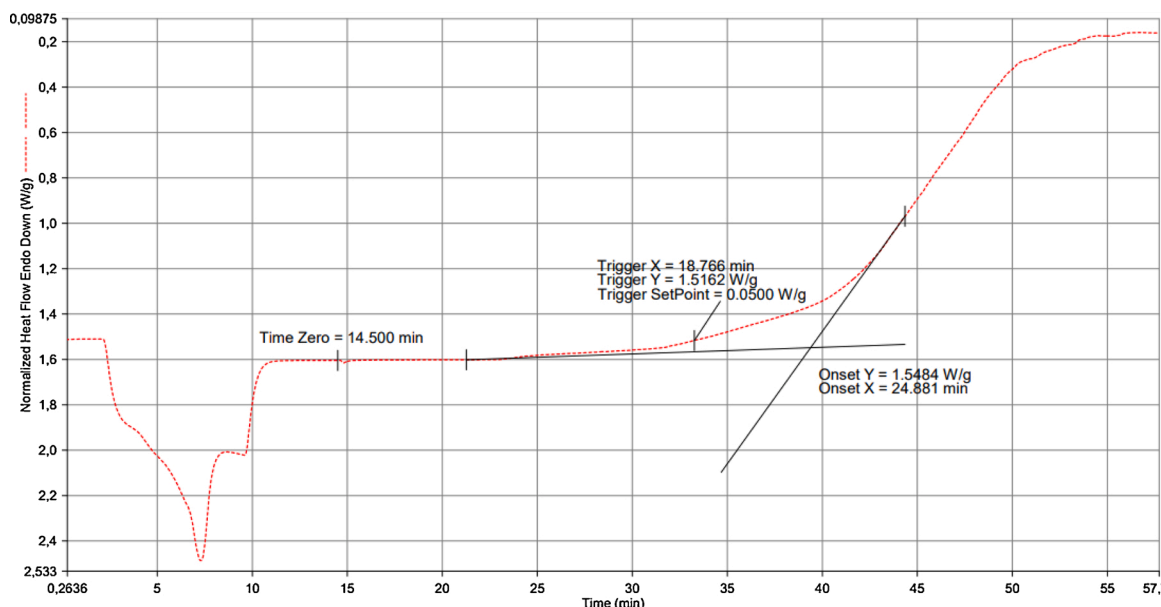


**Fig. 10.** Thermogram of the PVC used before contact with the effluents.

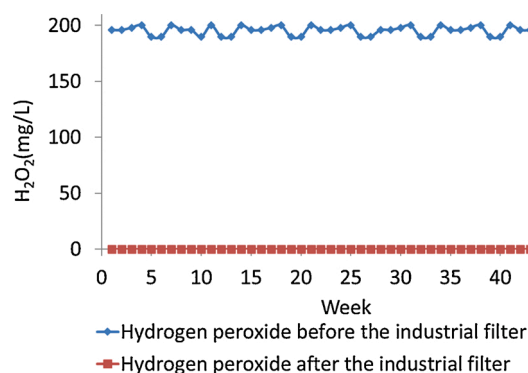


Fig. 12. Variation of hydrogen peroxide weekly (each weekly average includes 5 working days).

Table 9

Monthly measurements (12 months) in cooling towers.

| PHYSICAL-CHEMICAL PARAMETERS (Monthly)           |                |
|--------------------------------------------------|----------------|
| Temperature (°C)                                 | 20.5 ± 3.7     |
| pH (6.5–9.0)                                     | 7.4 ± 0.3      |
| Conductivity (µS/cm) (Setpoint 3,500 µS/cm)      | 1,700 ± 850    |
| Iron (mg/L) (<2 mg/L)                            | 0.70 ± 0.15    |
| Isotiazolone biocide (minimum 50 mg/L)           | 226.67 ± 10.43 |
| Turbidity (NTU) (<15 NTU)                        | 1.4 ± 0.3      |
| AEROBIC MICROORGANISMS (ISO 6222)(Monthly)       |                |
| Aerobic microorganisms at 22 °C (<10,000 CFU/mL) | 1,769 ± 340    |
| Aerobic microorganisms at 36 °C (<10,000 CFU/mL) | 1,775 ± 365    |
| Legionella (ISO 11731) (Quarterly)               |                |
| Legionella spp (CFU/L)                           | Not detected   |

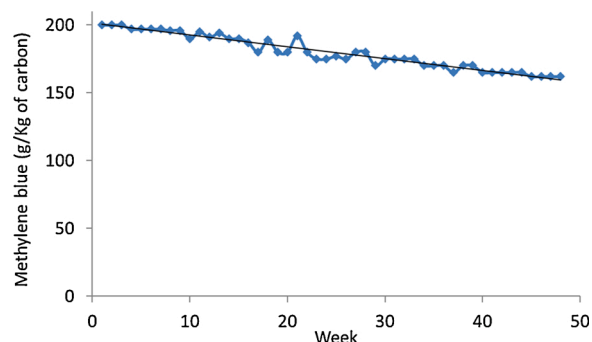


Fig. 13. Weekly variation of methylene blue index in industrial filter.

### 3.6. Economic analysis

To determine the economic viability, a quantitative analysis of the investment cost was carried out (Fig. 14), considering the water savings achieved with this solution. For this purpose, a project investment of 21,663 € was considered for the installation and start-up of the treatment. The recovered flow is 5 m<sup>3</sup>/h, obtained during 253 working days with 8 h of operation per day, which are the operating conditions of the washing process. Considering that, the catalytic treatment with activated carbon is able to substitute all the fresh water, whose cost summed up 2.64 €/m<sup>3</sup>, resulting in annual saving of 26,716 €. The performance of the activated carbon treatment after one year of operation indicates that it still has catalytic activity. It is assumed that by the 30th month the catalytic bed (acid washed activated carbon and support) will have to be changed, mainly due to the loss of granulometric and textural properties, which could lead to a reduction in particle size and its loss with the treated effluent. Therefore, the cost of catalytic bed replacement has

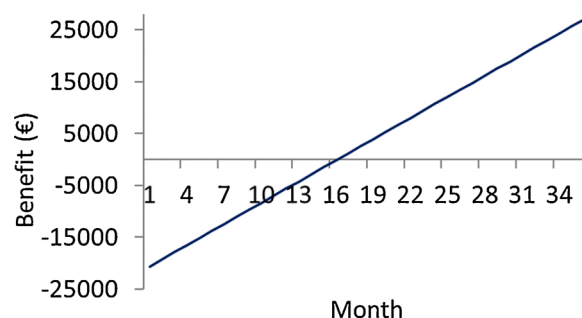


Fig. 14. Benefit vs. time of the industrial installation considering the investment, monthly preventive maintenance and catalytic activated carbon change.

been considered as depreciation. Furthermore, preventive maintenance was considered on a monthly basis for an amount of 865 €/month for the verification of the most significant variables, the sampling of activated carbon and the analysis of deviations by two qualified technicians. Under these economic conditions, it can be concluded that the profit acquires positive values approximately in the 16th month since its installation and start-up.

### 4. Conclusions

Catalytic decomposition of hydrogen peroxide, coming from the chemical equilibrium with peracetic acid and acetic acid, was successfully achieved by using commercially available activated carbon. The acid washed activated carbon achieved the complete decomposition of hydrogen peroxide in 15 min, regardless of the adsorbate/adsorbent ratio. However, unwashed activated carbon was not as efficient for this acid wastewater. First order kinetics was obtained for the hydrogen peroxide decomposition, being the decomposition rate faster when the adsorbate/adsorbent ratio was higher. Physical-chemical coagulation/flocculation pretreatment, which improved water quality, do not result in better performance of the catalytic decomposition, mainly due to the high pH of the pretreated water. It is recommended to work below pH 6 since above this value there is a neutralization of acidic active sites of activated carbon that competes with the catalytic decomposition of hydrogen peroxide.

No interference of acetic acid due to adsorption on the activated carbon has been observed. The characteristics of the treated water reached the quality to be used in the cooling towers. The selected material for the installation was PVC, which presents a total compatibility with the effluent and it is an economical and resistant material. The activated carbon does not lose its catalytic properties at least in the period of one year, so the project is economically viable.

The proposal was successfully implemented at industrial scale, with 5 m<sup>3</sup>/h of water savings, 100 % of the water needs in the cooling towers. The plant can be amortized in 16 months from its installation and start-up, taking into account the monthly scheduled maintenance, and considering the change of the activated carbon bed in the third year.

The circular economy approach for using regenerated water can be easily replicated in other plants in the food industry that use peracetic acid as disinfection agent in some of their processes.

### Declaration of Competing Interest

The authors report no declarations of interest.

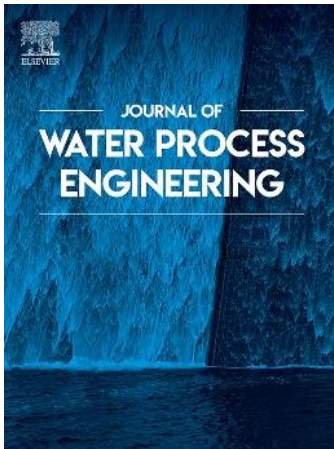
### Acknowledgements

Authors are grateful for the economic and technical support provided by the Water Engineering Grupo Técnico Calcat® S.L. to carry out this industrial project and to the Community of Madrid to funds the project S2018/EMT-4459; RETO-PROSOST2-CM.

## References

- [1] Y. Geng, et al., How to globalize the circular economy, *Nature Comment* 565 (2019) 153–155. <https://www.nature.com/articles/d41586-019-00017-z>.
- [2] L. Ghunmi, et al., Circular economy and the opportunity cost of not 'closing the loop' of water industry: the case of Jordan, *J. Clean. Prod.* 131 (2016) 228–236, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.05.043>.
- [3] IDAE, Spanish Ministry of Industry, Tourism and Trade (2007), first edition, *Technical guide cooling towers*, Spain, 2007.
- [4] Johnson, T.M.; Ministerio de Agricultura, Beijing (China) spa; China/FAO Simposio sobre Cítricos spa 14–17 May 2001 Beijing (China); FAO, Rome (Italy). Dirección de Productos Básicos y Comercio spa.
- [5] Fundación Española de la Nutrición. [https://www.fen.org.es/storage/app/media/pdf/FEN\\_DOSSIER\\_VF.pdf](https://www.fen.org.es/storage/app/media/pdf/FEN_DOSSIER_VF.pdf) (Consulted 11 March 2021).
- [6] R. Edvinsson, España. Patente nº ES2361203T3. Procedimiento para la producción de peróxido de hidrógeno, 2007.
- [7] Mukesh Doble Anil Kumar, Biotreatment of Industrial Effluents, 1ª edición, Elsevier Science & Technology, 2005, <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-7838-4.X5000-3>, 2005.
- [8] R. Iglesias, et al., Water reuse in Spain: data overview and costs estimation of suitable treatment trains, *Desalination* 263 (1–3) (2010) 1–10, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.06.038>.
- [9] Official Journal of the European Union. COMMISSION IMPLEMENTING DECISION (EU) 2019/2031 of 12 November 2019 establishing the conclusions on best available techniques (BAT) in the food, beverage and milk industries under Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council [notified under document number C (2019) 7989].
- [10] D. Prieto, et al., Drivers and economic aspects for the implementation of advanced wastewater treatment and water reuse in a PVC plant, *Water Resour. Ind.* 14 (2016) 26–30, <https://doi.org/10.1016/j.wri.2016.03.004>.
- [11] S. Casani, et al., A discussion paper on challenges and limitations to water reuse and hygiene in the food industry, *Water Res.* 39 (6) (2005) 1134–1146, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.12.015>.
- [12] K. Nemat, et al., Pinch methods for efficient use of water in food industry: a survey review, *Sostenibilidad*. 11 (16) (2019), <https://doi.org/10.3390/su11164492>.
- [13] J. Claros, Estudio para el proceso de nitrificación y desnitrificación vía nitrato para el tratamiento biológico de corrientes de agua residual con alta carga de nitrógeno amoniacal (Doctoral Thesis), Polytechnic University of Valencia, Spain, 2012.
- [14] M. Roy, et al., Water in food production and processing: quantity and quality concerns, *Food Control* 14 (5) (2003) 283–299, [https://doi.org/10.1016/S0956-7135\(02\)00090-7](https://doi.org/10.1016/S0956-7135(02)00090-7).
- [15] M. Barbera, G. Gurnari, *Wastewater Treatment and Reuse in the Food Industry*, Springer, 2017.
- [16] Akther, et al., Recent advances in nanomaterial-modified polyamide thin-film composite membranes for forward osmosis processes, *J. Memb. Sci.* 584 (2019) 20–45, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.04.064>.
- [17] C. Zhang, et al., Inhibition of regrowth of planktonic and biofilm bacteria after peracetic acid disinfection, *Water Res.* 149 (2019) 640–649, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.10.062>.
- [18] A. Llaneza, Tratamiento de aguas residuales en la industria del zumo de manzana (Master Thesis), University of Oviedo, Oviedo, 2012.
- [19] A. Rubio, et al., Application of Fenton process for treating petrochemical wastewater, *Ingeniería y Competitividad*. 16 (2) (2014) 211–223.
- [20] L. López, et al., Acción germicida in vitro de productos desinfectantes de uso en la industria de alimentos, *Archivos Latinoamericanos de Nutrición* 52 (1) (2002).
- [21] Y. Meneses, et al., Water reconditioning and reuse in the food processing industry: current situation and challenges, *Trends Food Sci. Technol.* 61 (2017) 72–79, <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.12.008>.
- [22] P. González, Desalación de agua mediante osmosis inversa, *Ingeniería constructiva*, AMV Ediciones, 2012.
- [23] J. Campos, et al., Hydrogen peroxide synthesis: an outlook beyond the anthraquinone process, *Angew. Chem. Int.* 45 (42) (2006) 6962–6984, <https://doi.org/10.1002/anie.200503779>.
- [24] I. Safarik, et al., Hydrogen peroxide removal with magnetically responsive *Saccharomyces cerevisiae* cells, *J. Agric. Food Chem.* 56 (2008) 7925–7928, <https://doi.org/10.1021/jf801354a>.
- [25] A. Barroso, et al., Activated carbon surface chemistry: changes upon impregnation with Al(III), Fe(III) and Zn(II)-metal oxide catalyst precursors from NO<sub>3</sub>– aqueous solutions, *Arab. J. Chem.* 12 (8) (2019) 3963–3976, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.02.018>.
- [26] J. Carriazo, et al., Propiedades adsorptivas de un carbón activado y determinación de la ecuación de Langmuir empleando materiales de bajo costo, *Educ. quim.* 21 (3) (2010) 224–229, [https://doi.org/10.1016/S0187-893X\(18\)30087-9](https://doi.org/10.1016/S0187-893X(18)30087-9).
- [27] E. Paternina, et al., Kinetic study of the catalyzed decomposition of hydrogen peroxide on activated carbon, *Quim. Nova* 32 (4) (2009) 934–938, <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000400020>.
- [28] P. Rodríguez, et al., Oxidación De la Superficie de Carbón Activado mediante ácido nítrico y peróxido de hidrógeno: Efecto sobre la remoción de níquel (II) en solución Acuosa, *Revista Colombiana de Química*. 40 (3) (2011) 349–364.
- [29] L. Shida, et al., Esterification over acid-treated mesoporous carbon derived from petroleum coke, *ACS Omega* 4 (3) (2019) 6050–6058, <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03472>.
- [30] R. Fang, et al., Influence of peracetic acid modification on the physicochemical properties of activated carbon and its performance in the ozone-catalytic oxidation of gaseous benzene, *Appl. Surf. Sci.* 420 (2017) 905–910, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.228>.
- [31] A. Jauto, et al., Efficient removal of cyanide from industrial effluent using acid treated modified surface activated carbon, *Energy Sour. Part A* 22 (41) (2019) 2715–2724, <https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1568643>.
- [32] A. Parra, et al., Effect of texture and surface chemistry on adsorptive capacities of activated carbons for phenolic compounds removal, *Fuel Process. Technol.* 77–78 (2002) 337–343, [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(02\)00072-3](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(02)00072-3).
- [33] Shu Hung, et al., Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on Iron oxide: kinetics, mechanism, and implications, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 1417–1423.
- [34] National Institute of Statistics, European Waste List (LER Codes). <https://www.inec.es/daco/daco42/resiurba/equivalencias.pdf> (Consulted 11 March 2021).
- [35] A. Jauto, et al., Efficient removal of cyanide from industrial effluent using acid treated modified surface activated carbon, *Energy Sour. Part A* 22 (41) (2019) 2715–2724, <https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1568643>.
- [36] C. Lavado, et al., Adsorption of lead from industrial wastewater using activated carbons with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, *Rev. Soc. Quím. Perú* 2 (76) (2010).
- [37] F. Lavillauroy, Determinación de la vida útil de un alimento procesado de yogurt sin lactosa (Grade Thesis), Technical University Federico Santa María, Chile, 2017.
- [38] M. Peiyong, et al., The effect of plastic on performance of activated carbon and study on adsorption of methylene blue, *J. Mater. Res.* 17 (34) (2019) 3040–3049, <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.193>.
- [39] J. Abhijit, et al., Ferets diameter estimation of activated carbon for effluent treatment application, *J. Indian Chem. Soc.* 8 (16) (2019) 1067–1074.
- [40] J. Rojas, et al., And characterization of activated carbon obtained sludge treatment plant wastewater from a poultry industry, *ingeniería, Investigación y Tecnología* 4 (17) (2016) 453–462, <https://doi.org/10.1016/j.riit.2016.11.005>.
- [41] UNE-EN I.S.O. 11357-6, Plastics. Differential Scanning Calorimetry (DSC). Part 6: Determination of Oxidation Induction Time (isothermal OIT) and Oxidation Induction Temperature (dynamic OIT) (ISO 11357-6:2008), 2013.
- [42] Royal Decree 1620/2007 of 7 December 2007 establishing the legal regime for the reuse of treated water.
- [43] Royal Decree 865/2003, of 4 July, establishing the health and hygiene criteria for the prevention and control of legionellosis.
- [44] M. Farhat, et al., Chemical disinfection of *Legionella* in hot water systems biofilm: a pilot-scale 1 study, *Water Sci. Technol.* 64 (3) (2011) 708–714, <https://doi.org/10.2166/wst.2011.696>.
- [45] M. Compton, et al., Food processing industry energy and water consumption in the Pacific Northwest, *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 47 (2018) 371–383, <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2018.04.001>.
- [46] E. Pluciennik, et al., New approach in COD fractionation methods, *Water* 11 (7) (2019) 1484, <https://doi.org/10.3390/w11071484>.
- [47] J.M. Cogollo, Water Clarification using polymerized coagulants: aluminum hydroxide case, *DYNA* 165 (78) (2011) 18–27.
- [48] C. Cortés, et al., Oxidation of an activated carbon comercial and characterization of the content of superficial acid groups, *Rev. Colomb. Quím.* 1 (37) (2008).
- [49] T. Barlades, Evaluación del cloruro férrico y sulfato de aluminio, como coagulantes en el proceso de potabilización, en términos de turbidez y potencial de hidrógeno, de las aguas de la quebrada Rumiayacu, distrito de Moyobamba. (Pregrade Thesis), National University of San Martín, Buenos Aires, 2018.
- [50] M. Mestanza, Estudio de materiales adsorbentes para el tratamiento de agua contaminada (Doctoral Thesis), Complutense University of Madrid, Spain, 2012.
- [51] H. Guedidi, et al., The effects of the surface oxidation of activated carbon, the solution pH and the temperature on adsorption of ibuprofen, *Carbon* 54 (2013) 432–443, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.11.059>.
- [52] P. Rodríguez, et al., Influencia del pH sobre la adsorción en carbón activado de Cd (II) y Ni (II) desde soluciones acuosas, *Rev. Col. de Química*. 3 (39) (2010) 401–412.
- [53] D.J.D. Dina, et al., Adsorption of Acetic acid onto Activated Carbons obtained from Maize cobs by Chemical Activation with Zinc chloride (ZnCl<sub>2</sub>), *Res. J. Chem. Sci.* 9 (2) (2012) 42–49.
- [54] A.F. Freitas, et al., Thermodynamic study of fatty acids adsorption on different adsorbents, *J. Chem. Thermodynamics*. 39 (2007) 1027–1037, <https://doi.org/10.1016/j.jct.2006.12.016>.
- [55] A.J. Cruz, et al., Adsorption of acetic acid by activated carbons, zeolites, and other adsorbent materials related with the preventive conservation of lead objects in museum showcases, *J. Chem. Eng. Data* 49 (3) (2004) 725–731, <https://doi.org/10.1021/je034273w>.
- [56] ASETUB, Asociación Española de Industriales de Plásticos. [www.asetub.es](http://www.asetub.es) (consulted on 12 March 2021).
- [57] C. Ramirez, et al., Treatment techniques for the recycling of bottle washing water in the soft drinks industry, *Water Sci. Technol.* 50 (2) (2004) 107–112, <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0101>.
- [58] C. Visvanathan, et al., Exploring Zero Discharge Potentials for the Sustainability of a Bottle Washing Plant C, Visvanathan and Anna Marie M. Hufemia Environmental Engineering Program, Asian Institute of Technology P.O Box 4, Klongluang, Pathumthani 12120 Thailand, 2021.

## C. ARTÍCULO II

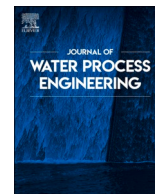


Borja Garrido Arias, Noemí Merayo, Alejandro Millán, Carlos Negro. 2021. “Reclaimed water use in industrial cooling circuits: compatibility with TP11 biocides”. *Journal of Water Process Engineering*, 43, 102227.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102227>

Índice de impacto (2020): **5,485** (Journal Citation Reports, JCR)

Primer cuartil (**Q1**) en las categorías de Recursos Hídricos e Ingeniería Química (Journal Citation Reports, JCR).



# Reclaimed water use in industrial cooling circuits: Compatibility with TP11 biocides

Borja Garrido Arias<sup>a,b,\*</sup>, Noemí Merayo<sup>c</sup>, Alejandro Millán<sup>b</sup>, Carlos Negro<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Universidad Complutense de Madrid. Dpto. de Ingeniería Química y Materiales, Avda. Complutense s/n, 28040 Madrid, Spain

<sup>b</sup> Calcat® Ingeniería del Agua, 28223 Pozuelo de Alarcón, Madrid, Spain

<sup>c</sup> Universidad Politécnica de Madrid. ETSIDI. Ronda de Valencia, 3, 28012 Madrid, Spain

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Cooling towers  
TP11 *Legionella* biocides  
Reclaimed water  
Water reuse  
Predictive maintenance  
Modelling residual biocide

## ABSTRACT

Cooling water circuits represent a high-water saving potential that has not been fully exploited yet due to the risk of *Legionella* outbreaks. According to legislation, cooling circuits are subjected to specific biocide treatments which must be considered when water reuse is planned. Biocide effectiveness mainly depends on the type of installation, its operating regime, and the interactions with other chemicals. Therefore, water reuse is critical because its physical, chemical and microbiological characteristics, beside deposit and corrosion problems, may reduce the biocidal power and produce a health risk. However, there is a lack of knowledge on the compatibility of reclaimed water with biocides, and on long-term maintenance problems. This paper validates the long term performance of an industrial cooling tower using reclaimed water, obtained after the treatment of bottle washing water. The compatibility study of the reused water with three non-oxidant commercial products from the TP11 group (quaternary ammonium, tetrakis hydroxymethyl phosphonium sulphate and isothiazolone) shows a reduction lower than 20% of the biocide efficiency between periodic additions. Isothiazolone-based biocide was tested with reclaimed water during 1 year at industrial scale, without detecting any problem. Results show that water quality was always within the values allowed by legislation and slightly better when using reclaimed water (lower ecotoxicity of the purge and higher biocidal residual concentration). With the reuse strategy, water savings of 3750 m<sup>3</sup>/y were obtained. Furthermore, to minimize the *Legionella* and corrosion risks, an optimal control of the cooling tower has been developed based on correlations.

## 1. Introduction

The increasing water concern is promoting the implementation of strategies to reclaim and reuse water in industrial processes. Besides environmental and corporate image advantages, industries must also benefit from improved process efficiency and cost reductions to facilitate the implementation of water reuse concepts. The reuse of industrial reclaimed water is limited by its quality and by the quality requirements of the different uses. Cooling circuits are high water intensive and present a high potential for water savings. However, the use of reclaimed water is limited due to the risk of the proliferation of *Legionella* bacteria [1].

In Spain, legislation regulates both the use of reclaimed water (Royal Decree 1620/2007 [2]) and *Legionella* prevention in cooling systems (Royal Decree 865/2003 [3]) which is based on biocide treatments. In general, biocides need to be effective, accomplish ecotoxicity limits, and

be compatible with the water quality and with the presence of other biocides [4]. Therefore, for water reuse in cooling towers, it is important to assess the compatibility and effectiveness of the used biocide with the reclaimed water.

Biocides are classified into 22 types by the European Chemical Agency (ECHA) [5]. TP11 type biocides are “Liquid preservatives used in refrigeration systems and industrial processes”, included in the main group 2, which refers to preservatives [6,7]. The use of TP11 biocides with reclaimed water implies the compliance with European legislation for both biocide (Regulation (EU) No 528/2012 [8]) and water reuse (Regulation (EU) 2020/741 [9]). Quaternary ammonium derivatives are TP11 biocides and include benzalkonium chloride, benzethonium chloride, methylbenzethonium chloride, cetalkonium chloride, cetylpyridinium chloride, cetrimonium, cetrimide, tetraethylammonium bromide, didcyltrimethylammonium chloride and domiphenium bromide [10]. The preparation of quaternary ammonium halides is based on the exhaustive alkylation of the amines [11]. In general, they are

\* Corresponding author at: Universidad Complutense de Madrid. Dpto. de Ingeniería Química y Materiales, Avda. Complutense s/n, 28040 Madrid, Spain.

E-mail address: [borja.garrido@ucm.es](mailto:borja.garrido@ucm.es) (B. Garrido Arias).

### Nomenclature

|               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ANOVA         | Analysis of variance to compare multiple means                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| CFU           | Colony forming units                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| DPD           | Colorimetric method based on N-Diethyl-phenylenediamine                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| DBNPA         | 2,2-dibromo-3-nitropropionamide                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| ECHA          | European Chemical Agency                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| EPA           | US Environmental Protection Agency                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| PET           | Polyethylene terephthalat                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| THPS          | Tetrakis hydroxymethyl phosphoric sulphate                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| TP11 biocides | Group 2 biocides according to ECHA. Used for the preservation of water or other liquids used in cooling systems and industrial processes by controlling harmful organisms such as microbes, algae and mussels. Products used for the disinfection of drinking water or swimming pool water are not included in this product type |
| T.U.          | Toxicity units (Ecot./m <sup>3</sup> )                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| WWTP          | Wastewater treatment plant                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |

effective as algacides and bactericides at neutral or slightly alkaline pH; however, their effectiveness against fungi is very low [12]. Furthermore, its effectiveness is reduced by the presence of organic matter, surfactants and detergents, and at high water hardness [13].

Tetrakis hydroxymethyl phosphoric sulphate (THPS) is also a widely used active ingredient in biocides due to the presence of disulfide bridges [14]. Although it is expensive, it is water soluble and provides very good bactericidal properties. Among its main advantages are the low toxicity of the decomposition products and the possibility of operating at a wide pH range. However, the use of THPS can lead to biofilm formation depending on the water quality [15,16].

More recent is the use of isothiazolones, which are characterized by their high reactivity and biocidal potential due to the presence of 5-chloro-3-isothiazolone, whose preferential decomposition is towards thioacillus chloride [17,18]. Its bactericidal power allows to work in a wide pH range [19].

Biocide are widely used in most industrial sectors and there are many studies assessing their performance. However, most studies do not provide an overall assessment for their performance when water circuits are closed, the effluent is reused or reclaimed water from other sources is used [20–21]. Atei et al. have reported the successful performance of 2,2-dibromo-3-nitropropionamide, at a constant concentration, with reclaimed water from the petrochemical industry after a membrane treatment [22]. In the case of cooling towers, Table 1 summarizes the studies related to the use of biocides with different water qualities. The studies cover a wide conductivity range (7.76 to 2200 µS/cm) being the

lower values for fresh water or highly treated water. A few cases consider pilot studies of 1–2 months [17,18,22]; however, longer times, covering all seasons, are necessary to assure the correct functionality of the tower operation under different conditions. Most studies are focused on the use of highly oxidizing substances, mainly chlorine derivatives [17,18,22]. However, they require the use of anticorrosive and anti-fouling chemical products [17,18,27] which, on the other hand, should be minimized to reduce the toxicity of the cooling tower purge and to reduce the cost. In the case of non-oxidizing biocides, isothiazolones were used in combination with an oxidizing biocide [27]. These chemicals act slowly, and they are usually added in large, weekly doses. In this case, their compatibility with the water is critical since the effectiveness must be maintained between dosages. From the safety point of view, special attention must be given to the *Legionella* control, which can be transmitted by aerosols as a consequence of the tower operation itself. This parameter can be used as an indicator to determine the compatibility of the reclaimed water with the used biocide. Unfortunately, only two studies [18,19] (Table 1) evaluate this parameter, which should be analyzed at long term, with controls every 3 months to obtain more conclusive results.

According to the state of the art, the critical consequences of a poor compatibility between biocides and reclaimed water from different sources have not been fully studied yet. Non-oxidizing active substances should be further studied since they produce a lower degradation of the installation. Furthermore, it is necessary to extend the research, considering industrial plants and long term studies, to assess the evolution of the residual biocide concentration as a function of water quality variations; the microbiological quality of the cooling process; the demand of scale and corrosion inhibitors; and to identify deposits and corrosion problems. On the other hand, potential cost savings in cooling towers must be further highlighted as a driver for water saving and for the implementation of circular economy concepts [27].

Based on the identified research gaps, this paper studies the compatibility of reclaimed water, from bottle disinfection in a food factory, with three types active substances of non-oxidizing biocides: THPS, isothiazolone and quaternary ammonium derivatives. Reclaimed water was obtained by treating the effluent from the industrial washing and disinfection of juice bottles [1]. Additionally, the long term reuse of the reclaimed water as make-up water of a cooling tower using isothiazolone biocide was assessed and compared with a similar tower using drinking water. Finally, to facilitate the control of cooling towers and minimize the risks of *Legionella* and corrosion, correlations between different parameters water quality parameters and the performance of the tower have been studied.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials and analytical methods

The reclaimed water used in this study comes from a process of

**Table 1**  
Studies about the use of biocides in cooling towers.

| Ref. | Water source                                    | Average conductivity of the water (µS/cm) | Cooling tower scale/time                                                                      | Biocide type/active ingredient             | <i>Legionella</i> Monitoring            | Study of the corrosion effect/Use of inhibitors (Calcification and corrosion) |
|------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| [22] | Fresh water                                     | 7.76                                      | Pilot plant/45 days                                                                           | Oxidant/Ozone                              |                                         | Yes/Orthophosphate                                                            |
| [17] | Tertiary treated domestic effluent              | 870                                       | Pilot plant/30 days                                                                           | Oxidant/3 chlorine derivatives             |                                         |                                                                               |
| [18] | Tertiary treated municipal wastewater           | 739–1030                                  | Pilot plant/60 days                                                                           | Oxidizer/Chlorine                          | Yes                                     | Yes/Tolytriazole                                                              |
| [20] | Membrane effluent from petrochemical industrial | 2200                                      | 45 days of effluent adequacy study to feed towers without studying the response of the towers |                                            |                                         |                                                                               |
| [19] | Desalinated water                               | 40                                        | Industrial plant                                                                              | Unknown                                    | Yes                                     |                                                                               |
| [27] | Reclaimed municipal wastewater                  |                                           |                                                                                               | 3 chlorine derivatives and 2 isothiazolone | Heterotrophic bacteria and total number | Yes/Iron bacteria in circulating cooling water                                |

washing and disinfection of polyethylene terephthalate (PET) bottles in a Spanish juice plant. The bottles disinfection is carried out with osmotic water with peracetic acid as biocide. After disinfection, residual hydrogen peroxide was removed by a catalytic decomposition process with activated carbon to minimize the oxidation of the cooling circuit [1]. The reclaimed water has the adequate physical-chemical properties (Table 2) to comply with current legislation for water reuse in cooling systems.

Biocides were supplied by Fupinax (Spain) and uses as received without dilution (Table 3). The concentration of biocides was determined by titration using the specific commercial kit for each of them, supplied by the manufacturers (the basis of the titration reaction is not provided since it belongs to the know-how of the suppliers).

The pH, the electrical conductivity and temperature were measured using a HANNA HI98130 device (Spain) (precision  $\pm 0.01$  and  $\pm 0.01$  mS/cm respectively), turbidity was measured with a HANNA HI93703C turbidimeter (Spain) (precision  $\pm 5\%$ ) following ISO 7027, hydrogen peroxide was measured by a titration method with a HANNA HI3844 equipment (Spain) (precision  $\pm 0.25$  mg/L), free chlorine was measured using the adaptation of EPA's DPD 330.5 method with HANNA HI83399-02 photometer (Spain) (precision  $\pm 0.03$  mg/L) and total iron ion content was measured using an adaptation of the EPA 315B phenanthroline method with a Checker HANNA HI721 device (Spain) (precision  $\pm 0.04$  mg/L).

Ecotoxicity using luminescent microorganisms (*Vibrio Fischeri*) was evaluated. This parameter has been used to assess the effect of pollutants, such as triclosan [21], pesticides and herbicides [24] and biocides, such as malathion and diazion [25], in wastewater and antifoulants in marine environments [28]. The ecotoxicity was analyzed following the UNE-EN-ISO 11348-2:2009 Standard (Determination of the inhibitory effect of water samples on the luminescence of *Vibrio fischeri*, luminescent bacteria test).

## 2.2. Experimental procedure

The efficiency of the three biocides was assessed using the reclaimed water that was going to be reused as make up water in one of the cooling towers of the juice factory. This recovered water, coming from the washing and disinfection of PET bottles, was treated with activated carbon to remove the residual hydrogen peroxide to avoid any damage in the cooling towers installations due to oxidation [1]. Although the characteristics of the regenerated water accomplish with the Spanish legislation, the performance of already used biocides with this reclaimed water must be evaluated. Fig. 1 shows the procedure to test the biocides performance. The different phases of the research are laboratory, industrial implementation and industrial validation of the research. The biocides were initially dosed at the concentration recommended by the manufacturers (Table 3, 500 mg/L for isothiazolone, 50 mg/L for THPS and 100 mg/L for quaternary ammonium salts). The experiments were performed with 1 L of water, split up into three aliquots, one for each biocide. The water was mixed with the biocide using a slow magnetic agitation (100 rpm) along the experiment. At 30-minute intervals, the residual biocidal product was quantified to determine its persistence and compatibility with the treated effluent. The experiments were performed during 5 h, considering that if the residual concentration was kept at the recommended dose after 5 h, the compatibility of the biocide with the effluent can be assured. Subsequently, the effectiveness of the

**Table 2**  
Characterization of reclaimed water.

| Parameter                             | Reclaimed water (average from 70 days) |
|---------------------------------------|----------------------------------------|
| pH                                    | 4.36 $\pm$ 0.05                        |
| Electrical conductivity ( $\mu$ S/cm) | 110 $\pm$ 5                            |
| Turbidity (NTU)                       | 1.26 $\pm$ 0.02                        |
| Hydrogen peroxide (mg/L)              | 0.02 $\pm$ 0.02                        |

**Table 3**  
Main properties of the studied biocides.

|                                             | Quaternary ammonium | Tetrakis hydroxymethyl phosphonium sulphate (THPS) | Isothiazolone |
|---------------------------------------------|---------------------|----------------------------------------------------|---------------|
| pH                                          | 7.0–8.0             | 4.0–5.0                                            | 7.0–8.5       |
| Recommended dose (mg/L)                     | 100                 | 50                                                 | 500           |
| Specific weight (20 °C) (N/m <sup>3</sup> ) | 0.98                | 0.99                                               | 0.95          |

selected biocide was evaluated during 1 year in an industrial cooling tower, through the determination of pH, turbidity, electrical conductivity and concentrations of hydrogen peroxide, free chlorine, iron ion concentration and residual biocide. In this industrial phase, the synergy between the selected biocide and the sodium hypochlorite was studied because both active substances are usually combined if the chemical analyses of the facility or the microbiological analyses failed. Finally, samples were taken from the cooling tower purge while using the reclaimed water to measure the ecotoxicity. The performance of the cooling tower using reclaimed water was compared with a similar one using drinking water with an average conductivity of 800  $\mu$ S/cm.

All experiments were replicated three times in the laboratory phase. During the industrial phase official measurements were carried out in the cooling towers according to the legislation [3]. Daily measurement (one replicate) were taken 5 days per week, always at the same time (14:00 h) for 10 weeks. The wide range of data was used to feed the corresponding regression models.

## 2.3. Experimental design

Correlations between the parameters were studied by performing the analysis of the multivariate correlation as well as the analysis of variance (ANOVA), using the Multiple Correlation Package (Excel, Microsoft). The parameters considered to find the correlations were the residual concentration of biocide, the iron ion concentration, the residual concentration of free chlorine, pH and electrical conductivity. In the industrial phase, the dosing pumps operated under a set point that provided a fixed initial concentration of free chlorine and isothiazolones of 2.20 mg/L and 500 mg/L, respectively. From the dosed time these concentrations started to decrease (as a function of water chemistry, operation regime of the cooling tower, purging, etc.). The residual concentrations of biocide and free chlorine were considered as the main parameters for the correlations. The residual concentration of biocide provides critical information about the performance of the biocide in the cooling tower. On the other hand, the iron ion concentration is an indicative of the possible corrosion and depreciation phenomena in the installations.

First-degree empirical polynomial equation (Eq. (1), where Y is the dependent variable,  $x_i$  represents the independent variables and  $b_0$  and  $b_i$  are the corresponding regression coefficients) were selected for the correlation because it provided the best fit after trying multiple adjustments to different functions.

$$Y = b_0 + \sum b_i x_i \quad (1)$$

The correlations studied were:

- Effect of both pH (7.0–8.6), and electrical conductivity (1500–3000  $\mu$ S/cm), on the residual biocide concentration, as dependent variable.
- Effect of both pH (7.0 and 8.6), and residual free chlorine concentration (0.06–2.20 mg/L), on the residual biocide concentration, as dependent variable.
- Effect of both residual biocide concentration (100–500 mg/L), and residual free chlorine concentration (0.06–2.20 mg/L), on the iron ion concentration, as dependent variable.

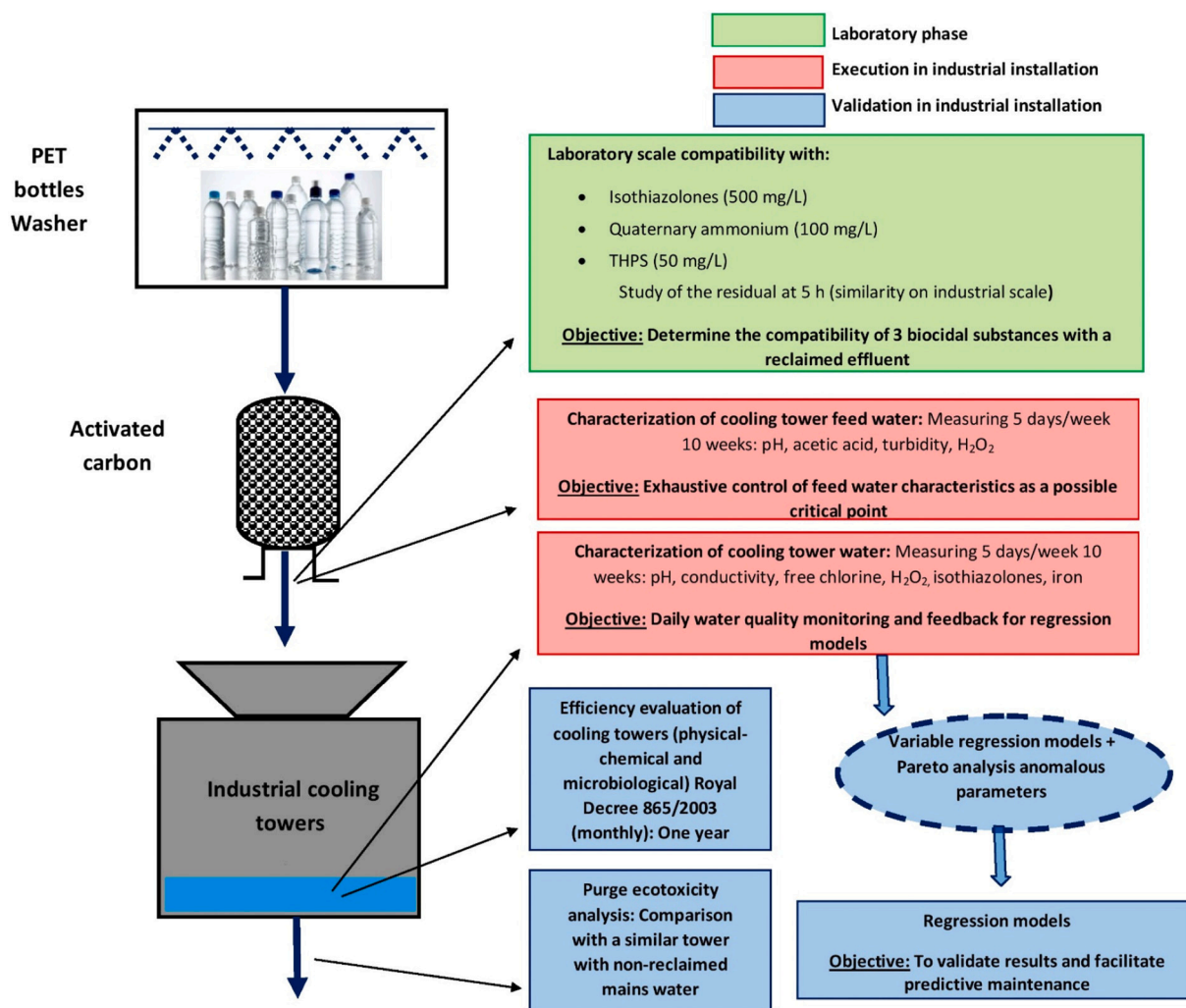


Fig. 1. The experimental procedure and different phases of the research.

These correlations were calculated based on the data from 70 days and 50 daily measurements in the installation.

The Pareto's Diagram was obtained with Excel (Microsoft) to determine the influence of the studied parameters on the process.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Preliminary laboratory trials of biocides compatibility with regenerated water

Although the regenerated water accomplishes the legislation limit to be reused, before its use at industrial scale its compatibility with different biocides used at the plant need to be asses in order to assure a good performance in the cooling towers and to select the most adequate, without corrosion issues.

Fig. 2 shows the evolution of the concentration of each studied biocide during 5 h (initial doses are those recommended by the manufacturer based on Table 3). Isothiazolone biocide had the higher decrease in concentration, 20%, being only 10% for the other two biocides. All biocides maintained an adequate residual concentration after a contact time with the reclaimed water of 5 h, applying the manufacturer's recommended dose. It is concluded that the regenerated water and the active ingredients of the tested biocides are compatible. None of them has a reduction percentage higher than 50% of the initial concentration, being the 20% reduction in the isothiazolones the highest one. Even the quaternary ammonium salts, whose optimum working pH

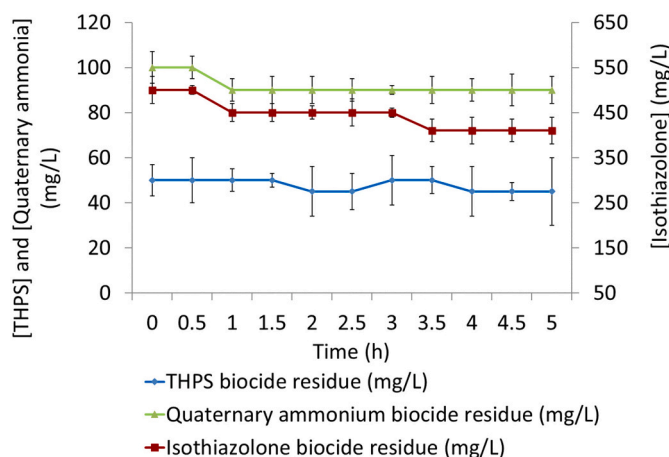


Fig. 2. Concentration of residual biocides as a function of time with the regenerated water.

is neutral or slightly alkaline [23], has shown an adequate stable residual concentration.

The higher reduction of isothiazolones in the regenerated water could be related to their structure, cyclic ketones, which can be oxidized into an ester by peroxyacids or hydrogen peroxide, according to the

Baeyer-Villiger reaction [26]. The regenerated water was treated to remove the hydrogen peroxide with acid washed activated carbon, however, it can still have traces of peracetic acid and hydrogen peroxide, beside the acetic acid in the water, that can promote the Baeyer-Villiger reaction and, therefore, oxidized isothiazolone. Sayantan (2020) [29] also observed this oxidation reaction, working with porous materials in presence of hydrogen peroxide at trace level.

The possibility of oxidation of acetic acid to isothiazolone has also been considered. However, Silva et al. (2020) [30] determined that isothiazolones in their biodegradable degradation processes one of their products is acetic acid, so this oxidation and therefore degradation is not contemplated. In turn, the acidity of the medium produced by acetic acid favours the biocidal action of isothiazolones, so acetic acid can be considered a promoter of their biocidal action [30]. For the rest of the biocides, the percentages of variation are practically minimal, so it can be concluded that they are fully compatible with the regenerated effluent.

Given the successful results achieved by the three products, for the industrial scale study, isothiazolones biocide was selected despite its higher concentration reduction, because it was the one being used in the cooling towers of the plant. The use of this active substance is conditioned by the plant's own criteria because it has excellent functionality for *Legionella* prevention, and its cost is intermediate in the TP11

biocides market. This aspect will make it possible to evaluate in the ecotoxicity analysis the response of the same with the regenerated effluent.

### 3.2. Industrial scale results

The industrial reclaimed water was reused in one of the cooling circuit of the factory, using the isothiazolones as biocide. Water parameters were monitored daily to determine the stability of the quality of the reclaimed water and of the cooling process water, on one hand and to assess the potential chemical interactions, on the other. The study has been carried out during 70 calendar days of process operation. Table 4 shows the average value of the parameters per week, including the maximum and minimum values of the weekly averages, as well as the maximum and minimum values of the specific daily measurements.

According to the supplier isothiazolone residual biocide concentration should be maintained between 100 and 500 mg/L in the cooling process water. The values measured during the 10 weeks trial have always met that criterion as shown in Table 4. Moreover, minimum residual concentration of 50 daily measurements was 100 mg/L and the maximum value was 500 mg/L, strictly meeting the criteria. Minimum and maximum weekly average values also show a good biocide performance during the cooling tower operation.

**Table 4**  
Water quality of the reclaimed water and cooling circuit. Weekly monitoring (5-day averages).

| RECLAIMED WATER                        |                   |                    |                 |                          | COOLING TOWER CIRCUIT |                                                     |                          |                                       |                               |                   |
|----------------------------------------|-------------------|--------------------|-----------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------|
| Week                                   | pH                | Acetic acid (mg/L) | Turbidity (NTU) | Hydrogen Peroxide (mg/L) | pH                    | Electrical conductivity ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) | Hydrogen Peroxide (mg/L) | Residual biocide isothiazolone (mg/L) | Residual free chlorine (mg/L) | Iron (mg/L)       |
| 1                                      | 4.15<br>±<br>0.05 | 448.3 ± 0.7        | 0.6 ± 0.1       | 0.00 ± 0.00              | 7.99<br>±<br>0.03     | 2562 ± 10                                           | 0.00 ± 0.00              | 170.0 ± 5.0                           | 0.97 ± 0.05                   | 1.41<br>±<br>0.05 |
| 2                                      | 4.10<br>±<br>0.03 | 322.7 ± 0.3        | 0.3 ± 0.1       | 0.00 ± 0.01              | 7.96<br>±<br>0.05     | 2578 ± 15                                           | 0.00 ± 0.00              | 162.5 ± 7.3                           | 0.97 ± 0.05                   | 1.27<br>±<br>0.06 |
| 3                                      | 5.67<br>±<br>0.05 | 291.8 ± 0.7        | 0.0 ± 0.0       | 0.00 ± 0.00              | 7.74<br>±<br>0.05     | 2465 ± 15                                           | 0.00 ± 0.00              | 137.5 ± 5.0                           | 1.29 ± 0.09                   | 1.04<br>±<br>0.03 |
| 4                                      | 4.89<br>±<br>0.05 | 399.5 ± 0.5        | 0.0 ± 0.0       | 0.00 ± 0.00              | 7.63<br>±<br>0.07     | 2300 ± 10                                           | 0.00 ± 0.00              | 175.0 ± 5.5                           | 1.59 ± 0.08                   | 1.11<br>±<br>0.02 |
| 5                                      | 4.14<br>±<br>0.01 | 374.2 ± 0.7        | 0.3 ± 0.1       | 0.00 ± 0.00              | 7.57<br>±<br>0.05     | 2160 ± 25                                           | 0.00 ± 0.00              | 212.5 ± 8.7                           | 1.76 ± 0.09                   | 0.92<br>±<br>0.04 |
| 6                                      | 4.65<br>±<br>0.03 | 390.8 ± 0.5        | 1.0 ± 0.1       | 0.00 ± 0.00              | 7.46<br>±<br>0.03     | 2098 ± 40                                           | 0.00 ± 0.00              | 287.5 ± 10.3                          | 1.66 ± 0.12                   | 1.24<br>±<br>0.04 |
| 7                                      | 4.06<br>±<br>0.05 | 432.7 ± 0.3        | 1.6 ± 0.2       | 0.00 ± 0.00              | 7.45<br>±<br>0.05     | 2078 ± 35                                           | 0.00 ± 0.00              | 280.0 ± 10.1                          | 1.52 ± 0.04                   | 1.28<br>±<br>0.03 |
| 8                                      | 4.33<br>±<br>0.01 | 421.7 ± 0.7        | 2.0 ± 0.1       | 0.00 ± 0.00              | 7.48<br>±<br>0.03     | 2048 ± 10                                           | 0.00 ± 0.00              | 325.0 ± 9.5                           | 1.35 ± 0.12                   | 1.35<br>±<br>0.03 |
| 9                                      | 3.89<br>±<br>0.01 | 220.3 ± 0.7        | 2.5 ± 0.1       | 0.01 ± 0.02              | 7.59<br>±<br>0.07     | 2088 ± 25                                           | 0.01 ± 0.00              | 325.0 ± 10.1                          | 1.08 ± 0.11                   | 1.26<br>±<br>0.04 |
| 10                                     | 5.58<br>±<br>0.03 | 178.9 ± 0.8        | 2.3 ± 0.3       | 0.01 ± 0.03              | 7.52<br>±<br>0.05     | 2038 ± 15                                           | 0.01 ± 0.00              | 300.0 ± 3.3                           | 0.84 ± 0.06                   | 1.18<br>±<br>0.01 |
| Maximum average weekly value           | 5.67<br>±<br>0.01 | 448.3 ± 0.7        | 2.5 ± 0.2       | 0.01 ± 0.01              | 7.99<br>±<br>0.04     | 2578 ± 15                                           | 0.00 ± 0.00              | 325 ± 4.5                             | 1.76 ± 0.04                   | 1.41<br>±<br>0.06 |
| Minimum average weekly value           | 3.89<br>±<br>0.02 | 178.9 ± 0.4        | 0.0 ± 0.0       | 0.00 ± 0.00              | 7.45<br>±<br>0.06     | 2038 ± 20                                           | 0.00 ± 0.00              | 138 ± 3.9                             | 0.84 ± 0.06                   | 0.92<br>±<br>0.03 |
| Maximum value of 50 daily measurements | 7.36<br>±<br>0.04 | 530.4 ± 0.7        | 6.0 ± 0.4       | 0.50 ± 0.09              | 8.60<br>±<br>0.08     | 3000 ± 15                                           | 0.00 ± 0.00              | 500 ± 5.8                             | 2.20 ± 0.02                   | 2.00<br>±<br>0.04 |
| Minimum value of 50 daily measurements | 2.14<br>±<br>0.02 | 0.2 ± 0.5          | 0.0 ± 0.0       | 0.00 ± 0.00              | 7.00<br>±<br>0.07     | 1500 ± 35                                           | 0.00 ± 0.00              | 100 ± 3.8                             | 0.06 ± 0.02                   | 0.02<br>±<br>0.01 |

The pH of the cooling water circuit is close to neutral due to the gradual water evaporation, typical of this type of circuits. This is a good indication of the recovered water performance and its chemical stability. It should be considered that under normal cooling conditions, the evaporation process in cooling circuits leads to a water pH as consequence of the evaporation of pure water that leaves the salts in the cooling water, producing the alkalization of the medium. It is usual, depending on the supply water, to use pH reducers, however, in this case it is not necessary, due the quality of the reclaimed water. pH values above 8.5 greatly increase the risk of calcification with the subsequent associated issues, mainly reduction of heat transmission coefficients, greater risk of *Legionella* proliferation and a lower biocide efficiency. However, in this case, pH was maintained neutral between 7 and 8, avoiding calcification and/or corrosion phenomena thanks to a well balance process water.

As it has already been mentioned the reclaimed water contains acetic acid, as the result of the peracetic acid decomposition, which acts as a neutralization buffer, avoiding an excessive increase of the pH in the cooling towers due to water evaporation. Therefore, the presence of acetic acid has several advantages, as the reduction of the calcification phenomena, the improvement of energy yields, the lower risk of a reservoir for *Legionella* proliferation and the reduction of corrosion phenomena under calcification deposits.

The addition of sodium hypochlorite to improve the control of aerobic microorganisms, that remained in non-oxidizing values that were not aggressive for the installation.

The iron ion concentration values shown in Table 4 are also within the established limit to avoid corrosion phenomena in the metallic components of the refrigeration circuits.

The official results, corresponding to the preventive maintenance of the cooling towers installation corroborate the effectiveness of the use of reclaimed water with isothiazolones as biocide, accomplishing with current legislation (Royal Decree 865/2003 [3]). All the microbiological parameters shown in Table 5 (*Legionella* spp. and aerobes at two temperatures) are completely satisfactory. *Legionella* spp. was not detected in the measurements performed every three months, and the aerobic counts were always well below 10,000 CFU that is the maximum level allowed.

To complete the investigation, samples were taken from the cooling tower purge to evaluate the ecotoxicity of this effluent. Comparison was made with another tower of similar characteristics using fresh water (average conductivity of 800  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) and the same isothiazolones biocide (Table 6). The ecotoxicity results provide an overview of the entire reuse concept.

**Table 5**

Annual evolution of the microbiological quality in industrial process according to Royal Decree 865/2003 [3]. (\*) Detection limit 1 CFU/mL.

| Month        | *Aerobic count (CFU/mL)<br>22 °C | *Aerobic count (CFU/mL)<br>36 °C | <i>Legionella</i> spp.<br>(CFU/L) |
|--------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| February 19  | 1800                             | 970                              | Not detected                      |
| March 19     | 3700                             | 2800                             |                                   |
| April 19     | 810                              | 590                              |                                   |
| May 19       | 550                              | 60                               | Not detected                      |
| June 19      | 200                              | 340                              |                                   |
| July 19      | 8700                             | 9500                             |                                   |
| August 19    | 7500                             | 8100                             | Not detected                      |
| September 19 | 230                              | 260                              |                                   |
| October 19   | 350                              | 410                              |                                   |
| November 19  | 120                              | 310                              | Not detected                      |
| December 19  | 340                              | 380                              |                                   |
| January 20   | 300                              | 670                              |                                   |
| February 20  | 60                               | 100                              | Not detected                      |
| March 20     | 100                              | 356                              |                                   |

It can be observed that the ecotoxicity values are higher in the tower using fresh water. Although both towers operate under similar residual biocide concentration and conductivity, it is possible that the reclaimed water produces a reduction in the biocide concentration due to its interaction with other species present in the water. Therefore, the reuse of reclaimed water provides an additional environmental advantage due to the lower toxicity of the purge.

### 3.3. Correlations between cooling towers variables

The results obtained at the industrial scale were used to generate new knowledge on the main water variables that affect the biocide efficiency. The proposed correlations are specific to the operating regime and the climatic conditions of the target cooling tower. However, they can serve as a reference in future studies.

Although during the full trial all parameters were within the legislation limits, several anomalous values were observed in the daily measurements. Therefore, Pareto's diagram was applied to all anomalous values to determine which of them were statistically significant parameters are those that sums up 80% of accumulated frequency (Fig. 3). Considering the total amount of values, those anomalous are very few; therefore, none of them are significant. The out-of-range values for the concentration of iron ion were those above 1.5 mg/L because the limit is 2.0 mg/L. Likewise, the out-of-range values for free chlorine were those above 2.0 mg/L because it would exceed the legal limit. In the case of residual isothiazolone biocide, values under 250 mg/L were considered out of range because it's very low residual concentration. The out-of-range values of electrical conductivity and pH were those above 2.5 mS/cm and 8.5, respectively, because the tendency of the water to fouling increases, negatively affecting the level of maintenance and the energy efficiency. The parameter that showed the most out-of-range values in the studied period was the residual isothiazolone concentration, followed by the electrical conductivity and the iron ion concentration. The least frequent were the pH and the concentration of residual free chlorine. 80% of the accumulative frequency was only reached with the residual isothiazolone concentration and the electrical conductivity. This aspect is highly relevant when possible, deviations are studied since the less influential factors are those more regulated by the legislation, being the most influential factors those that should be controlled when deviations are produced to assure the operability of the cooling process.

Several correlations were proposed and studied. It is important to consider that all the correlations were obtained for an initial concentration of isothiazolones of 500 mg/L, and an initial free chlorine concentration of 2.2 mg/L, supplied through the corresponding calibrated dosing pumps. Therefore, the variables considered in the models were the residual concentrations of both free chlorine and isothiazolones. Initially, the effect of pH and conductivity was studied on the residual biocide concentration. However, in this case, no linear correlation was found (Table 7) because the statistical analysis that considers the multivariate regression resulted in inadequate values of both  $R^2$  and F value. This last parameter is higher than the level  $\alpha$  corresponding to the selected confidence.

Subsequently, the effect of pH and residual free chlorine was studied on the residual biocide concentration (Table 8) finding a good correlation. The statistical analysis of the multivariate regression provides adequate values of both  $R^2$  and F value, being the F value lower than the level  $\alpha$ , corresponding to the selected confidence interval. According to the negative sign of the coefficients of the independent variables, the concentration of the residual biocide increases when pH and/or residual free chlorine decrease. It is expected that the correlation of residual biocide concentration with acetic acid would be determined by the pH, having a higher residual concentration of biocide when the concentration of acetic acid is higher, and the pH is lower. Therefore, as the reclaimed water used in the cooling tower has an acid pH that increases up to nearly neutral values, it makes sense that there is a higher residual concentration of biocide while the pH is lower, to decrease thereafter.

**Table 6**  
Ecotoxicity of cooling tower purging (T.U.)

| Samples | Tower using reclaimed water              |                      |                                 | Tower using fresh water                  |                      |                                 |
|---------|------------------------------------------|----------------------|---------------------------------|------------------------------------------|----------------------|---------------------------------|
|         | Ecotoxicity T.U. (Ecot./m <sup>3</sup> ) | Isothiazolone (mg/L) | Electrical conductivity (μS/cm) | Ecotoxicity T.U. (Ecot./m <sup>3</sup> ) | Isothiazolone (mg/L) | Electrical conductivity (μS/cm) |
| 1       | 6.0                                      | 510                  | 1980                            | 10.9                                     | 380                  | 2010                            |
| 2       | 6.9                                      | 505                  | 2090                            | 12.0                                     | 390                  | 1980                            |
| 3       | 7.3                                      | 450                  | 1870                            | 13.5                                     | 510                  | 1990                            |

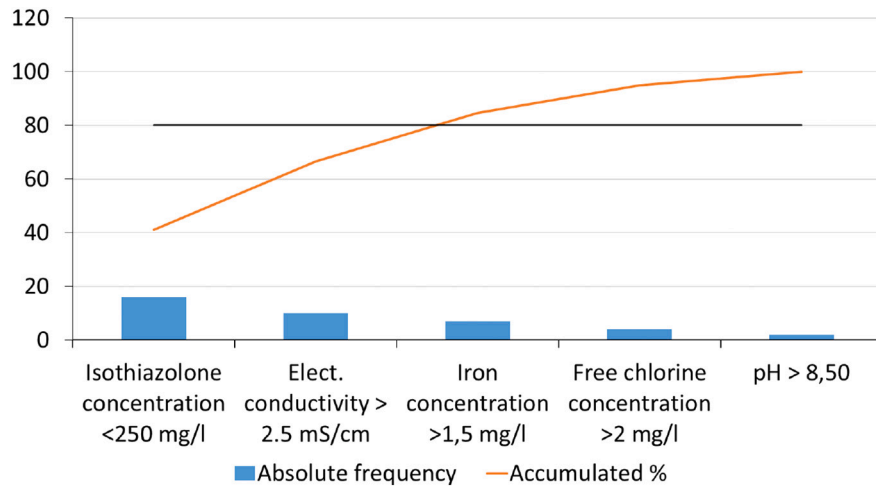


**Fig. 3.** Pareto's Diagram for anomalous values of parameters in process functionality.

**Table 7**  
Correlated parameters: residual biocide concentration (mg/L) as response variable and pH and electrical conductivity (μS/cm) as independent variables.

| Statistical correlation parameters                                                              |        | Statistical confidence level                   | ANOVA Analysis Correlated parameters |       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|------------------------------------------------|--------------------------------------|-------|
| R <sup>2</sup> adjusted                                                                         | 0.4598 | 95%<br>α = 0.05                                | Critical value of F                  | 0.841 |
| Typical error                                                                                   | 1.5410 |                                                |                                      |       |
| Adjusted multivariate linear model:                                                             |        |                                                |                                      |       |
| [Biocide(mg/L)] = -24418.37 + 4152.38 · pH - 3.1537 · Conductivity(μS/cm)                       |        |                                                |                                      |       |
| Initial concentration of biocide: 500 mg/L<br>Initial concentration of free chlorine: 2.20 mg/L |        | Studied Ranges:                                |                                      |       |
|                                                                                                 |        | Residual biocide concentration: 100 - 500 mg/L |                                      |       |
|                                                                                                 |        | pH: 7.00 - 8.60                                |                                      |       |
|                                                                                                 |        | Electrical conductivity: 1.500 - 3000 μs/cm    |                                      |       |

**Table 8**  
Correlated parameters: residual biocide concentration (mg/L) as response variable and pH and residual free chlorine (mg/L) as independent variables.

| Statistical correlation parameters                                                         |                                                      | Statistical confidence level | ANOVA Analysis        |       |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------|-----------------------|-------|
|                                                                                            |                                                      |                              | Correlated parameters |       |
| R <sup>2</sup> adjusted                                                                    | 0.9143                                               | 95%                          | Critical              | 0.032 |
| Typical error                                                                              | 0.0075                                               | α = 0.05                     | value of F            |       |
| Adjusted multivariate linear model:                                                        |                                                      |                              |                       |       |
| [Residual biocide(mg/L)] = 3550.65 – 419.62 · pH – 82.48 · [Residual free chlorine (mg/L)] |                                                      |                              |                       |       |
| Initial concentration of biocide: 500 mg/L                                                 | Studied Ranges:                                      |                              |                       |       |
| Initial concentration of free chlorine: 2.20 mg/L                                          | Residual biocide concentration: 100–500 mg/L         |                              |                       |       |
|                                                                                            | pH: 7.00–8.60                                        |                              |                       |       |
|                                                                                            | Residual free chlorine concentration: 0.06–2.20 mg/L |                              |                       |       |

That explains the higher concentration of residual biocide obtained at laboratory scale (Fig. 2), where there is no evaporation process and therefore neither the pH increase observed at industrial scale (Table 4)

In the case of residual free chlorine concentration, which is a biocide with greater oxidizing power, it makes sense that as free chlorine is consumed in the system, more isothiazolone remains without being degraded.

Finally, the effect of residual biocide concentration and residual free chlorine concentration on iron ion concentration was studied. As in the previous case, these variables showed proper correlation (Table 9). The statistical analysis that considers the multivariate regression gives adequate values of both R<sup>2</sup> and F, being the F value lower than α corresponding to the selected confidence interval, so it is concluded that there is correlation between the three variables. The positive sign of the coefficients implies an increase in the concentration of iron ion when residual biocide and/or residual free chlorine concentrations increase, leading to higher corrosion levels. The chlorine coefficient is about 10 times higher, corroborating the higher oxidizing power.

In order to provide greater detail for process optimization, regression models were analyzed to ensure that the manufacturer's recommended dose of biocide is accomplished, and the iron ion concentration is below

**Table 9**  
Correlated parameters: iron ion concentration (mg/L) as response variable and residual biocide concentration (mg/L) and residual free chlorine (mg/L) as independent variables.

| Statistical correlation parameters                                                                      |        | Statistical confidence level                         | ANOVA Analysis Correlated parameters |       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|------------------------------------------------------|--------------------------------------|-------|
| R <sup>2</sup> adjusted                                                                                 | 0.8895 | 95%<br>α = 0.05                                      | Critical value of F                  | 0.028 |
| Typical error                                                                                           | 0.0093 |                                                      |                                      |       |
| Adjusted multivariate linear model:                                                                     |        |                                                      |                                      |       |
| [Fe (mg/L)] = 0.4441 + 0.000829 · [Residual biocide(mg/L)] + 0.009312 · [Residual free chlorine (mg/L)] |        |                                                      |                                      |       |
| Initial concentration of biocide: 500 mg/L                                                              |        | Iron ion concentration: 0.02–2.00 mg/L               |                                      |       |
| Initial concentration of free chlorine: 2.20 mg/L                                                       |        | Residual biocide concentration: 100–500 mg/L         |                                      |       |
|                                                                                                         |        | Residual free chlorine concentration: 0.06–2.20 mg/L |                                      |       |

the value specified by current legislation. The intervals studied for the considered parameters in the simulation with the model that correlates the residual biocide concentration (mg/L) with the pH and the residual free chlorine (Table 8) were:

- Biocide: It is possible to operate at high concentrations to ensure maximum asepsis of the water. However, it is recommended to work between 100 and 500 mg/L of residual concentration. This would be more environmentally friendly and cheaper.
- pH was studied in the interval allowed by the Royal Decree 865/2003 [3], between 6.5 and 9.0.
- Residual free chlorine was studied in the interval allowed by the Royal Decree 865/2003 [3], between 0.0 and 2.00 mg/L.

Table 10 shows the predicted concentration of residual biocide as a function of the residual free chlorine concentration and the pH. The process works under optimum residual biocide concentration (100–500 mg/L) by keeping the pH between 7.30 and 7.70 for any residual free chlorine value under study (0–2.00 mg/L). That is the 34% of the analyzed points (green region). However, it is not possible to work at pH values higher than 8.1 and residual free chlorine concentration above 0.6 mg/L because at these conditions, the residual biocide concentration does not reach the minimum recommended value. That is the 8.5% of the analyzed points (yellow region). In the pH interval between 6.5 and 6.7, for any studied value of residual free chlorine concentration, high values of biocide are obtained, which is technically effective, but economically expensive. That is the 23.8% of the analyzed points (blue region). The remaining points, usually for pH above 8.5 and any studied residual free chlorine value, make the algorithm invalid. That is the 33.3% of the analyzed points (red region).

White values provide 95% confidence because they are in the limits of the model, which are the maximum and minimum daily measurement intervals.

Table 11 shows the iron ion concentration (corrosion level) as a function of chlorine and biocide concentrations. The permitted values

for chlorine are 0–2 mg/L and the biocide dosages are 100–500 mg/L.

Irrespective of the ratio of variables at different concentrations, a corrosion level higher than that specified by current legislation (2.00 mg/L) is never reached. This aspect indicates the compatibility of the reclaimed water with the approved biocides, reaching 73% of the points depending on the resolution of the measuring equipment (green zone). There is an important tendency, the higher the concentration of chlorine and biocide, the higher the degree of corrosion in the installation (red zone). From industrial experience it is considered that an iron ion concentration above 0.95 mg/L indicates an increase in corrosion phenomena (red zone). For the resolution of the measuring equipment, a minimum percentage of situations under this effect (when the biocide is higher than 650 mg/L outside the manufacturer's recommendation and when iron and when iron is above 0.95 mg/L) is observed (27% of the points, red zone).

White values provide 95% confidence because they are interpolated in the maximum and minimum daily measurement intervals.

### 3.4. Industrial validation of the models

The validation of the correlation models has been carried out with the data obtained from the official maintenance program of cooling towers in subsequent months. Table 12 shows the obtained ranges of values. The measured values and the predicted residual isothiazolone concentration and the iron ion concentration values, obtained with the regression models shown in Table 8 and Table 9, are presented in Figs. 4 and 5 respectively. The good agreement between real and predicted values allows the validation of the models.

In economic terms, the replacement of drinking water by the reclaimed effluent in one cooling tower represents a 100% water savings (3740 m<sup>3</sup>/year) with an economic saving of 9874 €/year (the cost of fresh water is 2.64 €/m<sup>3</sup>).

**Table 10**

Predicted residual biocide concentration (mg/L) as function of pH and residual free chlorine concentration (mg/L).

| Free chlorine<br>(mg/L) | pH   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                         | 6.50 | 6.70 | 6.90 | 7.10 | 7.30 | 7.50 | 7.70 | 7.90 | 8.10 | 8.30 | 8.50 | 8.70 | 8.90 | 9.10 |
| 0.00                    | 823  | 739  | 655  | 571  | 487  | 404  | 320  | 236  | 152  | 68   |      |      |      |      |
| 0.10                    | 815  | 731  | 647  | 563  | 479  | 395  | 311  | 227  | 143  | 60   |      |      |      |      |
| 0.20                    | 807  | 723  | 639  | 555  | 471  | 387  | 303  | 219  | 135  | 51   |      |      |      |      |
| 0.30                    | 798  | 714  | 631  | 547  | 463  | 379  | 295  | 211  | 127  | 43   |      |      |      |      |
| 0.40                    | 790  | 706  | 622  | 538  | 454  | 371  | 287  | 203  | 119  | 35   |      |      |      |      |
| 0.50                    | 782  | 698  | 614  | 530  | 446  | 362  | 278  | 194  | 110  | 27   |      |      |      |      |
| 0.60                    | 774  | 690  | 606  | 522  | 438  | 354  | 270  | 186  | 102  | 18   |      |      |      |      |
| 0.70                    | 765  | 681  | 598  | 514  | 430  | 346  | 262  | 178  | 94   | 10   |      |      |      |      |
| 0.80                    | 757  | 673  | 589  | 505  | 421  | 338  | 254  | 170  | 86   | 2    |      |      |      |      |
| 0.90                    | 749  | 665  | 581  | 497  | 413  | 329  | 245  | 161  | 77   |      |      |      |      |      |
| 1.00                    | 741  | 657  | 573  | 489  | 405  | 321  | 237  | 153  | 69   |      |      |      |      |      |
| 1.10                    | 732  | 648  | 565  | 481  | 397  | 313  | 229  | 145  | 61   |      |      |      |      |      |
| 1.20                    | 724  | 640  | 556  | 472  | 388  | 305  | 221  | 137  | 53   |      |      |      |      |      |
| 1.30                    | 716  | 632  | 548  | 464  | 380  | 296  | 212  | 128  | 45   |      |      |      |      |      |
| 1.40                    | 708  | 624  | 540  | 456  | 372  | 288  | 204  | 120  | 36   |      |      |      |      |      |
| 1.50                    | 699  | 615  | 532  | 448  | 364  | 280  | 196  | 112  | 28   |      |      |      |      |      |
| 1.60                    | 691  | 607  | 523  | 439  | 355  | 272  | 188  | 104  | 20   |      |      |      |      |      |
| 1.70                    | 683  | 599  | 515  | 431  | 347  | 263  | 179  | 95   | 12   |      |      |      |      |      |
| 1.80                    | 675  | 591  | 507  | 423  | 339  | 255  | 171  | 87   | 3    |      |      |      |      |      |
| 1.90                    | 666  | 582  | 499  | 415  | 331  | 247  | 163  | 79   |      |      |      |      |      |      |
| 2.00                    | 658  | 574  | 490  | 406  | 322  | 239  | 155  | 71   |      |      |      |      |      |      |

Dosing pumps calibrated in:

- Set point [biocide]: 500 mg/L
- Set point [free chlorine]: 2.20 mg/L

**Table 11**

Predicted iron ion concentration (mg/L) as function of residual biocide concentration (mg/L) and free chlorine concentration (mg/L).

| Free chlorine<br>(mg/L) | Isothiazolone residual concentration (mg/L) |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |  |
|-------------------------|---------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|--|
|                         | 100                                         | 150  | 200  | 250  | 300  | 350  | 400  | 450  | 500  | 550  | 600  | 650  | 700  | 800  |  |
| 0.00                    | 0.53                                        | 0.57 | 0.61 | 0.65 | 0.69 | 0.73 | 0.78 | 0.82 | 0.86 | 0.90 | 0.94 | 0.98 | 1.02 | 1.12 |  |
| 0.10                    | 0.53                                        | 0.57 | 0.61 | 0.65 | 0.69 | 0.74 | 0.78 | 0.82 | 0.86 | 0.90 | 0.94 | 0.98 | 1.03 | 1.11 |  |
| 0.20                    | 0.53                                        | 0.57 | 0.61 | 0.65 | 0.69 | 0.74 | 0.78 | 0.82 | 0.86 | 0.90 | 0.94 | 0.98 | 1.03 | 1.11 |  |
| 0.30                    | 0.53                                        | 0.57 | 0.61 | 0.65 | 0.70 | 0.74 | 0.78 | 0.82 | 0.86 | 0.90 | 0.94 | 0.99 | 1.03 | 1.11 |  |
| 0.40                    | 0.53                                        | 0.57 | 0.61 | 0.66 | 0.70 | 0.74 | 0.78 | 0.82 | 0.86 | 0.90 | 0.95 | 0.99 | 1.03 | 1.11 |  |
| 0.50                    | 0.53                                        | 0.57 | 0.61 | 0.66 | 0.70 | 0.74 | 0.78 | 0.82 | 0.86 | 0.90 | 0.95 | 0.99 | 1.03 | 1.11 |  |
| 0.60                    | 0.53                                        | 0.57 | 0.62 | 0.66 | 0.70 | 0.74 | 0.78 | 0.82 | 0.86 | 0.91 | 0.95 | 0.99 | 1.03 | 1.11 |  |
| 0.70                    | 0.53                                        | 0.57 | 0.62 | 0.66 | 0.70 | 0.74 | 0.78 | 0.82 | 0.87 | 0.91 | 0.95 | 0.99 | 1.03 | 1.11 |  |
| 0.80                    | 0.53                                        | 0.58 | 0.62 | 0.66 | 0.70 | 0.74 | 0.78 | 0.82 | 0.87 | 0.91 | 0.95 | 0.99 | 1.03 | 1.11 |  |
| 0.90                    | 0.54                                        | 0.58 | 0.62 | 0.66 | 0.70 | 0.74 | 0.78 | 0.83 | 0.87 | 0.91 | 0.95 | 0.99 | 1.03 | 1.12 |  |
| 1.00                    | 0.54                                        | 0.58 | 0.62 | 0.66 | 0.70 | 0.74 | 0.79 | 0.83 | 0.87 | 0.91 | 0.95 | 0.99 | 1.03 | 1.12 |  |
| 1.10                    | 0.54                                        | 0.58 | 0.62 | 0.66 | 0.70 | 0.74 | 0.79 | 0.83 | 0.87 | 0.91 | 0.95 | 0.99 | 1.03 | 1.12 |  |
| 1.20                    | 0.54                                        | 0.58 | 0.62 | 0.66 | 0.70 | 0.75 | 0.79 | 0.83 | 0.87 | 0.91 | 0.95 | 0.99 | 1.04 | 1.12 |  |
| 1.30                    | 0.54                                        | 0.58 | 0.62 | 0.66 | 0.70 | 0.75 | 0.79 | 0.83 | 0.87 | 0.91 | 0.95 | 1.00 | 1.04 | 1.12 |  |
| 1.40                    | 0.54                                        | 0.58 | 0.62 | 0.66 | 0.71 | 0.75 | 0.79 | 0.83 | 0.87 | 0.91 | 0.95 | 1.00 | 1.04 | 1.12 |  |
| 1.50                    | 0.54                                        | 0.58 | 0.62 | 0.67 | 0.71 | 0.75 | 0.79 | 0.83 | 0.87 | 0.91 | 0.96 | 1.00 | 1.04 | 1.12 |  |
| 1.60                    | 0.54                                        | 0.58 | 0.62 | 0.67 | 0.71 | 0.75 | 0.79 | 0.83 | 0.87 | 0.91 | 0.96 | 1.00 | 1.04 | 1.12 |  |
| 1.70                    | 0.54                                        | 0.58 | 0.63 | 0.67 | 0.71 | 0.75 | 0.79 | 0.83 | 0.87 | 0.92 | 0.96 | 1.00 | 1.04 | 1.12 |  |
| 1.80                    | 0.54                                        | 0.59 | 0.63 | 0.67 | 0.71 | 0.75 | 0.79 | 0.83 | 0.88 | 0.92 | 0.96 | 1.00 | 1.04 | 1.12 |  |
| 1.90                    | 0.54                                        | 0.59 | 0.63 | 0.67 | 0.71 | 0.75 | 0.79 | 0.83 | 0.88 | 0.92 | 0.96 | 1.00 | 1.04 | 1.12 |  |
| 2.00                    | 0.55                                        | 0.59 | 0.63 | 0.67 | 0.71 | 0.75 | 0.79 | 0.84 | 0.88 | 0.92 | 0.96 | 1.00 | 1.04 | 1.13 |  |

Dosing pumps calibrated in:

- Set point [biocide]: 500 mg/L
- Set point [free chlorine]: 2.20 mg/L

**Table 12**

Monthly physical-chemical results in the cooling tower for the verification of regression models.

| Date         | Iron (mg/L) | Isothiazolone (mg/L) | pH   | Free Chlorine (mg/L) | Conductivity ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) | 95% confidence region |
|--------------|-------------|----------------------|------|----------------------|------------------------------------------|-----------------------|
| March 20     | 0.65        | 300                  | 7.40 | 1.80                 | 1800                                     | Yes                   |
| April 20     | 0.95        | 700                  | 6.70 | 0.75                 | 2100                                     | No                    |
| May 20       | 0.55        | 120                  | 8.10 | 0.45                 | 2200                                     | Yes                   |
| June 20      | 0.85        | 550                  | 6.90 | 1.20                 | 1450                                     | Yes                   |
| July 20      | 0.95        | 500                  | 6.95 | 1.75                 | 2500                                     | No                    |
| August 20    | 0.95        | 700                  | 6.70 | 0.40                 | 2850                                     | No                    |
| September 20 | 0.65        | 250                  | 7.65 | 1.10                 | 2680                                     | Yes                   |
| October 20   | 0.55        | 170                  | 7.95 | 0.45                 | 1150                                     | Yes                   |
| November 20  | 0.85        | 450                  | 7.35 | 0.26                 | 1120                                     | Yes                   |
| December 20  | 0.50        | 150                  | 7.89 | 1.10                 | 1750                                     | Yes                   |

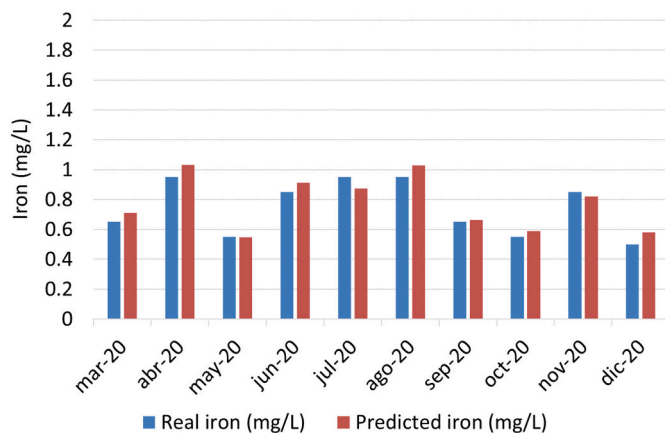


**Fig. 4.** Comparison of the parameter iron ion concentration (real vs. predicted) monthly.

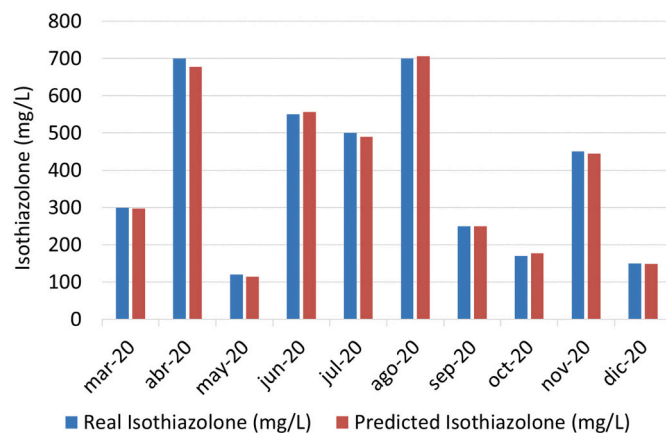


**Fig. 5.** Comparison of the parameter isothiazolone concentration (real vs. predicted) monthly.

#### 4. Conclusions

Reclaimed water, coming from activated carbon treatment of wastewater from bottle is compatible with various commercial biocides (quaternary ammonium salts, tetrakis (hydroxymethyl) phosphonium sulphate (THPS) and isothiazolones) and can be successfully used as make-up water in cooling towers. At the recommended biocide doses, the tested products maintain the residual concentrations above the recommended ones with losses between 10 and 20% in 5 h.

The long term industrial reuse of the reclaimed water in a cooling tower, using isothiazolones as main biocide, was successfully carried out. All microbiological analyses complied with the specifications and no negative effects were observed after one year. The application of the reuse water concept obtained additional benefits when compared with a cooling tower using drinking water as make up water as, for example, a higher residual biocidal concentration and a lower ecotoxicity of the purge. Evaporation of the water during the cooling process leads to an increase in the pH, however, the chemical composition of the water remains stable without the need of pH control and with minimum calcification risks.

A successful correlation was obtained at industrial scale between the residual biocide concentration and the residual free chlorine concentration and the pH ( $R^2 = 0,9143$ ). Higher residual biocide concentrations are achieved at lower values of both pH and free residual chlorine. To predict corrosion problems a successful correlation was obtained between the iron ion concentration and the residual free chlorine and the residual biocide concentrations. In all cases, iron ion concentration values were below the limit of current legislation, even under high concentration of both residual biocide and residual free chlorine. These models open new possibilities for a better control of cooling towers.

From the economic point of view, the replacement of drinking water by reclaimed water in one cooling tower represents 3740 m<sup>3</sup> of water saving per year with an economic saving of 9874 €/year. Therefore the plant will use reclaimed water in all the cooling towers.

In relation to future research, this study can be extended to obtain an industrial response with the other two active substances not evaluated in the industrial phase (THPS, quaternary ammonium salts and others). For application in other sector the biocide compatibility with other reclaimed water sources should be further explored. It is also proposed to carry out more frequent ecotoxicity analysis to assess the possibility of finding a correlation with other variables.

#### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgements

Authors are grateful for the economic and technical support provided by the Water Engineering Grupo Técnico Calcat® S.L. to carry out this industrial project and to the Community of Madrid to funds the project S2018/EMT-4459; RETO-PROSOST2-CM.

#### References

- [1] Garrido B. et al., Sustainable recovery of wastewater to be reused in cooling towers: towards circular economy approach, *J. Water Process Eng.* 41. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102064>.
- [2] Royal Decree 1620/2007 of 7 December 2007 establishing the legal regime for the reuse of treated water.
- [3] Royal Decree 865/2003, of 4 July, establishing the health and hygiene criteria for the prevention and control of legionellosis.
- [4] A. Chojacka, et al., Evaluation of the bactericidal activity of Didecyl dimethyl ammonium chloride in 2-propanol against *Pseudomonas aeruginosa* strains with adaptive resistance to this active substance according to European standards, *Tenside Surfactant Deterg.* 56 (4) (2019) 287–293.
- [5] European Chemical Agency. <https://echa.europa.eu> (accessed 18 April 2020).
- [6] Caballo C. Biocides, Efficazy, criteria for its Assement and authorization, *Salud Ambiental* 6 (1–2) (2006) 56–60.
- [7] S. Carrera, Diseño y fabricación de un valorador automático para la medida y dosificación en continuo del biocida no oxidante THPS (sulfato de bis[tetrakis (hidroximetil)fosfonio]) (Final thesis), Polytechnic University of Cataluña, Cataluña, Spain, 2009.
- [8] Regulation (EU) No 528/2012 on biocides.
- [9] Regulation (EU) 2020/741 on minimum requirements for water reuse.
- [10] J. Olivera, et al., Theoretical studies on the biocidal activity of 5-chloro-3-isothiazolone, *J. Mol. Struct.* 429 (1998) 103–110, [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(97\)00342-4](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(97)00342-4).
- [11] Y. Wang, et al., Electrochemical degradation of methylisothiazolinone by using Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/alpha, beta-PbO<sub>2</sub> electrode: kinetics, energy efficiency, oxidation mechanism and degradation pathway, *Chem. Eng. J.* 374 (2019) 626–636, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.217>.
- [12] Y. Han, et al., The impact and mechanism of quaternary ammonium compounds on the transmission of antibiotic resistance genes, *Environ. Sci. Pol. Research* 26 (27) (2019) 28352–28360.
- [13] E. Sanz, Estudio de Viabilidad de la Reutilización de las Aguas Residuales Depuradas para una Planta Petroquímica mediante Tecnología de Membrana (Master Thesis), Polytechnic University of Valencia, Valencia, 2017.
- [14] E. Urquiga, Implementación de un sistema de reutilización de agua de proceso para reducir el consumo de agua fresca en una planta papelera (Doctoral Thesis), National University of Engineering, Peru, 2013.
- [15] J. Sáez, Ensayos de coagulación, filtración y osmoticación de agua de vertido industrial para su reutilización como agua de proceso (Final Degree Project in Technical Industrial Engineering), Polytechnic University of Cartagena, Cartagena, 2013.
- [16] L. Alcalde, et al., Eliminación de Indicadores en la Combinación de diferentes Tecnologías de Regeneración de Aguas Residuales Depuradas, *Rev. Salud Ambiental* 9 (1) (2009) 1–165.
- [17] C. Shih-Hsiang, et al., Comprehensive evaluation of biological growth control by chlorine-based biocides in power plant cooling systems using tertiary effluent, *Environ. Eng. Sci.* 30 (6) (2013).
- [18] David A. et al., Use of Treated Municipal Wastewater as Power Plant Cooling System Makeup Water: Tertiary Treatment versus Expanded Chemical Regimen for Recirculating Water Quality Management Pilot-scale cooling towers installed at FTMSA.
- [19] P. Nicoll, et al., Forward osmosis applied to evaporative cooling make up water, *Power Plant Chemistry* 14 (10) (2012).
- [20] H. Fallah, et al., Reclamation of real oil refinery effluent as makeup water in cooling towers using ultrafiltration, ion exchange and multioxidant disinfectant, *Water Resour. Ind.* 23 (2020), 100123, <https://doi.org/10.1016/j.wri.2019.100123>.
- [21] M. Farré, et al., Assessment of the acute toxicity of triclosan and methyl triclosan in wastewater based on the bioluminescence inhibition of *Vibrio fischeri*, *Anal. Bioanal. Chem.* 390 (2008) 1999–2007.
- [22] A. Ateí, et al., Application of ozone treatment in cooling water systems for energy and chemical conservation, *Adv. Environ. Res.* 4 (3) (2015) 155–172, <https://doi.org/10.12989/aer.2015.4.3.155>.
- [23] Y. Sarahí, Valoración de la efectividad antimicrobiana de un desinfectante de amonio cuaternario de última generación (Monograph for the degree of Licentiate in Pharmaceutical Chemistry), University of León, Nicaragua, 2009.
- [24] Reinado E. (2011). Aplicación de la bacteria *Vibrio Fischeri* en la medida de la toxicidad en aguas (Final Degree Project) University of Zaragoza, Zaragoza.
- [25] H. Attar, et al., Design of sensible biosensor for rapid detection of biocides in potable water, *Asian J. Biotechnol.* 2 (2) (2010) 120–126, <https://doi.org/10.3923/ajbkr.2010.120.126>.
- [26] G. Brink, et al., He Baeyer–Villiger reaction: new developments toward greener procedures, *Chem. Rev.* 04 (9) (2004) 4105–4124, <https://doi.org/10.1021/cr030011l>.
- [27] W. Qing, et al., Research on complex biocide in circulating cooling water supplied by reclaimed water, *Ind. Water Treat.* 4 (2013).
- [28] Z. Xiaojian, et al., Remarkable synergistic effects in antifouling chemicals against *Vibrio fischeri* in a bioluminescent assay, *J. Health Sci.* 52 (3) (2006) 243–251, <https://doi.org/10.1248/jhs.52.243>.
- [29] M. Sayantan, et al., Phosphorous-doped graphitic material as a solid acid catalyst for microwave-assisted synthesis of beta-Ketoenamines and Baeyer–Villiger oxidation, *ACS Omega* 5 (26) (2020) 15962–15972, <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01231>.
- [30] Silva et al., Isothiazolinone Biocides: chemistry, biological, and toxicity profiles, *Molecules*, 25 (4) (2020) 991. doi:<https://doi.org/10.3390/molecules25040991>.



**Calcat**  
Ingeniería del agua

