



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Influencia de la concentración de contaminantes en la eficacia de la depuración por métodos fotoquímicos de aguas coloreadas

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: Gonzalo Fernández-Bravo Casado

DIRECTORES: Santiago Urréjola Madriñán
Claudio Cameselle Fernández

CURSO ACADÉMICO: 2019-2020

Universida_{de}Vigo



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Influencia de la concentración de contaminantes en la eficacia de la depuración por métodos fotoquímicos de aguas coloreadas

Grado en Ingeniería Mecánica
Intensificación en Tecnología Naval
Cuerpo General

Universida_{de}Vigo

RESUMEN

Hoy en día la práctica totalidad de efluentes del mundo sufren algún tipo de contaminación debida a la acción del hombre. En particular debido a la producción industrial y agrícola. Además, nuevas sustancias contaminantes como pesticidas, medicamentos, colorantes, etc. añaden una contaminación compleja difícil de eliminar en las plantas de tratamiento convencionales. Por ello, es necesario el desarrollo de sistemas de tratamiento capaces de eliminar estas sustancias.

En este trabajo se ha propuesto el tratamiento fotoquímico como una tecnología innovadora para la degradación de sustancias resistentes a los tratamientos convencionales. Como contaminante modelo se ha seleccionado el Índigo Carmín, un colorante muy común en la industria textil. Este compuesto aporta color y toxicidad a los efluentes. Este trabajo parte de un estudio previo y pretende profundizar en el desarrollo de un sistema de tratamiento fotoquímico para la eliminación de contaminantes.

El proceso fotoquímico puede ser mejorado con el uso de catalizadores, o con oxidantes potenciados por la presencia de la luz UV. Este trabajo se centrará en la aplicación de una radiación UV a una muestra de agua contaminada con índigo unido a varias sustancias como sales de sodio y hierro. También se ensayará la capacidad de activación de la radiación UV sobre oxidantes como el peróxido de hidrógeno.

PALABRAS CLAVE

Efluente contaminado, luz ultravioleta, oxidación, decoloración

AGRADECIMIENTOS

Durante estos últimos momentos en la Escuela Naval y tras cinco intensos años en los que se entremezclan multitud de sentimientos. Es imposible no echar la mirada atrás y recapacitar sobre esta emocionante travesía. Lo primero que surge en esta mirada es orgullo, seguido de mucho agradecimiento, el cual debe quedar patente.

En primer lugar, este trabajo va dedicado a mi familia, sin cuyo apoyo habría sido imposible sacar esta vocación adelante. Mis padres junto a mis hermanos han tenido que sufrir muchos de mis desmanes en esta “empresa”, han compartido mis muchos fracasos académicos, pero han disfrutado conmigo todos los éxitos obtenidos, que me permiten ahora estar en la antesala de toda una vida de dedicación y trabajo a la Armada y a España.

Por otro lado, es imperativo dar las gracias a mis tutores D. Santiago Urréjola y D. Claudio Cameselle. Su guía y consejo durante la realización de este trabajo ha sido fundamental en la consecución del mismo, con más o menos acierto por mi parte, todo sea dicho. Además, han demostrado una gran empatía y ayuda desinteresada hacía mi persona en momentos duros, lo cual les honra y merece ser remarcado.

Por último, dar las gracias a todos mis compañeros de la Escuela Naval, tanto de mi promoción como de otras, porque su compañerismo y amistad han sido fundamentales para mí durante todo este arduo camino. También me acuerdo de aquellos que se han ido quedando por el camino por motivos tan variados como la vida misma, pero en particular quiero nombrar a uno que excede la palabra de compañero o incluso amigo: Luis.

A Luisete,

Aunque desgraciadamente no vayas a estar aquí para leer esto, sé que ahora nos guardas a todos desde el cielo y montas guardia constante en el puente de gobierno de nuestras vidas, desde donde procurarás siempre echarnos un cable a todos tus compañeros y familia. El vacío que dejas en los corazones de los que te conocieron solo es comparable a la fortuna de haberte “sufrido”, a ti y a tu característica alegría, tantos años. Mar de popa y vientos largos amigo.

CONTENIDO

Contenido	1
Índice de Figuras	3
Índice de Tablas.....	5
1 Introducción y objetivos	7
1.1 Consideraciones iniciales	7
1.2 Aguas residuales	7
1.2.1 Tratamiento de aguas	8
1.3 Industria Textil	8
1.3.1 Aguas coloreadas	9
1.3.2 Tratamiento Fotoquímico	10
1.4 Objetivos	10
2 Estado del arte	11
2.1 Introducción	11
2.2 Espectrometría	11
2.2.1 Espectro electromagnético	12
2.2.2 Ley de Berr-Lambert	13
2.2.3 Espectrometría de absorción UV-Vis	13
2.3 Procesos de Oxidación Avanzada, métodos fotoquímicos	13
2.3.1 Situación actual.....	14
2.3.2 Ventajas	14
2.3.3 Coste	15
2.3.4 Conceptos de diseño de un reactor UV.....	15
2.3.5 Fotólisis.....	16
2.3.6 Tratamiento con radiación UV	16
2.3.7 Oxidación Fotocatalítica	17
2.4 Ensayos previos de descontaminación con radiación UV	18
2.4.1 Resultados.....	18
2.4.2 Demanda Química de Oxígeno.....	19
3 Desarrollo del TFG.....	21
3.1 Experimentación y equipos	21
3.1.1 Experimentación	21
3.1.2 Metodología.....	21
3.1.3 Campana UV	23

3.1.4 Espectrómetro	25
3.1.5 Potenciómetro	26
3.1.6 Colorante.....	27
3.2 Aditivos.....	28
3.2.1 Cloruro de sodio	28
3.2.2 Sulfato de sodio	28
3.2.3 Sulfato ferroso	29
3.2.4 Peróxido de hidrógeno	29
3.2.5 Persulfato de sodio.....	30
3.2.6 Dióxido de Titanio	30
3.3 Procesos	30
3.3.1 Tratamiento UV sobre el Índigo Carmín	31
3.3.2 Tratamiento UV con adicción de sales comunes	31
3.3.3 UV + FeSO ₄	32
3.3.4 Fotocatálisis heterogénea con TiO ₂	32
3.3.5 UV + H ₂ O ₂	32
3.3.6 UV + Na ₂ S ₂ O ₈	33
3.3.7 Foto-Fenton.....	33
4 Resultados	35
4.1 Tratamiento al Índigo carmín.....	35
4.2 UV + NaCl	36
4.3 UV + Na ₂ SO ₄	39
4.4 UV + FeSO ₄	42
4.5 Fotocatálisis heterogénea con TiO ₂	45
4.6 UV + H ₂ O ₂	47
4.7 UV + Na ₂ S ₂ O ₈	51
4.8 Foto-Fenton.....	54
4.9 DQO	56
4.10 Comparativas	57
5 Conclusiones y líneas futuras	59
5.1 Conclusiones	59
5.2 Líneas futuras	60
6 Bibliografía.....	61
Anexo I: Orden de trabajo espectrómetro UV-Vis.....	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1: Aguas residuales de industria textil.....	9
Figura 2-1: Espectro electromagnético.....	12
Figura 2-2: Análisis DQO (Rebollo, 2019).	19
Figura 3-1: Diagrama resumen metodología.....	23
Figura 3-2: Campana de UV.....	24
Figura 3-3: Luz UV-C encendida.....	24
Figura 3-4: Orificio para la toma de muestras.....	25
Figura 3-5: Espectrómetro del laboratorio de química.....	26
Figura 3-6: pH-metro 'Toledo' usado durante la experimentación.....	27
Figura 3-7: Estructura química del Índigo Carmín.....	27
Figura 4-1: Tratamiento UV sobre el índigo carmín.....	36
Figura 4-2: Experimento NaCl 'A'.....	37
Figura 4-3: Experimento NaCl 'B'.....	38
Figura 4-4: Comparativa del tratamiento sobre índigo y el cloruro de sodio.....	39
Figura 4-5: Gráfica del experimento Na ₂ SO ₄ 'A'.....	40
Figura 4-6: Gráfica del experimento Na ₂ SO ₄ 'B'.....	41
Figura 4-7: Comparativa del tratamiento sobre índigo y el sulfato de sodio.....	42
Figura 4-8: Gráfica del experimento FeSO ₄ 'A'.....	43
Figura 4-9: Gráfica del experimento FeSO ₄ 'B'.....	44
Figura 4-10: Comparativa del tratamiento sobre índigo y el sulfato ferroso.....	45
Figura 4-11: Gráfica del experimento TiO ₂	46
Figura 4-12: Comparativa del tratamiento sobre índigo y el dióxido de titanio.....	47
Figura 4-13: Gráfica del experimento H ₂ O ₂ 'A'.....	48
Figura 4-14: Gráfica del experimento H ₂ O ₂ 'B'.....	49
Figura 4-15: Comparativa del tratamiento sobre índigo y el peróxido de hidrógeno.....	49
Figura 4-16: Efectividad con tratamientos de H ₂ O ₂	50
Figura 4-17: Tratamiento de H ₂ O ₂ 'B' sin luz UV.....	51
Figura 4-18: Gráfica del experimento Na ₂ S ₂ O ₈ 'A'.....	52
Figura 4-19: Gráfica del experimento Na ₂ S ₂ O ₈ 'B'.....	53
Figura 4-20: Efectividad del tratamiento 'B'.....	53
Figura 4-21: Comparativa del tratamiento sobre índigo y el persulfato de sodio.....	54
Figura 4-22: Gráfica del experimento foto-fenton.....	55
Figura 4-23: Experimentos foto-fenton.....	56

Figura 4-24: Compilación ensayos con sales.	58
Figura 4-25: Compilación ensayos con POA.	58
Figura 0-1: Espectrómetro del laboratorio de química.	63
Figura 0-2: Características técnicas espectrómetro.	64
Figura 0-3: Test inicial.	65
Figura 0-4: Menú principal.	65
Figura 0-5: Medida de una muestra durante el trabajo.	66
Figura 0-6: Cubeta con agua y botón de calibración.	66
Figura 0-7: Recipiente para las cubetas.	67
Figura 0-8: Tabla de calibración.	67
Figura 0-9: Recta de concentración.	68
Figura 0-10: Curva desfasada.	68
Figura 0-11: Curva bien ajustada.	69
Figura 0-12: Medida del índigo carmín en 3 λ distintas.	70
Figura 0-13: Ejemplo de medida sobre una muestra de agua.	70
Figura 0-14: Setup del sistema.	71
Figura 0-15: Panel del modo de conexión con PC.	72

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1 Principales tratamientos terciarios.	8
Tabla 1-2: Técnicas tradicionales para eliminar el color.....	10
Tabla 2-1: Relación entre longitud de onda y color.	12
Tabla 2-2 Tratamientos fotoquímicos	14
Tabla 3-1 Características de la luz UV-C.....	25
Tabla 3-2: Características del cloruro sódico.	28
Tabla 3-3: Características del sulfato de sodio.....	28
Tabla 3-4: Características del sulfato ferroso.....	29
Tabla 3-5: Características del peróxido de hidrógeno.....	29
Tabla 3-6: Características del persulfato de sodio.....	30
Tabla 3-7: Características del dióxido de titanio.....	30
Tabla 4-1: Datos del tratamiento UV sobre el índigo carmín.	35
Tabla 4-2: Datos experimento 'A' con NaCl.	37
Tabla 4-3: Datos experimento 'B' con NaCl.....	38
Tabla 4-4: Datos experimento 'A' con Na ₂ SO ₄	40
Tabla 4-5: Datos experimento 'B' con Na ₂ SO ₄	41
Tabla 4-6: Datos experimento 'A' con FeSO ₄	43
Tabla 4-7: Datos experimento 'B' con FeSO ₄	44
Tabla 4-8: Datos experimento con TiO ₂	46
Tabla 4-9: Datos experimento 'A' con H ₂ O ₂	47
Tabla 4-10: Datos experimento 'B' con H ₂ O ₂	48
Tabla 4-11: Tratamiento de H ₂ O ₂ 'B' sin luz UV.....	50
Tabla 4-12: Datos experimento 'A' con Na ₂ S ₂ O ₈	51
Tabla 4-13: Datos experimento 'B' con Na ₂ S ₂ O ₈	52
Tabla 4-14: Datos experimento 'A' proceso Foto-Fenton.	55
Tabla 4-15: Resultados de análisis de DQO.....	57
Tabla 0-1: Modos de trabajo del espectrómetro.....	64

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Consideraciones iniciales

Vivimos en un mundo globalizado, sobrepoblado y con unos índices de desarrollo como nunca antes se dieron en la historia de la humanidad. Este desarrollo, que durante siglos ha sido paulatino adquirió una dimensión desmesurada con la evolución de las tecnologías y la medicina.

Desde la revolución Industrial y el desarrollo de la industria la contaminación del medio ambiente ha ido creciendo de manera insospechada y descontrolada. Eran tantos los beneficios de usar combustibles, químicos o toda clase de productos contaminantes, y tan desconocidos sus efectos a largo plazo sobre el medio ambiente, que su uso desmedido ha producido que hoy el planeta se encuentre en una difícil situación.

Por un lado, nuestro modo de vida no es sostenible a largo plazo. Por otro lado, la sociedad empieza a darse cuenta de la necesidad imperiosa de revertir o al menos paliar esta situación si no queremos colapsar el planeta.

Uno de los mayores problemas a los que nos enfrentamos es a la contaminación de las aguas, tanto interiores como ríos o lagos como los mares y océanos. El agua es nuestra fuente de vida y es particularmente curioso como el ser humano se deshace de todo lo que no quiere en el agua, esta es una práctica totalmente irresponsable y peligrosa, puesto que los efectos de un agua contaminada pueden ser devastadores para los seres vivos y el medio ambiente [1].

Según el Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), se estima que durante este siglo se acentuará el número de personas que viven en zonas donde existe una preocupante escasez de agua. En particular, para 2025 se espera que sean alrededor de dos tercios de la población mundial. Esto es debido principalmente a dos factores, el crecimiento demográfico y la contaminación. Sobre esta última nos centraremos en este trabajo [2].

1.2 Aguas residuales

Todas aquellas aguas que hayan sido utilizadas por el ser humano pasan a ser consideradas como aguas residuales, por lo que se entiende que es un concepto que agrupa un espectro muy amplio, que puede ir desde el agua que usa una persona en su vida cotidiana hasta, por ejemplo, el agua que se usa en la refrigeración de un reactor nuclear.

Los riesgos derivados de la presencia de sustancias tóxicas en el agua son a menudo difíciles de pronosticar o prevenir, esto es debido a que se puede dar la existencia de varios tipos de contaminantes simultáneamente y en cantidades muy variables.

Debido a esta lacra los Estados han legislado en favor de técnicas más respetuosas con el medio ambiente y con controles más exhaustivos para evitar la contaminación química del agua. Sin embargo, la excesiva confianza en que el agua (mares, océanos, ríos y lagos) actuaba como una depuradora natural, unido a las peligrosas mezclas de productos nocivos que se dan en determinados acuíferos, están dando lugar a efectos secundarios que aciertan a mostrar lo peligroso de esta práctica. Un ejemplo reciente de esto puede ser el Mar Menor en la Región de Murcia, el cual ha sufrido la sobreexplotación agraria y minera durante las últimas décadas llegando a estar cerca del colapso [3]. Es importante recordar que en la mayoría de países en vías de desarrollo esta práctica sigue siendo habitual.

1.2.1 Tratamiento de aguas

La existencia de alteraciones en la composición del agua es un gran problema medioambiental al que se enfrentan todos los países. Los grandes originadores de los compuestos nocivos que podemos encontrar en numerosos efluentes hoy en día son principalmente: la industria y la agricultura.

Los procesos que intervienen en estos sectores producen gran cantidad de compuestos tóxicos, los cuales requieren de tratamientos especiales para poder ser descargados al medio. Estas operaciones pueden ser previas o posteriores al uso del agua y pueden complementarse entre ellas. Es decir, combinar distintas operaciones con objeto de mejorar la eficacia con respecto a unos compuestos.

Los diferentes tratamientos se pueden dividir en:

- Primarios, que consisten básicamente reducir los sólidos y partículas en suspensión del agua.
- Secundarios, cuya idea es reducir y/o eliminar la materia orgánica presente en el agua.
- Terciarios, enfocados a eliminar del agua de todo tipo de agentes patógenos y nutrientes. A continuación se muestra una tabla dónde se pueden observar los principales métodos terciarios.

Tratamientos
Cloración
Filtración
Lagunaje
Osmosis inversa
Intercambio iónico
Fotoquímico

Tabla 1-1 Principales tratamientos terciarios.

1.3 Industria Textil

En particular, la industria textil es la segunda industria más contaminante del mundo, solo por detrás de la petrolera, siendo responsable del 20% del desperdicio global de agua [4]. Además, sus desechos son extremadamente difíciles de erradicar en el agua con los métodos tradicionales por lo que es necesario estudiar métodos más eficientes para luchar contra esta lacra.

Según datos del ministerio de industria, la textil es una industria altamente contaminante, siendo los principales impactos que esta produce en el medio ambiente:

- Emisiones a la atmósfera.
- Consumo de agua y generación de aguas residuales.
- Alto consumo energéticos.
- Generación de residuos.

Además, reconoce que el principal impacto lo genera sobre el agua, debido al extraordinariamente alto consumo que se requiere de esta y a la gran cantidad de desechos que se producen. Es importante distinguir que dentro de la industria textil se pueden encontrar dos tipos claramente diferenciados, que son [5]:

- Industrias de fabricación en seco, las cuales no producen contaminación sobre los efluentes.
- Industrias de fabricación por vía húmeda, que son las causantes de toda la problemática comentada anteriormente.

Los añadidos en la industria textil al agua constituyen un gran peligro para los efluentes donde son descargados. Estos productos son en su mayoría aditivos, compuestos químicos que mejoran las propiedades de los tejidos y sobre todo colorantes [6]. Estos últimos son muy peligrosos debido a que su existencia en el agua impide total o parcialmente el paso de la luz solar, un aspecto crítico que influye en el desarrollo normal de los ecosistemas acuáticos.

1.3.1 Aguas coloreadas

Nos referimos a las aguas de desecho de la industria textil con este concepto. Esta industria se caracteriza por producir enormes fluctuaciones en sus efluentes de diferentes parámetros de contaminación, como por ejemplo: el color, el pH o la demanda química de oxígeno (de ahora en adelante DQO) [7]. Estas aguas son extremadamente complicadas de tratar debido al gran número de colorantes y compuestos que se añaden durante todos los procesos de fabricación de prendas y tejidos.



Figura 1-1: Aguas residuales de industria textil.

Con el objetivo de mejorar el rendimiento de los colorantes, ya que una gran parte de ellos no se adhiere al tejido y se debe eliminar, se le añaden numerosos productos que mejoren sus propiedades solubles, el problema de estos productos es que dificultan en gran medida la descontaminación de las aguas coloreadas [6].

Debido a estas dificultades esta industria necesita realizar tratamientos primarios, secundarios y terciarios para poder garantizar un tratamiento aceptable. No obstante, muchos de los tratamientos habituales no son eficaces con este tipo de compuestos o resulta muy caro ponerlos en práctica. Las técnicas más usadas hoy en día para eliminar el color son:

Técnicas para eliminar el color

Coagulación-floculación

Tecnologías de membrana

Adsorción con carbón activo

Tratamiento con ozono

Tabla 1-2: Técnicas tradicionales para eliminar el color.

La coagulación-floculación requiere de un estudio previo en laboratorio para determinar el pH necesario así como la concentración de coagulante. Además, produce muchos desechos que también se tienen que destruir, por lo que no es un método óptimo.

Las tecnologías de membrana son muy eficientes pero tienen dos grandes inconvenientes, por un lado un enorme consumo energético, y por otro lado que generan un efluente secundario fuertemente coloreado.

Un método muy eficaz para eliminar el color es el carbón activo, pero resulta extremadamente caro ponerlo en práctica y solo se puede llevar a cabo en pequeños volúmenes.

En cuanto al tratamiento con ozono se basa en que este es capaz de degradar fácilmente los colorantes y en espacios de tiempo cortos, pero para reducir otros aspectos como la DQO [6], de la que hablaremos posteriormente, requiere mucho tiempo restándole eficiencia al proceso.

1.3.2 Tratamiento Fotoquímico

Debido a la dificultades de los otros tratamientos expuestos, se investigan nuevas formas de realizar la descontaminación de formas más eficientes que las actuales, una de ellas son los tratamientos fotoquímicos mediante el uso de luz ultravioleta (UV). Es un método con una gran complejidad pero con resultados prometedores, como demostró durante experimentaciones previas realizadas en nuestro mismo laboratorio [8]. Este será el proceso que estudiaremos y aplicaremos en este trabajo, por lo que más adelante profundizaremos sobre él.

1.4 Objetivos

Una vez contextualizada la situación actual de la contaminación en acuíferos, y en particular en la industria textil, podemos plantear el objetivo y el enfoque que va a seguir este trabajo.

El objetivo del presente trabajo es la continuación del estudio [8] realizado en el mismo laboratorio en cuanto al tratamiento fotoquímico de sobre contaminantes complejos presentes en aguas coloreadas. Para ello se tomará como punto de partida los resultados del año pasado en compuestos como el Índigo Carmín. En concreto, se centrará en cómo mejorar el rendimiento del proceso fotoquímico con la inclusión de compuestos como sales minerales u oxidantes que pueden encontrarse fácilmente en el medio o toman parte activa dentro de procesos o actividades de la industria textil.

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 Introducción

Como ya se ha visto existe un problema real de contaminación en las aguas debido a la existencia de diferentes tipos de contaminantes. Es un recurso totalmente indispensable para la vida por lo que nadie es ajeno a este problema, por esto existe un esfuerzo constante por parte de administraciones y empresas para desarrollar y mejorar los tratamientos actuales.

Durante este apartado se explicará la base científica sobre la que se apoya el desarrollo experimental de este trabajo. Del mismo modo, se introducirán los resultados y metodología usados durante el curso pasado, cuyos resultados es la motivación del desarrollo de un nuevo trabajo.

2.2 Espectrometría

Este concepto está referido al estudio de la variación de longitud de onda de la luz al atravesar una determinada muestra, es decir al interaccionar con materia. De modo que se comparará la intensidad de luz antes de interaccionar con la muestra y una vez lo haya hecho [9]. Este estudio se lleva a cabo con la ayuda de unos aparatos llamados espectrómetros, los cuáles desarrollaremos posteriormente, véase el apartado 3.1.4.

Es importante comentar el concepto de absorbancia (A_y), según la RAE, “medida de la atenuación de una radiación, expresada como el logaritmo de la relación entre la intensidad entrante y la saliente”. Cuya expresión matemática, donde ' I ' es la intensidad atenuada e ' I_o ' la intensidad entrante, sería:

$$A_y = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_o} \right) \quad (\text{ec. 1})$$

Este concepto es muy usado en física y química para el estudio de concentraciones. En nuestro caso, lo aplicaremos para el estudio de la efectividad del tratamiento fotoquímico durante el desarrollo experimental del presente trabajo.

2.2.1 Espectro electromagnético

El espectro electromagnético es la división de las ondas electromagnéticas en función de su longitud de onda (λ) medida en metros (m). A continuación podemos observar la división del espectro.

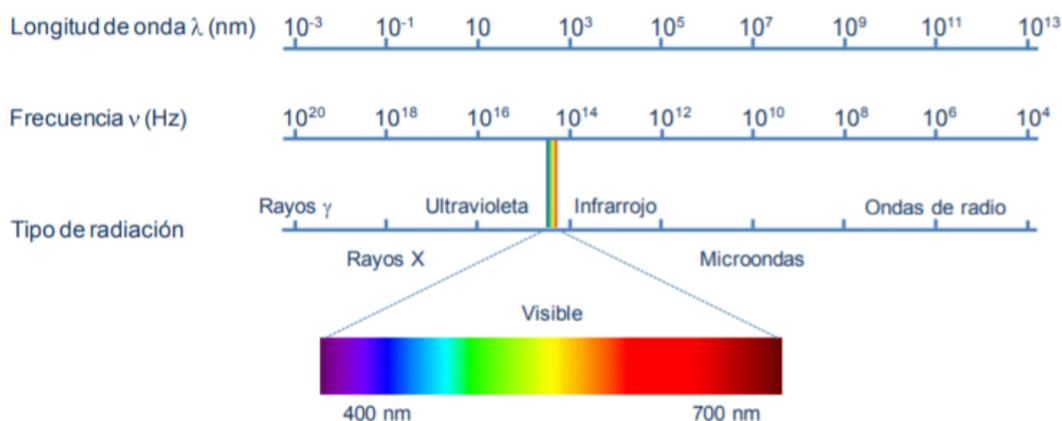


Figura 2-1: Espectro electromagnético.

Para el experimento nos interesan las franjas visibles y ultravioletas (UV):

- La franja visible, es solo una parte muy pequeña de todo el espectro, en torno a 400-700 nm [10]. Nuestros ojos son capaces de captar esta radiación y distinguirla en colores según los rayos de luz que reciben nuestros ojos y la cantidad de los mismos que ha sido absorbida por los objetos a los que miramos. A continuación se introduce una tabla donde se relaciona el color con la longitud de onda:

Longitud de onda de máxima absorción	Color absorbido	Color observado
380-420	Violeta	Amarillo-verde
420-440	Azul-violeta	Amarillo
440-470	Azul	Anaranjado
470-500	Verde-azul	Rojo
500-520	Verde	Púrpura
520-550	Amarillo-verde	Violeta
550-580	Amarillo	Azul-violeta
580-620	Anaranjado	Azul
620-680	Rojo	Verde-azul
680-780	Púrpura	Verde

Tabla 2-1: Relación entre longitud de onda y color.

- La radiación ultravioleta es inmediatamente posterior a la franja visible (que finaliza con la violeta), se mueve en los márgenes de 280-400 nm [10]. Esta radiación contiene mucha energía, por lo que puede llegar a romper enlaces químicos pudiendo llegar a modificar el comportamiento de las partículas [11], como ya veremos más adelante en el apartado 2.3.4.1

2.2.2 Ley de Berr-Lambert

Este es el principio básico sobre el que se basa la espectrofotometría, el cual relaciona la absorción explicada anteriormente con las propiedades específicas del material que la luz va a atravesar [9]. A razón de:

$$A_y = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = \epsilon lc \quad (\text{ec. 2})$$

Donde, " ϵ " es la absorptividad molar que es propia de cada sustancia y corresponde a la radiación absorbida en una determinada longitud de onda, " c " es la concentración de la muestra y " l " la longitud que va atravesar la luz [9]. Según esto, está implícito que la concentración de una solución y la absorbancia de la misma guardan una relación directamente proporcional.

2.2.3 Espectrometría de absorción UV-Vis

Este concepto está referido al estudio de la absorción de la luz de una determinada longitud de onda por parte de una muestra. En concreto, centrado en las radiaciones ultravioleta (de ahora en adelante UV) y visibles, además de las adyacentes (ultravioleta cercano y el infrarrojo cercano).

Este tipo de espectrometría es muy usada en la determinación cuantitativa de soluciones de compuestos orgánicos muy conjugados [11]. Es importante resaltar que la polaridad y el pH del disolvente a tratar con un método de radiación ultravioleta pueden afectar a la absorbancia. Obviamente, es el tipo de espectrometría sobre el que basaremos nuestra experimentación. En el apartado 3.1.4 se profundizará en el funcionamiento del espectrómetro UV-Vis que usaremos para medir la absorción de las disoluciones.

2.3 Procesos de Oxidación Avanzada, métodos fotoquímicos

Históricamente, los Procesos de Oxidación Avanzada (de ahora en adelante POA) han sido descritos como "una serie de reacciones químicas de degradación que involucran la generación y posterior reacción de un radical de hidroxilo (HO^*) en su primera fase" [5]. Existen muchos procesos fotoquímicos, algunos de los cuales aplicaremos durante este proceso. A continuación se muestran una relación de los más importantes.

POA fotoquímicos

Fotocatálisis del agua en ultravioleta de vacío (UVV)

Proceso UV/ H_2O_2

Proceso UV/Ozono

Proceso Foto-Fenton

Proceso de Ferrioxalato y otros complejos de Fe

Proceso UV/Peryodato

Fotocatálisis Homogénea y Heterogénea

Tabla 2-2 Tratamientos fotoquímicos

Para nuestro trabajo son particularmente importantes, puesto que los procesos de oxidación avanzada son una de las principales bazas en el futuro de los tratamientos para decolorar y reducir los compuestos recalcitrantes de aguas de desecho provenientes de la industria textil [12].

2.3.1 Situación actual

Estos procesos son el presente y el futuro de los procesos de descontaminación de efluentes. Por un lado, presente porque ya se encuentran en aplicación y funcionando en numerosos lugares con excelentes resultados. Por otro lado, futuro porque su desarrollo y mejora no cesa y se encuentran en un proceso de constante evolución.

A día de hoy, no existen muchas empresas especializadas en estas técnicas. Las más importantes centran su actividad en la descontaminación de pesticidas, nitrosaminas, compuestos orgánicos volátiles y combustibles y sus aditivos [13]. No obstante, su aplicación en el tratamiento de aguas coloreadas no se ha implantado a gran escala. De ahí la motivación para estudiar el comportamiento de estos procesos con colorantes en general, y con el Índigo Carmín en particular.

2.3.2 Ventajas

Las ventajas que obtenemos en el empleo de los POA son varias, y obviamente dependiendo de uno u otro proceso estas pueden variar, acentuarse o simplemente no tener lugar. Las principales ventajas que podemos destacar son [14]:

- Son capaces de producir la mineralización de contaminantes orgánicos así como conseguir oxidar inorgánicos hasta dióxido de carbono e iones.
- Reactividad con la práctica totalidad de compuestos orgánicos. Esto es especialmente importante porque la aplicación de estos métodos no genera subproductos potencialmente tóxicos que se pueden encontrar en los contaminantes originales, y que si aparecen con otros métodos.
- Los reactivos utilizados se descomponen en productos inocuos, lo cual es perfecto al tratarse de métodos de descontaminación.
- Varios estudios han probado la efectividad de la radiación UV en la eliminación de algunos patógenos, que son resistentes a los métodos de cloración tradicionales [13].

Por otro lado, las ventajas de operación con este tipo de procesos son obvias, se trata de procesos relativamente sencillos de llevar a cabo, por lo que con unos sistemas automatizados como los que existen actualmente en algunas plantas la operación se reduce a simplemente monitorizar el proceso y sus resultados [13].

2.3.3 Coste

Por otro lado, estos procesos tienen como principal desventaja que los costes pueden ser muy elevados. Como es obvio, dependerá de la relación entre varios factores, que son:

- En primer lugar, se trata de procesos donde intervienen varios compuestos que se tienen que añadir a las aguas a tratar, por lo tanto supone un coste añadido para disponer de los mismos. En algunos casos la cantidad de aditivos puede ser considerable, elevando el coste de la operación [15].
- Tienen el añadido del consumo energético que supone tener las fuentes de radiación en funcionamiento, el cual en instalaciones de entidad puede llegar a ser considerable.

Además, la radiación UV es peligrosa para el ser humano y puede causar graves afecciones en piel y ojos, por lo que aunque se trate de procesos sencillos de llevar a cabo, no quita que haya que tener unas precauciones de seguridad adecuadas.

2.3.4 Conceptos de diseño de un reactor UV

Existe una gran variedad de sistemas UV por todo el mundo, la gran mayoría de ellos son de carácter experimental, como el que se usará en el presente trabajo. Se trata de sistemas de pequeño tamaño pensados para estudios cinéticos y de absorbancia de compuestos. No obstante, sí que existen, como ya se ha comentado, instalaciones y empresas que apostaron en su momento por esta técnica, los cuáles han desarrollado instalaciones de gran entidad con complejos reactores de UV. En este apartado vamos a introducir una serie de conceptos que se han de tener en cuenta a la hora de diseñar e implementar un POA con un tratamiento con UV.

El principal factor en el diseño de un reactor es no desperdiciar la capacidad de la radiación, es decir, asegurarse que exista una distribución uniforme de la tasa de fluencia de fotones y una alta eficiencia en la absorción de la radiación UV por parte de las aguas a tratar (por ejemplo, que no se desperdicie mucha radiación impactando contra las paredes del reactor) [6]. La efectividad de este tipo de sistemas depende de muchos factores y deben ser diseñados para un modo de funcionamiento concreto. Previo al diseño del reactor habría que hacer un estudio de las aguas a tratar.

Este estudio previo serviría para determinar cómo debe de incidir la radiación sobre las partículas, el tipo de luz, el caudal o la capacidad del sistema, entre otros factores. Una vez conocidos los aspectos teóricos se diseñaría un reactor que pudiese satisfacerlos adecuadamente. De todos modos, muchas empresas comercializan ya modelos genéricos de reactores, aunque como es obvio el rendimiento de estos sistemas será inferior a uno diseñado para un problema específico.

2.3.4.1 Tipos de reactores

Existen dos tipos de reactores claramente diferenciados. Por un lado, los reactores presurizados que son sistemas cerrados, en los cuales se introduce un determinado volumen de agua contaminada para ser tratada. Una vez finaliza el tratamiento el agua se extrae.

Por otro lado, los sin presurizar o de canal abierto., en los cuales existe un flujo continuo de agua residual. Este tipo de sistemas suele formar parte de un conjunto de tratamientos escalados que se aplican sobre el efluente.

Usualmente, para la descontaminación por un POA/UV se suelen utilizar los reactores del tipo presurizados [6], debido a que los tratamientos no son tan rápidos como para aplicarlos unos segundos mientras la masa de agua se desplaza, como ocurre en los sistemas de canal abierto.

En el desarrollo del reactor es muy importante determinar cómo va a ser la geometría del mismo. Para ello, hay que tener en cuenta varios aspectos importantes:

- Con respecto a la lámpara UV, a la geometría afectarán la potencia de la misma, la cantidad, configuración y orientación que tengan son factores tremendamente importantes.
- Así mismo es importante conocer la tasa de flujo y rangos de transmitancia de las aguas a tratar.

2.3.4.2 Lámpara de UV

Como es obvio, la elección de la lámpara es un parámetro crítico de diseño. Hay que determinar la posición relativa al flujo (perpendicular, paralela, o en ángulo), el número de lámparas y la distancia entre ellas [6].

Durante el diseño también se considera que tipo de lámpara escoge. Hay que decidir entre las monocromáticas (LP) o las policromáticas (MP). Dentro del espectro bajo los tipos LP o MP, existen multitud de tipos distintos como por ejemplo las lámparas de vapor de mercurio, o las pulsadas, o las de haz continuo, entre muchas otras. En el apartado 3.1.3, introduciremos la lámpara que se ha usado durante este trabajo.

2.3.4.3 Sensores

Las plantas actuales están dotadas de multitud de sensores que recogen información sobre el desarrollo del proceso. Esto es especialmente importante porque puede dar datos al operario que monitoriza y comprueba el correcto funcionamiento de sistema. Se pueden obtener muchos datos, destacando la absorbancia para comprobar que se reduce la concentración de contaminantes.

2.3.5 Fotólisis

La absorción de radiación por parte moléculas orgánicas de modo que estas adquieran un estado de excitación tal que pueda conllevar la disociación de estas moléculas en unidades más sencillas, este es el principio de la fotosíntesis. Aunque también es importante recalcarlo porque es la reacción con nosotros forzaremos a tomar parte durante los tratamientos con acción de la luz UV.

La luz UV es capaz de producir este resultado en muchos compuestos orgánicos, lo más usual cuando se busca depurar o tratar aguas residuales es utilizar luces que radien en el ámbito de los 254 nm de longitud de onda [13]. En nuestro caso será lo que hagamos, puesto que la lámpara UV usada para este trabajo cumple el punto anterior.

2.3.6 Tratamiento con radiación UV

Este tratamiento obtiene buenos resultados y tiene muchas ventajas, siendo la principal, la capacidad de, sin ningún tipo de químicos, descontaminar a una velocidad y coste relativamente bajos

en comparación a otros métodos tradicionales como la cloración. Además, al basarse en una reacción física no produce ningún subproducto, lo que si ocurre con otros tratamientos [16]. Uno de los factores que más ha impulsado el desarrollo de esta técnica es la preocupación acerca de los riesgos potenciales del uso del cloro, tanto para operarios como para el público en general.

Un factor a tener en cuenta es que los tratamientos por radiación UV a priori no se ven afectados por las condiciones del efluente, véase pH o temperatura. Este tratamiento además es germicida, es decir, capaz de eliminar y/o anular la reproducción de los microorganismos. A la hora de dimensionar un reactor UV es muy importante adecuar la dosis de radiación a emitir para evitar que el daño celular pueda ser reparado. La reparación del daño celular o fotoreactivación, es la posibilidad de que ciertos microorganismos se recompongan tras haber sido tratados con luz UV [17].

2.3.7 Oxidación Fotocatalítica

Este tipo de oxidación es uno de los POA más desarrollados, y sobre el que centraremos nuestro trabajo en conjunción con el uso de la radiación UV. Este proceso emplea materiales (catalizadores), los cuales sometidos a la acción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja pueden incrementar el rendimiento de una reacción química. De modo que, con el apoyo de la radiación UV y la acción química de los catalizadores se consiga la remoción de los contaminantes, los cuales en condiciones normales, o sometidos a otro proceso distinto no se verían afectados [13].

2.3.7.1 Proceso UV/H₂O₂

A principios del siglo XX se empezó a trabajar en la descomposición de H₂O₂ (agua oxigenada) en radicales de hidroxilo (HO•) por medios fotoquímicos. Durante estos primeros estudios se produce un rápido avance en el desarrollo de este tipo de tratamientos, destacando el proceso UV/ H₂O₂ (Ultravioleta + Agua oxigenada). Esto desemboca en la implantación en 1992 de la primera planta de tratamiento UV/ H₂O₂, surta en Gloucester, Canadá [6].

Mediante experimentación se descubrió que el mecanismo más efectivo para realizar la fotólisis del H₂O₂ era la ruptura del enlace O-O con la ayuda de radiación UV [13]. La absorción del H₂O₂ es máxima en longitudes de onda cercanas a 220 nm, que es la radiación emitida por lámparas de Xe/Hg (210-240 nm). No obstante, nuestra lámpara (UV-C) emite a 254 nm, pero es capaz de alcanzar un rendimiento cuántico cercano a la unidad, $\phi_{HO\cdot} = 0.98$ a 254 nm [17], y produce, en la reacción más común (no es la única), dos radicales hidroxilo por cada molécula de H₂O₂ [6]:

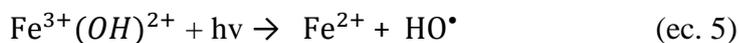


Este método requiere que la cantidad de peróxido se ajuste a una cantidad adecuada, un exceso del mismo podría producir reacciones que produzcan gran cantidad de radicales de hidroxilo (HO•), que pueden llegar a retardar o incluso inhibir la degradación.

2.3.7.2 Proceso UV/H₂O₂/Fe²⁺

Este proceso, también denominado Fotocatálisis con reactivo Fenton al ser descrito por primera vez por Fenton (1894) [18], implica la adición de soluciones acuosas de iones de Fe²⁺ unido a peróxido de hidrógeno (H₂O₂) para producir un oxidante no selectivo y altamente reactivo [6]. El proceso original no contemplaba la aplicación de fuentes externas de energía no químicas. No obstante, se empezó a investigar el rendimiento del proceso con la conjunción de determinadas radiaciones, una de ellas era la electromagnética, concretamente la radiación UV.

Un punto positivo de este proceso es que puede usar tanto Fe^{2+} o Fe^{3+} como catalizadores. El uso es arbitrario, el punto importante es que Fe^{3+} se forma también a través del proceso $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$. Ambos compuestos consiguen asegurar la formación de HO^\bullet que, como ya se ha visto, actuarán de oxidantes. A continuación se describen las ecuaciones más características de este proceso [6]:



Estas reacciones consiguen un rendimiento cuántico de, $\phi_{\text{HO}^\bullet} = 0.017$ a 360 nm. La aplicación de luz UV permite reducir las concentraciones de hierro en el proceso. En radiaciones con una longitud de onda menor que 360 nm, se puede aprovechar la producción de radicales de hidroxilo por fotólisis del peróxido de hidrógeno [17]. Este método tiene como principal desventaja que requiere una adición constante de H_2O_2 y que se mantenga un pH ácido.

2.3.7.3 Fotocatálisis heterogénea

Como ya se ha comentado, la fotocatálisis implica la conjunción de una técnica fotoquímica con un elemento catalizador de la reacción. Se requiere un ajuste fino en el uso de ambos elementos para producir la aceleración deseada de la reacción. La fotocatálisis heterogénea es aquella donde nuestro catalizador es un semiconductor, ya sea en forma gaseosa o acuosa [13]. Existen numerosos catalizadores que se emplean en esta técnica siendo los más frecuentes: Al_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3 , TiO_2 . Para el presente trabajo solo se pudo conseguir TiO_2 , y no se pudo realizar un estudio completo del proceso, por causas que se explicarán en el apartado 3.3.4. Este compuesto, es del que se dice que obtiene un mejor rendimiento y es más ampliamente usado [6].

2.4 Ensayos previos de descontaminación con radiación UV

Durante el curso pasado, se llevó a cabo un trabajo sobre la aplicación del tratamiento con radiación UV [8]. En este trabajo se experimentó con numerosos compuestos, repartidos en dos grandes grupos; pesticidas y colorantes, con el objeto de medir la capacidad de la radiación sobre el tratamiento de aguas contaminadas por estas sustancias.

Los ensayos se desarrollaban en intervalos de tiempo diferentes en función de su reacción a la acción oxidante de la radiación. Las mayores reducciones de absorbancia se producen al principio del tratamiento, donde se observan curvas con pendientes muy pronunciadas. A medida que avanza el tiempo de tratamiento esta curva se va estabilizando hasta tornar constante, a veces se consigue reducir mucho o incluso erradicar la concentración inicial, mientras que con otros compuestos el tratamiento no es tan efectivo.

2.4.1 Resultados

Por un lado, el tratamiento aplicado con pesticidas fue bastante efectivo consiguiendo buenas reducciones de la absorbancia, es decir, de la concentración del contaminante se redujo bastante. Los experimentos se desarrollaron en períodos prolongados de tiempo, de modo que se puede observar como la degradación.

Por otro lado, aplicando únicamente radiación UV a colorantes se puede conseguir una decoloración completa de los mismos. Es importante indicar que la decoloración en ambos compuestos

estudiados el año pasado (Índigo Carmín y Verde de Malaquita) se consiguió tras casi 16 horas de tratamiento continuado [8].

2.4.2 Demanda Química de Oxígeno

La DQO es un tipo de estudio realizado en los laboratorios que cuantifica la cantidad de oxígeno, medida en mg/l, necesaria para oxidar las sustancias reductoras presentes en el agua. A partir de este dato somos capaces de estimar la cantidad de materia orgánica presente en el agua. Hay que diferenciarla de la demanda biológica de oxígeno, o DBO, la cual mide, en mg/l también, el oxígeno necesario para descomponer la materia orgánica por acción de los microorganismos aerobios. Ambas mediciones se emplean para observar el daño que pueden producir las sustancias orgánicas contenidas en las aguas residuales.

La demanda de oxígeno en aguas residuales es básicamente la cantidad de oxígeno que consumen las sustancias contaminantes durante su oxidación en el agua. Como ya se indicó anteriormente, este efecto es extremadamente perjudicial, puesto que el gasto de oxígeno que supone afecta en gran medida a la flora y fauna existente en el agua. Por todo lo anterior, es un parámetro que necesariamente debe ser estudiado, tenido en cuenta y, en la medida de lo posible, reducido

En teoría, la acción de la radiación UV sobre microorganismos y residuos orgánicos es altamente efectiva. Sin embargo, estudios previos han observado que sobre determinados compuestos no es todo lo exitosa que se suponía. A continuación se expone los resultados del tratamiento sobre pesticidas y colorantes tras los ensayos realizados en el laboratorio el año pasado [8]:

SUSTANCIA	Eliminación de DQO (%)
Verde de Malaquita	0%
Índigo Carmín	0%
Tiametoxam	58.5%
Piriproxifen	16.4%
Difenoconazol	30.2%
Fosmet	19.2%

Figura 2-2: Análisis DQO (Rebollo, 2019).

Como se puede observar, en los pesticidas se reduce la DQO, en algunos hasta porcentajes que superan la mitad. En cambio, no ocurre así con los colorantes tratados, los cuales no ven reducida la demanda de oxígeno, y aunque fueron decolorados seguían siendo altamente nocivos para los efluentes.

3 DESARROLLO DEL TFG

3.1 Experimentación y equipos

3.1.1 Experimentación

Durante el desarrollo del presente trabajo se han llevado a cabo una serie de ensayos para estudiar cómo reacciona el colorante Índigo a la radiación UV sumada a la reacción de diferentes compuestos, de los cuales se estudiará su eficacia como catalizadores. Algunos de estos procesos, se encuentran ampliamente estudiados, e incluso pueden encontrarse funcionando en determinadas instalaciones de tratamiento de aguas residuales, aun así se pretende enfocar hacia el tratamiento de aguas coloreadas o residuales de la actividad industrial textil. Para ello, se han propuesto y estudiado diversas sustancias que podrían favorecer una decoloración y una reducción de la DQO en el tratamiento con radiación UV del colorante índigo carmín.

La experimentación consistirá en realizar tratamientos, con las condiciones más parejas posibles, para estudiar la curva de velocidad de reducción de la absorbancia, lo que nos indicará una reducción en la concentración del contaminante. Estos experimentos se dilatarán en el tiempo 2 horas, puesto que durante los primeros momentos del tratamiento de oxidación avanzada con radiación UV es cuando se obtienen las mayores degradaciones, para luego adquirir una tendencia mucho menos agresiva y acabar siendo constante [6], a no ser que se haya desechado por completo el contaminante.

3.1.2 Metodología

Para la realización del trabajo se ha intentado mantener la comunalidad en los ensayos, es decir, realizar todos los ensayos con las mismas concentraciones en las disoluciones y buscando las mismas condiciones, con objeto de obtener los datos más objetivos posibles. Hay que decir que no se ha podido cumplir con todos los procesos debido a problemas de fuerza mayor, que se introducirán en dichos casos.

Como ya se ha indicado los ensayos durarán dos horas, los aspectos particulares así como los datos de concentraciones se introducirán en el apartado 3.3 de procesos. En primer lugar y una vez preparada la disolución con el contaminante y el catalizador, se toma de esta una muestra y se mide su absorbancia en el espectrómetro, de ahí obtenemos el dato de absorbancia sobre el cual estudiaremos la reducción de esta.

A partir del tratamiento con sales, véase el apartado 3.3.1, y debido a que los resultados no fueron los esperados, se empezó a medir el pH de las disoluciones cada vez que se tomaban medidas de la absorbancia. Esto se hizo con objeto de tener la máxima información posible de cara a entender el proceso y, si se diese el caso, poder explicar a que pueden ser debidas ciertas irregularidades durante el tratamiento.

Una vez se tomaron los datos iniciales de absorbancia y pH, se comienza el tratamiento, para ello se introduce la disolución en la campana de UV y con un agitador se remueve ligeramente para evitar que posibles partículas en suspensión impidan que la radiación impacte sobre todas las moléculas de la disolución. Este aspecto es muy importante, porque en estos sistemas fotoquímicos es crítico obtener cierta fluidez y asegurarse el aprovechamiento de toda la radiación UV [6]. Durante estas dos (2) horas se toman muestras de pH y absorbancia cada quince (15) minutos, es decir, 8 muestras, con las que podemos obtener una buena idea de la tasa de descontaminación que es capaz de alcanzar cada proceso.

Al finalizar los ensayos se planteó la posibilidad de realizar análisis de DQO a los ensayos. No obstante, debido problemas de tiempo y material, se tuvo que reducir el cupo a unos pocos ensayos. Por ello, se decidió analizar aquellos que hubiesen obtenido mejores resultados en el tratamiento. Estos resultados se presentan y discuten en el apartado 4.9.

A continuación, y a modo de resumen, se introduce un simple esquema para facilitar la comprensión del proceso llevado a cabo:

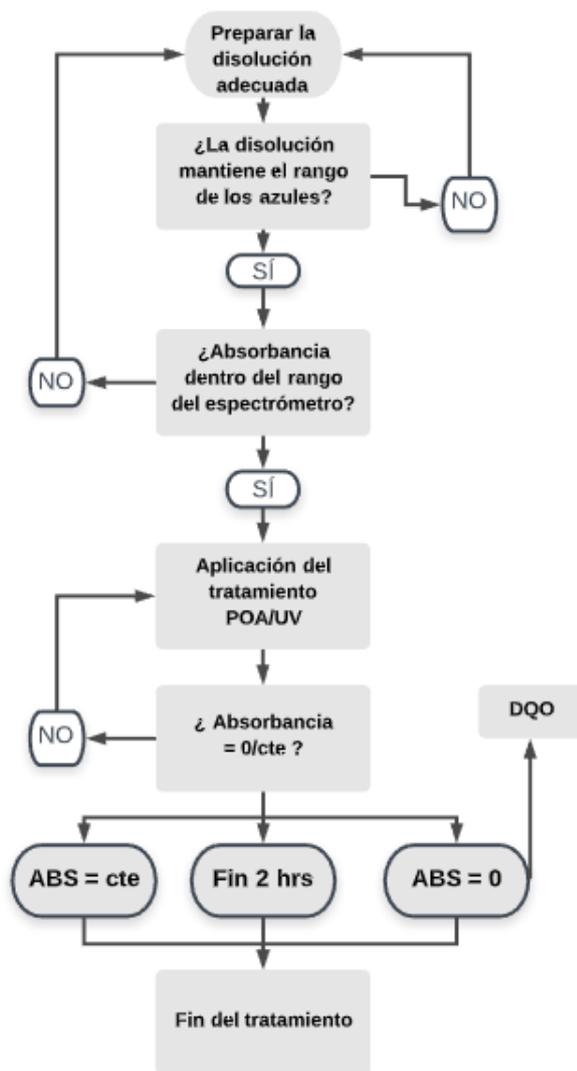


Figura 3-1: Diagrama resumen metodología.

3.1.3 Campana UV

El reactor que se usó durante el trabajo es un concepto básico destinado al estudio de pequeñas disoluciones. No obstante, los resultados que obtenemos nos orientan y permiten extrapolar el funcionamiento del proceso.

Como se describió en el apartado 2.3.4, estos sistemas son muy complejos y se diseñan pensando en maximizar la eficiencia del tratamiento. Nuestro caso, aun siendo eficaz como comprobaremos a posteriori, es un reactor muy básico. A continuación se observa una serie de imágenes del mismo:



Figura 3-2: Campana de UV.

En la imagen superior se puede observar el exterior del mismo, mientras que la inferior aparece el interior de la campana, que consta de dos elementos principales: el agitador magnético, para conseguir una cierta corriente en el fluido a tratar, y encima de este observamos la luz UV.



Figura 3-3: Luz UV-C encendida.

La luz UV es el elemento principal del sistema, esta fuente de radiación será la que producirá las reacciones químicas que buscamos. En nuestro caso, se trata de una luz del tipo UV-C monocromática, esta clasificación contiene las luces que emiten en el rango va desde los 100 a los 280 nm de longitud de onda [18]. Además, se trata de una luz germicida al emitir en 254 nm la cual es capaz de eliminar microorganismos patógenos. La luz se encuentra a unos 6 cm de altura sobre la disolución. En la siguiente tabla se indican sus principales características:

Potencia	7 W
Longitud de onda	254 nm
Longitud	28 cm
Diámetro	2 cm

Tabla 3-1 Características de la luz UV-C

Durante el tratamiento es primordial no interrumpir la radiación de la luz sobre la disolución. Por ello, a la hora de tomar muestras hay que ser cuidadoso. Para facilitar este proceso, y con objeto de no tener que abrir la puerta de la campana y apagar la luz, la campana posee un orificio superior por donde introducir una pipeta y extraer muestras.



Figura 3-4: Orificio para la toma de muestras

3.1.4 Espectrómetro

Este es el aparato que usaremos para medir la absorbancia de las disoluciones a tratar. Esto nos permitirá monitorizar la descontaminación de las disoluciones preparadas. En concreto se trata del modelo SPEKOL® 1500, de la empresa Analytik Jena AG.

Se trata de un espectrómetro del rango ultravioleta-visual, lo que nos proporciona la capacidad de estudiar las longitudes de onda comprendidas entre 190 a 1100 nm [19]. Es de haz único, de manera que solo podremos tomar una medida al momento. No obstante, en el receptáculo donde se introducen las cubetas hay espacio para cuatro de ellas, por lo que podemos ir midiéndolas de modo indistinto con bastante rapidez.

Para tomar medidas disponemos de cubetas de vidrio, que se identifican con la letra ‘G’, y cubetas de cuarzo, que se identifican con la letra ‘Q’, el uso de una u otra dependerá de la longitud de onda que vayamos a usar para medir la absorbancia. En nuestro caso, durante estos experimentos hemos usado las de cuarzo puesto que este material es el más indicado debido a los valores de transmitancia que presenta en el rango de longitudes de onda en el que se observan los tonos de color azules, representativos del índigo carmín.

El uso de las cubetas debe de ser cuidadoso, tienen que estar perfectamente limpias y sin impurezas, como pueden ser ralladuras. Esto podría provocar errores en la medida. Además, cuando se introduce la muestra en la cubeta hay que ser cuidadoso de que no queden burbujas en el líquido, puesto que pueden variar en gran medida el valor de la absorbancia medido si el haz incidiese con alguna de estas burbujas.

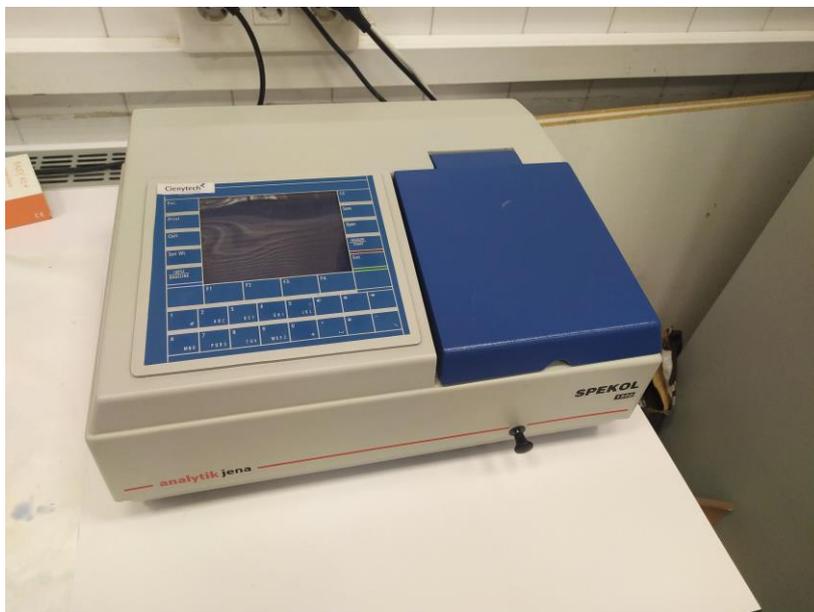


Figura 3-5: Espectrómetro del laboratorio de química.

El espectrómetro permite realizar rectas de calibrado de compuestos, con las cuáles podemos estudiar el comportamiento de la incidencia de determinadas longitudes de onda sobre ciertos compuestos. Una de las conclusiones que nos indican estos estudios es la longitud de onda óptima para medir ciertas sustancias, en este trabajo se aplicó el estudio al Índigo Carmín, obteniendo que la longitud de onda adecuada para los estudios se encontraba en torno al rango de los azules, concretamente en 611 nm.

El Anexo I: Orden de trabajo espectrómetro UV-Vis, trata del espectrómetro en cuestión, en él se profundiza en las capacidades del mismo. Además, se presentan una serie de observaciones sobre el uso y funcionamiento del mismo.

3.1.5 Potenciómetro

Como se expuso en el apartado 3.1.2, se comenzó a medir el pH de las muestras durante el tratamiento. Así si ocurriese un cambio significativamente extraño en la absorbancia, tener la máxima información posible acerca de las condiciones en las que ocurrió esa variación para poder explicarlo.

El pH-metro usado es el SevenGo Duo pro™, de la empresa Mettler Toledo®. Se trata de un medidor portátil de doble canal. Gracias a él se pueden obtener medidas del pH muy precisas.



Figura 3-6: pH-metro 'Toledo' usado durante la experimentación.

Lo primero que se hizo con él fue calibrarlo. Para ello, se tomaron dos muestras patrón de pH 4 y pH 7. Durante la experimentación se tuvo que calibrar varias veces debido al uso continuado y con sustancias variadas.

3.1.6 Colorante

Como se ha venido indicando previamente el colorante sobre el que realizaremos el estudio es el Índigo Carmín. Su fórmula química es $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$ y su masa molar es 466.301 g/mol.

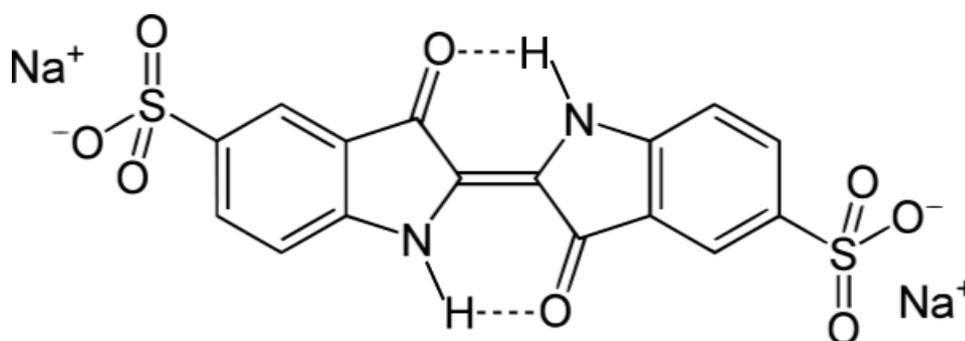


Figura 3-7: Estructura química del Índigo Carmín.

Este colorante es uno de los más peligrosos que se pueden encontrar en las aguas residuales textiles debido a la alta coloración que aporta a las aguas. Además como se comentó anteriormente su uso está extremadamente extendido a lo largo del mundo, por lo que enfocar el trabajo sobre este compuesto es de mucha utilidad.

Se ha especulado mucho acerca de otros efectos que pueda tener el Índigo, sobre todo en relación con el ser humano. A priori, no tiene efectos especialmente nocivos más allá de la irritación de piel o intestinal si se llegase a ingerir.

3.2 Aditivos

3.2.1 Cloruro de sodio

Comúnmente conocido como sal común es un compuesto que podemos encontrar en nuestra vida cotidiana y que ha sido muy usado a lo largo de la historia en multitud de aplicaciones, algunas tan dispares como preservar y sazonar alimentos o hasta como antiséptico local. Se estudió el comportamiento de esta sal durante la experimentación debido a que se suele usar en industria textil para ayudar a los colorantes a adherirse a la ropa. Por lo que no sería extraño encontrar ambos compuestos en una misma disolución.

Fórmula química	NaCl
Masa molar	58.44 g/mol
Apariencia	Sólido blanco

Tabla 3-2: Características del cloruro sódico.

El principal problema de este compuesto, es que también es contaminante para ciertos ecosistemas. La sal se encuentra presente mares y océanos y la flora y fauna de estos ecosistemas tolera este compuesto. No ocurre así con los ecosistemas acuáticos de las aguas dulces o interiores, en los cuales puede llegar a ser muy nocivo. Por lo que es necesario restringir su uso a cantidades que sean tolerables.

3.2.2 Sulfato de sodio

Fue descubierto en 1625 por el químico Glaubert, quien la denominó sal milagrosa debido a que aparentaba tener importantes propiedades médicas. Este compuesto es muy usado hoy en día, una de sus principales aplicaciones es en la industria textil como un agente mordiente [20], o lo que es igual impregna de color, es decir, favorece la adhesión de los colores a los tejidos. El proceso de la coloración es un proceso crítico en la producción textil, por lo que el sulfato de sodio es usado muy frecuentemente. De modo que, estudiar su reacción con el índigo y la radiación UV era necesario durante el desarrollo de este trabajo.

Fórmula química	Na ₂ SO ₄
Masa molar	142.04 g/mol
Apariencia	Sólido blanco

Tabla 3-3: Características del sulfato de sodio.

En principio el sulfato de sodio no es considerado como un compuesto tóxico aunque, como prácticamente todos los compuestos, puede llegar a ser nocivo si no es usado con responsabilidad. Es capaz de producir irritaciones, tanto oculares como cutáneas. Además de que su ingestión en grandes concentraciones puede afectar al tracto digestivo, pudiendo causar afecciones intestinales.

3.2.3 Sulfato ferroso

El sulfato ferroso es otra sal muy común que se obtiene de la reacción entre el hidróxido de hierro y el ácido sulfúrico. Es un compuesto muy usado en la composición de tintes textiles, aunque también como mordiente de otros tintes. Tiene unas propiedades que consiguen buenas fijaciones de color en telas. Para la experimentación dispusimos de sulfato ferroso heptahidratado, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, que es la forma más común de encontrar el sulfato ferroso.

Fórmula química	FeSO_4
Masa molar	151.91 g/mol
Apariencia	Sólido cristalino verdoso

Tabla 3-4: Características del sulfato ferroso.

El hierro no es a priori tóxico para un ser humano, puesto que es el componente principal de la hemoglobina. De hecho, el déficit de hierro en la sangre es perjudicial al ser la causa más común de anemia. No obstante, encontrar hierro en estado libre si es capaz de producir toxicidad y alterar procesos celulares [21].

3.2.4 Peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno o como es más comúnmente conocido; agua oxigenada, es un fuerte oxidante muy estudiado como catalizador en numerosos POAs. Además es un reconocido compuesto germicida. Todas estas propiedades lo hacen idóneo para ser usado en tratamientos de aguas residuales y es por ello que se encuentra muy estudiada su aplicación en los mismos. En cuanto a la industria textil, es comúnmente usado en blanqueamientos de productos textiles.

Fórmula química	H_2O_2
Masa molar	34.01 g/mol
Apariencia	Líquido transparente ligeramente viscoso

Tabla 3-5: Características del peróxido de hidrógeno.

El peróxido de hidrógeno es un débil absorbente de la radiación ultravioleta, esto requiere que se use una proporción adecuada de este compuesto para alcanzar la generación de radicales HO^\bullet suficientes para producir una oxidación adecuada [6].

Es un compuesto peligroso, sobre todo en las concentraciones industriales o las que se usan en laboratorio de 30 volúmenes, como es nuestro caso. Por ello es necesario tener ciertas precauciones de seguridad al trabajar con él, usando guantes protectores y mascarilla para evitar inhalar los vapores que produce, los cuales en grandes cantidades pueden llegar a ser tóxicos.

3.2.5 Persulfato de sodio

Se trata de un ácido débil, una sustancia que puede llegar a ser muy peligrosa. El persulfato de sodio es un fuerte oxidante y un gran comburente, y por ello se usa en procesos de oxidación química y como iniciador en combustiones de compuestos inflamables. En la industria textil es poco usado, aunque tiene aplicaciones en el desgomado de algodón e incluso como oxidante de colorantes. Por esto último, se ha introducido esta sustancia al presente estudio.

Fórmula química	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$
Masa molar	194.14 g/mol
Apariencia	Cristales o polvo blanco

Tabla 3-6: Características del persulfato de sodio.

Por lo expuesto anteriormente, hay que tener mucha precaución en el uso de esta sustancia, no solo por los riesgos que corre un operario, sino también porque en concentraciones grandes se convierte en un agente contaminante y nocivo para un ecosistema. Por ello su uso como aditivo a un proceso de descontaminación deben ser muy estudiados los posibles efectos secundarios en un efluente.

3.2.6 Dióxido de Titanio

Como se comentó en el apartado 2.3.7.3, para la fotocatalisis heterogénea se usan multitud de compuestos conductores. El más usado probablemente sea el dióxido de titanio, debido a su gran estabilidad, su actividad fotocatalítica, su poca toxicidad y la facilidad de adquisición del mismo. El dióxido de titanio se usa para asegurar la intensidad de color, brillo o blancura en multitud de pinturas, cosméticos e incluso fibras textiles.

El dióxido de titanio tiene la propiedad de dispersar la luz, incluida la luz UV. Es muy usado en los procesos de oxidación catalítica y tiene excelentes propiedades descontaminando el aire.

Fórmula química	TiO_2
Masa molar	78.87 g/mol
Apariencia	Polvo blanco

Tabla 3-7: Características del dióxido de titanio.

3.3 Procesos

A continuación se van a introducir brevemente todos los detalles concernientes a cada proceso, concentraciones, precauciones específicas, etc. Será en el apartado 4 donde se introducirán y comentaran los resultados de cada experimento, así como una visión general de cada proceso.

Antes de desglosar los procesos es imprescindible indicar las concentraciones de las disoluciones sobre las que trabajamos. De modo que:

- De índigo Carmín, preparamos 2 litros de disolución con concentración 100 mg/l, de la que sacaremos muestras para realizar nuevas disoluciones.

- Del resto de compuestos se prepararán disoluciones con concentración saturada de 20 mM, y de ahí prepararemos disoluciones con una concentración menor.

3.3.1 Tratamiento UV sobre el Índigo Carmín

El primer producto que se sometió a la acción de la radiación UV será el propio contaminante que queremos estudiar, el índigo carmín. Aunque tenemos los datos del tratamiento del estudio realizado el año anterior [8], se ha optado por realizarlo de nuevo durante un período de dos horas (como será el modus operandi con todos los procesos) para tener datos propios con los que comparar el rendimiento de todos los procesos.

Primero se preparó una disolución de 200 ml que contenía 100 ml de índigo (100 mg/l) y 100 ml de agua destilada. Se agito ligeramente para que ligase bien. Quedando finalmente una disolución de 200 ml con una concentración de 50 mg/l.

Índigo Carmín: 100 ml $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$ (50 mg/L) + 100 ml H_2O . (ec. 6)

Una vez preparada la disolución se tomaron las medidas iniciales para, posteriormente introducir la mezcla en la campana UV y comenzar el tratamiento, cuyos resultados se expondrán y comentarán en el apartado 4.1.

3.3.2 Tratamiento UV con adicción de sales comunes

Una vez tratado el índigo, comenzó la experimentación en sí. Los primeros compuestos que estudiamos fueron dos sales que se pueden encontrar comúnmente en la industria textil y que ya se comentó anteriormente, estas son:

- Cloruro de sodio: en primer lugar se estudió una disolución con una concentración mínima, para ello se preparó una disolución con 100 ml de índigo (100 mg/l), 10 ml de cloruro de sodio (20 mM) y 90 ml de agua destilada. Resultando unas concentraciones finales tal que: 50 mg/l de índigo y 1 mM de cloruro de sodio. Posteriormente se saturó la disolución introduciendo 80 ml de cloruro (20mM) y reduciendo la cantidad de agua a 20 ml. Los resultados de este experimento se presentan en el apartado 4.2.
- Sulfato de sodio: Como en el caso anterior, primero se optó por realizar una disolución con una concentración mínima, para ello se preparó una disolución con 100 ml de índigo (100 mg/l), 10 ml de sulfato de sodio (20 mM) y 90 ml de agua destilada. Resultando unas concentraciones finales tal que: 50 mg/l de índigo y 1 mM de sulfato de sodio. Posteriormente se saturó la disolución introduciendo 80 ml de sulfato de sodio (20mM) y reduciendo la cantidad de agua a 20 ml. Los resultados de este experimento se presentan en el apartado 4.3.

De modo que quedarían los siguientes experimentos (las concentraciones indicadas entre paréntesis son las finales):

NaCl 'A': 100 ml $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$ (50 mg/L) + 10 ml NaCl (1 mM) + 90 ml H_2O . (ec. 7)

NaCl 'B': 100 ml $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$ (50 mg/L) + 80 ml NaCl (8 mM) + 20 ml H_2O . (ec. 8)

Na₂SO₄ 'A': 100 ml C₁₆H₈N₂Na₂O₈S₂ (50 mg/L) + 10 ml Na₂SO₄ (1 mM) + 90 ml H₂O. (ec. 9)

Na₂SO₄ 'B': 100 ml C₁₆H₈N₂Na₂O₈S₂ (50 mg/L) + 80 ml Na₂SO₄ (8 mM) + 20 ml H₂O. (ec. 10)

3.3.3 UV + FeSO₄

A continuación se probó con otra sal susceptible de encontrarse en aguas residuales textiles. El sulfato ferroso, que puede actuar como catalizador en la degradación fotoquímica.

Para realizar el experimento, y siguiendo con las pautas generales que se habían establecido para toda la fase experimental, se preparó una disolución de sulfato ferroso (20mM) de donde se sacaría la sal para el tratamiento.

Primero, se disolvieron 10 ml de sulfato ferroso (20mM) con 100 ml de índigo (100 mg/l) y 90 ml de agua destilada. Obteniendo una disolución de 200 ml con concentraciones de 50 mg/l de índigo y 1 mM de sulfato ferroso. Posteriormente se realizó el experimento 'B', pero en este caso no se saturó debido a que demasiado sulfato ferroso cambiaría el color de la disolución. De modo que se prefirió optar por aumentar la concentración hasta 2mM para estudiar la reacción. Quedando una disolución tal que 100 ml de índigo (50 mg/l) con 20 ml de sulfato ferroso (2mM) y 80 ml de agua destilada.

FeSO₄ 'A': 100 ml C₁₆H₈N₂Na₂O₈S₂ (50 mg/L) + 10 ml FeSO₄ (1 mM) + 90 ml H₂O. (ec. 11)

FeSO₄ 'B': 100 ml C₁₆H₈N₂Na₂O₈S₂ (50 mg/L) + 20 ml FeSO₄ (2 mM) + 80 ml H₂O. (ec. 12)

3.3.4 Fotocatálisis heterogénea con TiO₂

Tras la experimentación con sales se estudió el proceso con el dióxido de titanio, que como sabemos es un reconocido catalizador en oxidaciones fotoquímicas. Para ello se preparó una disolución 20 mM del compuesto, donde se observó el primer problema con el mismo. El dióxido de titanio es un polvo blanco muy concentrado, al disolverlo obteníamos una disolución con un color blanco muy potente y mucho soluto. Al mezclarlo con el índigo y preparar la disolución de concentraciones habituales (100+10+90) se vio que blanqueaba mucho el color azul del índigo y no se podía medir la absorbancia al salir del rango del espectrómetro. Por ello, se redujo a la mitad la concentración de primera disolución preparada, quedando las siguientes concentraciones:

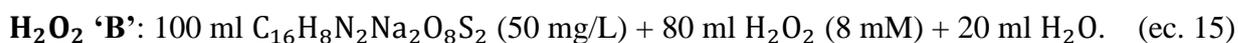
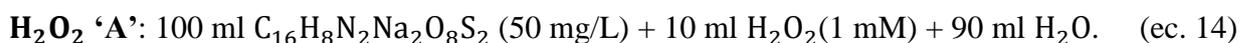
TiO₂: 50 ml C₁₆H₈N₂Na₂O₈S₂ (25 mg/L) + 5 ml TiO₂ (0.5 mM) + 145 ml H₂O. (ec. 13)

Únicamente se realizó una experimentación con dióxido de titanio debido a que se probó con muchas combinaciones en las concentraciones pero siempre había problemas de medidas con el espectrómetro. De modo que, se estudió con una concentración de 0.5 mM que es casi la máxima que se pudo medir con exactitud. Los resultados de este experimento se expondrán en el apartado 4.5.

3.3.5 UV + H₂O₂

Aquí los ensayos se centraron en el uso de agentes químicos oxidantes para la eliminación del índigo. El primero que se estudió fue el peróxido de hidrógeno. Como ya se ha indicado previamente, lo que buscamos con la exposición del peróxido de hidrogeno a la radiación ultravioleta es su descomposición en radicales HO[•]. Para realizar la experimentación se preparó como de costumbre una disolución de concentración 20 mM para proceder después a realizar una disolución con una concentración mínima y otra saturada.

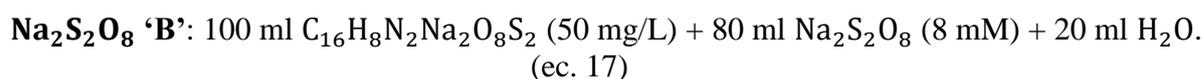
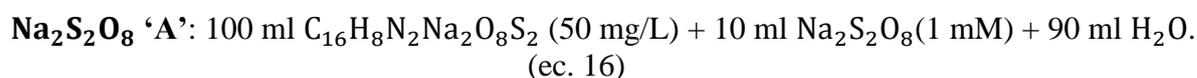
Estas disoluciones se sometieron a una medición previa en el espectrómetro descartando que la medida se fuese de rango como en el caso del dióxido de titanio. Una vez descartado, se procedió a realizar el experimento, con las siguientes disoluciones:



Por otro lado, al ser el peróxido de hidrógeno un fuerte oxidante natural existía la duda de que los resultados observados no fuesen del todo propiciados por la radiación UV. De modo que, se estudió la disolución 'B' (ec. 11) sin aplicación de luz UV y completamente aislada de cualquier tipo de luz. Los resultados de esta última experimentación así como la de los experimentos 'A' y 'B' se presentan en el apartado 4.6.

3.3.6 UV + Na₂S₂O₈

A continuación se aplicó otro oxidante muy activo, el peroxodisulfato de sodio. No obstante, este compuesto no tiene reacción con el agua. En consecuencia, se sabe que se debe activar este compuesto para que reaccione, esta activación puede realizarse por un fuerte aumento de la temperatura, por un cambio de pH a pH alcalino o por una activación con luz UV, en este caso nos centramos en la última. Siguiendo el método de trabajo expuesto, se preparó la disolución acostumbrada, con concentración de 20 mM, para luego diluir a las concentraciones normales de trabajo. Una vez se comprobó con el espectrómetro que los valores de absorbancia no eran anormales, se comenzó el tratamiento con las siguientes disoluciones:



Como se ha comentado, esta sustancia no reacciona con el agua si no es por medio de una activación forzada, lo que evitó tener que realizar una tercera experimentación sin luz UV, como si ocurría con el peróxido de hidrógeno. Los resultados de los ensayos con este compuesto se pueden observar en el apartado 4.7.

3.3.7 Foto-Fenton

Por último, se realizaron ensayos usando el reactivo Fenton, introducido en el apartado 2.3.7.2. En teoría, este proceso debería ser extremadamente activo ya que los propios iones de hierro [Fe (II)] descomponen el peróxido de hidrógeno en radicales de hidroxilo (HO•) sin ayuda de ningún tipo de activación, de modo que unidos a la radiación UV debería ser un método muy eficaz. Sin embargo, y como se expondrá en el apartado 4.8, este proceso no ha podido ser estudiado en profundidad.

Para llevar a cabo el experimento se realizaron dos disoluciones a partir de los remanentes de peróxido de hidrógeno y sulfato de hierro que existían en el laboratorio, ambos con concentraciones iniciales de 20 mM. Aplicando el tratamiento sobre las siguientes reacciones:

Fenton 'A': 100 ml $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$ (50 mg/L) + 10 ml H_2O_2 (1 mM) + 10 $FeSO_4$ (1 mM)
+ 80 ml H_2O . (ec. 18)

Fenton 'B': 100 ml $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$ (50 mg/L) + 10 ml H_2O_2 (1 mM) + 1 $FeSO_4$ (0.1 mM)
+ 89 ml H_2O . (ec. 19)

Se observa que la reacción 'B' tiene una concentración menor que la 'A', lo que rompe el esquema actual de como se ha procedido para la realización de este trabajo. El motivo de esto, así como el resultado, bastante peculiar, de este proceso se comentará en el apartado 4.8.

4 RESULTADOS

4.1 Tratamiento al Índigo carmín.

Como ya se introdujo, primero se realizó un ensayo de degradación fotoquímica sobre una disolución del índigo carmín. Aunque se disponía de datos concluyentes de experimentaciones previas, los cuales indicaban una degradación parcial en dos horas de aproximadamente el 40%, con una concentración la mitad que la usada en el presente trabajo, y una degradación total en casi dieciséis horas [8]. Se optó por realizar una experimentación propia con el fin de extremar el rigor en toda la experimentación.

A continuación se muestra una tabla resumen de los datos obtenidos durante el ensayo, por norma general en estas tablas resumen solo se muestran los datos obtenidos en períodos de quince minutos.

Tiempo exposición (min)	Absorbancia (50 mg/l)	Porcentaje concentración
0	2.440	100
15	2.389	97.9
30	2.299	94.2
45	2.192	89.8
60	2.116	86.4
75	2.025	83
90	1.988	81.5
105	1.891	77.5
120	1.828	74.9

Tabla 4-1: Datos del tratamiento UV sobre el índigo carmín.

A partir de estos datos se construye la gráfica que se muestra a continuación, para mostrar de una forma más visual el rendimiento y las particularidades del proceso.

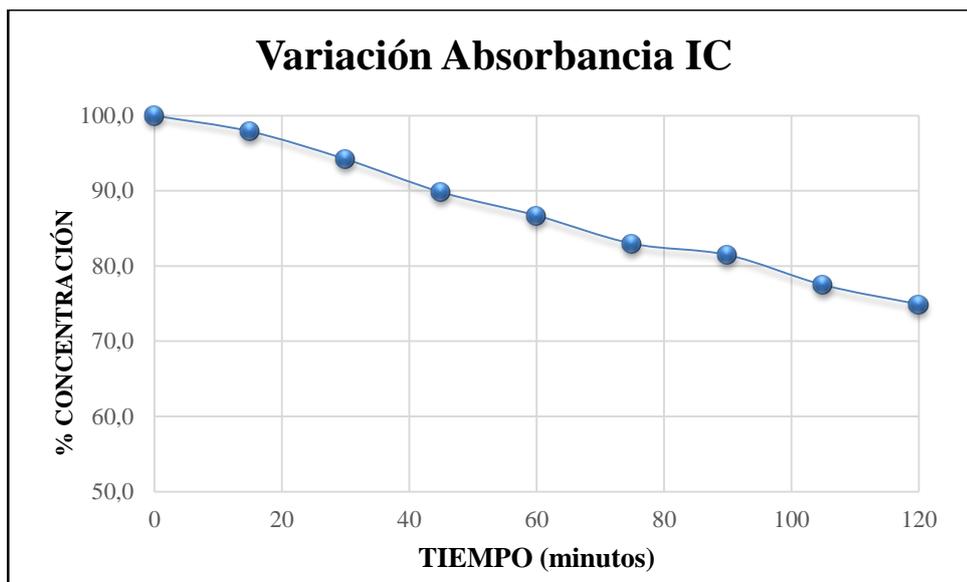


Figura 4-1: Tratamiento UV sobre el índigo carmín.

Los límites horizontales de la gráfica se han ajustado para facilitar la comprensión de la misma, de ahí el motivo de que el eje 'y' tenga un rango de 50-100.

En el ensayo se puede observar que este tratamiento es capaz de degradar el índigo, con una concentración inicial de 50 mg/l, en torno a un 25% en las dos primeras horas de tratamiento. Se trata de una descontaminación positiva, aunque insuficiente teniendo en cuenta que se trataba de una disolución muy pequeña, por lo que no sería eficiente en procesos de descontaminación de aguas en cantidades industriales. Por ello en los apartados siguientes se van a ensayar determinados compuestos para intentar mejorar este proceso.

4.2 UV + NaCl

El primer compuesto con el que se mezcló el índigo fue la sal común, es particularmente interesante añadirlo, porque aunque no tenga propiedades oxidantes si se trata de una sustancia muy presente en los procesos textiles. Como se explicó en el apartado 3.3.2, el ensayo consistirá en realizar dos tratamientos a disoluciones distintas, los cuales se compararán con el tratamiento realizado sobre el índigo (Figura 4-4: Comparativa del tratamiento sobre índigo y el cloruro de sodio.). A continuación se presentan los resultados del primero de ellos:

Tiempo exposición (min)	Absorbancia (1 mM)	Porcentaje concentración
0	1.964	100
15	1.994	101.5
30	2.020	102.9
45	1.978	100.7
60	1.955	99.5
75	1.898	96.6
90	1.877	95.6
105	1.835	93.4
120	1.802	91.8

Tabla 4-2: Datos experimento 'A' con NaCl.

A priori se puede observar que los datos que se obtienen son un tanto extraños, produciéndose durante los primeros 45 minutos variaciones en la absorbancia anómalas, en este caso se observa como el valor medido aumenta, lo cual es imposible teniendo en cuenta que se trata de un método de descontaminación de probada efectividad. En la Figura 4-2, se presentan los resultados en una gráfica para facilitar la comprensión.

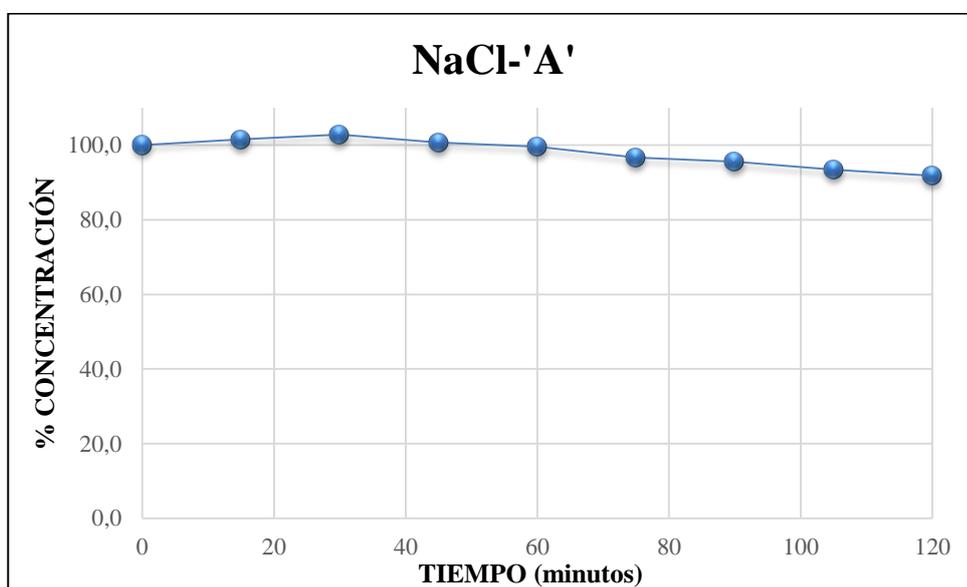


Figura 4-2: Experimento NaCl 'A'.

A la vista de los resultados que se obtuvieron en el ensayo 'A' se decidió continuar con el ensayo 'B', en el cual se trató una disolución saturada de cloruro de sodio. En la Tabla 4-3, se presentan las mediciones obtenidas durante el ensayo y en la Figura 4-3, una gráfica que ilustra todo el proceso.

Tiempo exposición (min)	Absorbancia (8 mM)	Porcentaje concentración
0	1.850	100
15	1.890	102.2
30	1.950	105.4
45	1.968	106.4
60	1.875	101.4
75	1.864	100.8
90	1.802	97.4
105	1.737	93.9
120	1.731	93.6

Tabla 4-3: Datos experimento 'B' con NaCl.

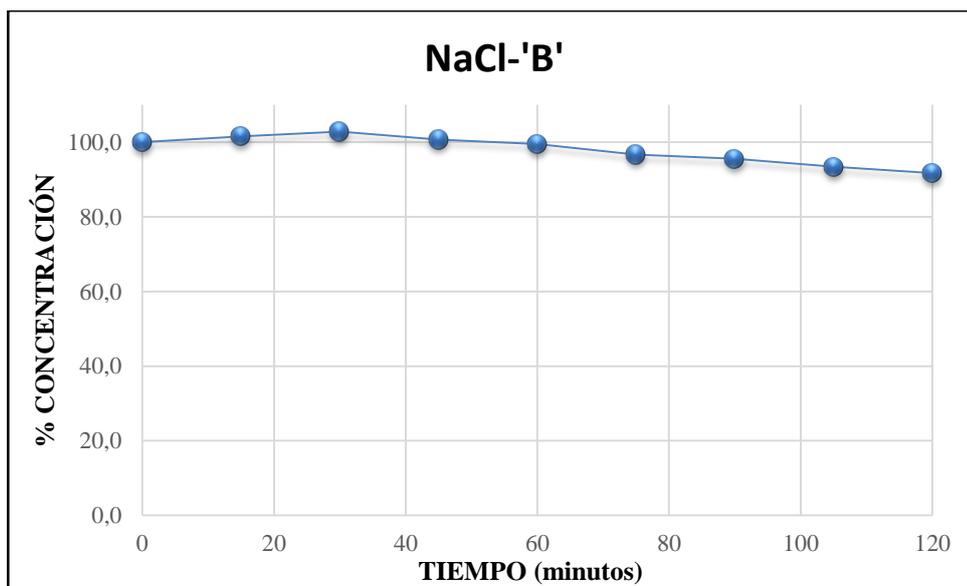


Figura 4-3: Experimento NaCl 'B'.

Como observamos tanto por los datos como en su representación gráfica, se repite el comportamiento errático durante el segundo ensayo, lo cual no deja de ser curioso a la hora de intentar dirimir el motivo de esta tendencia.

Para resumir todo el estudio realizado al tratamiento de índigo con cloruro de sodio, se compilan los tres ensayos en una gráfica de forma que se pueda observar las diferencias entre los mismos.

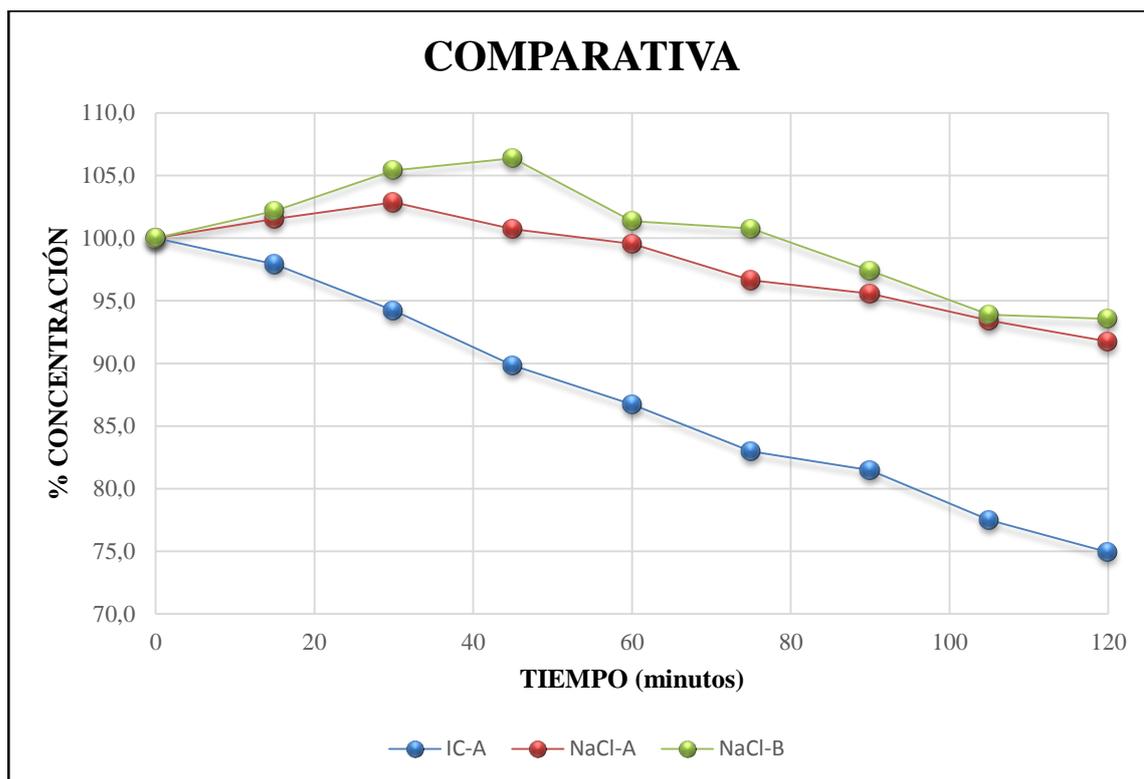


Figura 4-4: Comparativa del tratamiento sobre índigo y el cloruro de sodio.

A simple vista se observa como el índigo en ausencia del cloruro de sodio tiene un rendimiento bastante mayor. Del mismo modo, podemos apreciar el comportamiento ciertamente errático del tratamiento sobre la sal, “aumentando” la concentración por encima del valor inicial. Esto en la práctica no es posible, por lo que lo más probable es que algún cristal de soluto no hubiese disuelto correctamente y obstaculizase el paso del haz de luz del espectrómetro, produciéndose una medida errónea. Durante el tratamiento y al estar removido constantemente, acabó por diluir y se observa como a la hora de haber comenzado el proceso empieza a tener efectos descontaminantes. Sin embargo, la velocidad de descontaminación es muy pobre obteniendo una degradación del 8,2 % en el ensayo ‘A’ y del 6,4 % en el ‘B’. También hay que indicar que una concentración mayor de soluto empeora el resultado del experimento, lo que refuerza la idea de los cristales sin disolver.

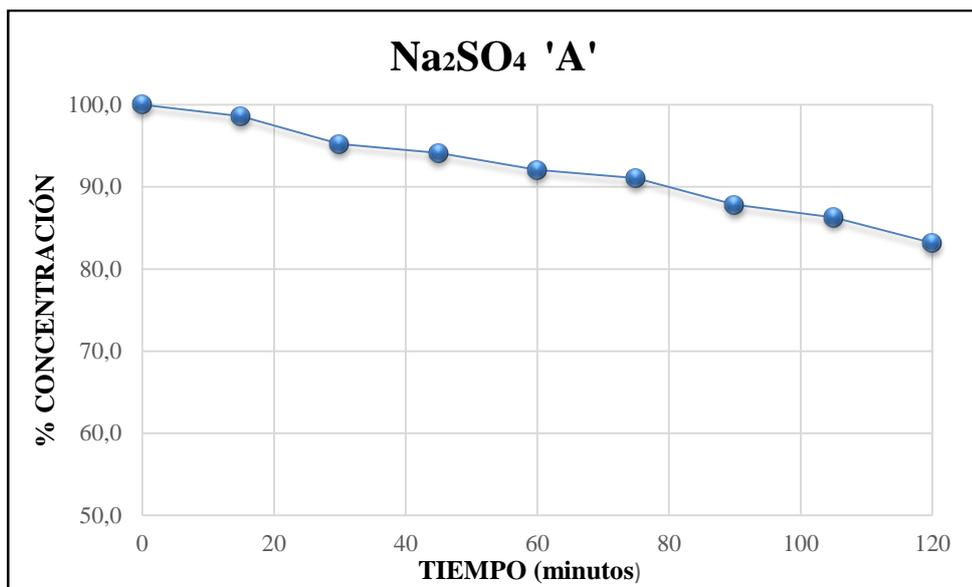
Por esto último se puede concluir que el cloruro de sodio no solo no actúa como catalizador del tratamiento fotoquímico, si no que dificulta la acción de la radiación UV.

4.3 UV + Na₂SO₄

Los ensayos con sulfato de sodio se realizaron en paralelo a los de cloruro de sodio y como los primeros, este compuesto no solo no supuso una mejora del tratamiento, sino que lo llevo a ralentizar. No obstante, a diferencia del cloruro sódico con este compuesto si se obtiene una degradación paulatina y sin picos extraños.

Para realizar los ensayos se prepararon dos disoluciones, recogidas en el apartado 3.3.2, y nombradas como ‘A’, con una concentración de 1 mM, y ‘B’, con una concentración de 8 mM. Debajo se introducen los datos del experimento ‘A’.

Tiempo exposición (min)	Absorbancia (1 mM)	Porcentaje concentración
0	1.955	100.0
15	1.928	98.6
30	1.862	95.2
45	1.840	94.1
60	1.800	92.1
75	1.780	91
90	1.717	87.8
105	1.687	86.3
120	1.626	83.2

Tabla 4-4: Datos experimento 'A' con Na_2SO_4 .Figura 4-5: Gráfica del experimento Na_2SO_4 'A'.

A continuación y en vista de los resultados mediocres obtenidos, se realizó el ensayo con la disolución saturada, cuyos resultados se exponen abajo.

Tiempo exposición (min)	Absorbancia (8 mM)	Porcentaje de reducción
0	1.972	100
15	1.936	98.2
30	1.886	95.6
45	1.860	94.3
60	1.809	91.7
75	1.797	91.1
90	1.752	88.8
105	1.709	86.7
120	1.671	84.7

Tabla 4-5: Datos experimento 'B' con Na_2SO_4 .

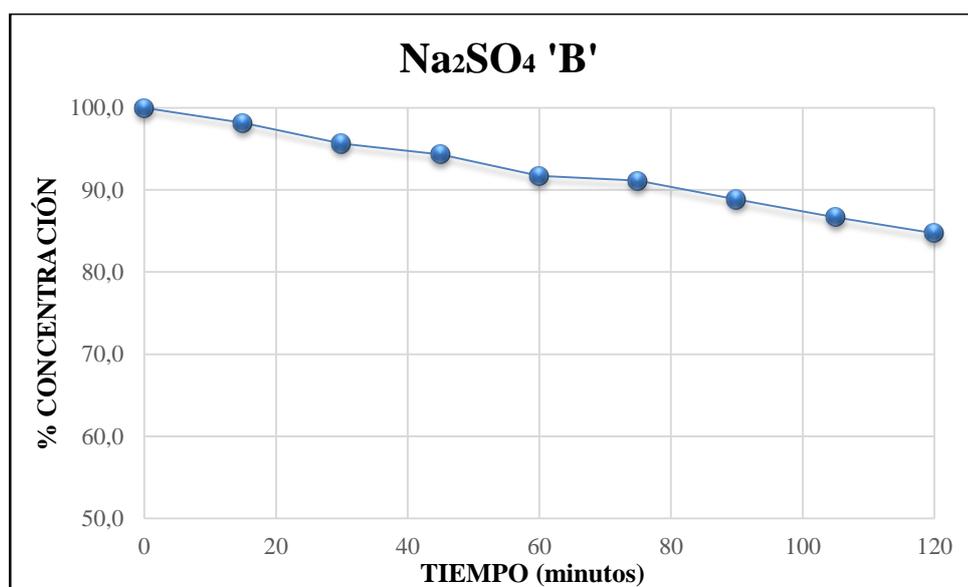


Figura 4-6: Gráfica del experimento Na_2SO_4 'B'.

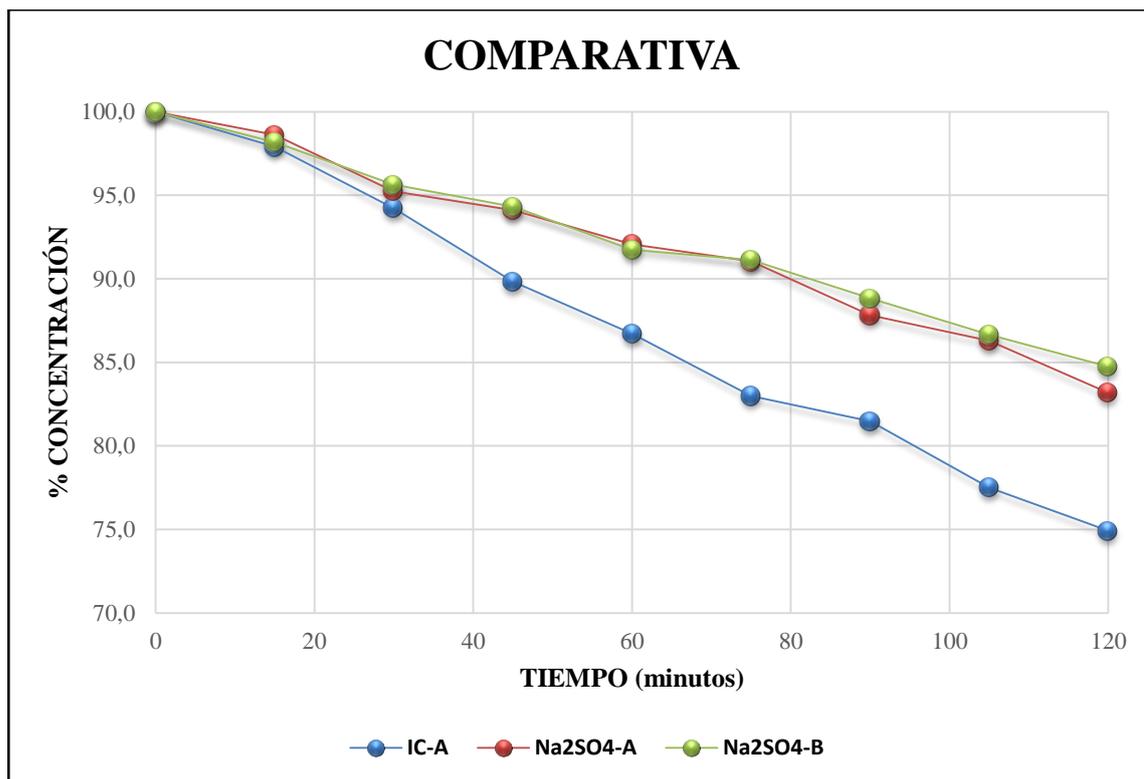


Figura 4-7: Comparativa del tratamiento sobre índigo y el sulfato de sodio.

Se puede observar como la disolución saturada, como con el cloruro de sodio, empeora ligeramente el rendimiento. De todos modos, el rendimiento de ambos procesos es francamente inferior al obtenido con el índigo como único compuesto en adicción del agua. Así, se obtiene una degradación del 16,8% en 'A' y del 15,3% en 'B'.

4.4 UV + FeSO₄

Debido a los malos resultados obtenidos en los primeros ensayos se buscaron nuevos compuestos que pudiesen activar la reacción de oxidación del tinte. Por ello se introdujo el sulfato de hierro, lo que se buscaba con este compuesto era introducir iones de hierro en el tratamiento, los cuales como se expuso en el apartado 2.3.7.2 al explicar el proceso foto-fenton, pueden actuar muy bien como catalizadores.

En este apartado se presentan los resultados de estos ensayos y su comparación con el tratamiento original. En el apartado 3.3.3 se especifican las disoluciones preparadas para tales ensayos. Como es habitual se comenzó por un ensayo con una concentración de soluto mínima (1mM). A continuación se puede observar los resultados del mismo.

Tiempo exposición (min)	Absorbancia (1mM)	Porcentaje de concentración	pH
0	2.521	100.0	3.42
15	1.986	78.8	3.41
30	1.939	76.9	3.34
45	1.785	70.8	3.25
60	1.685	66.8	3.22
75	1.599	63.4	3.22
90	1.495	59.3	3.16
105	1.420	56.3	3.14
120	1.363	54.1	3.15

Tabla 4-6: Datos experimento 'A' con FeSO₄.

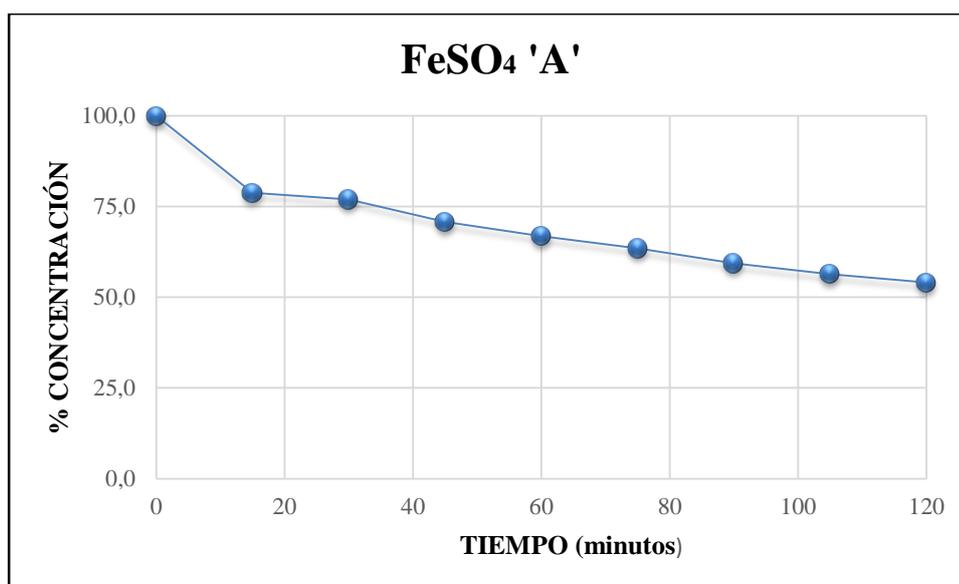


Figura 4-8: Gráfica del experimento FeSO₄ 'A'.

Se observa una gran mejoría, no solo tras el fracaso de la adición de las sales comunes, sino también con respecto al tratamiento original. Puesto que, el tratamiento es capaz de reducir la concentración de contaminante casi a la mitad en dos horas, eliminando un alrededor del 46 % del mismo, lo que supone una mejora aproximada de un 184 % con respecto a la degradación del índigo sin aditivos.

A continuación se procedió a aumentar la concentración de sulfato de hierro, en este caso no se pudo llegar a concentraciones tan altas como en otros ensayos debido a las razones expuestas en el apartado 3.3.3. Quedando una concentración ligeramente superior para este segundo ensayo (2 mM). Debajo se puede observar el resultado de este ensayo.

Tiempo exposición (min)	Absorbancia (2 mM)	Porcentaje de concentración	pH
0	1.762	100	3.4
15	1.752	99.4	3.41
30	1.601	90.9	3.29
45	1.421	80.6	3.29
60	1.326	75.3	3.27
75	1.352	76.7	3.25
90	1.268	72.0	3.22
105	1.210	68.7	3.23
120	1.158	65.7	3.25

Tabla 4-7: Datos experimento 'B' con FeSO₄.

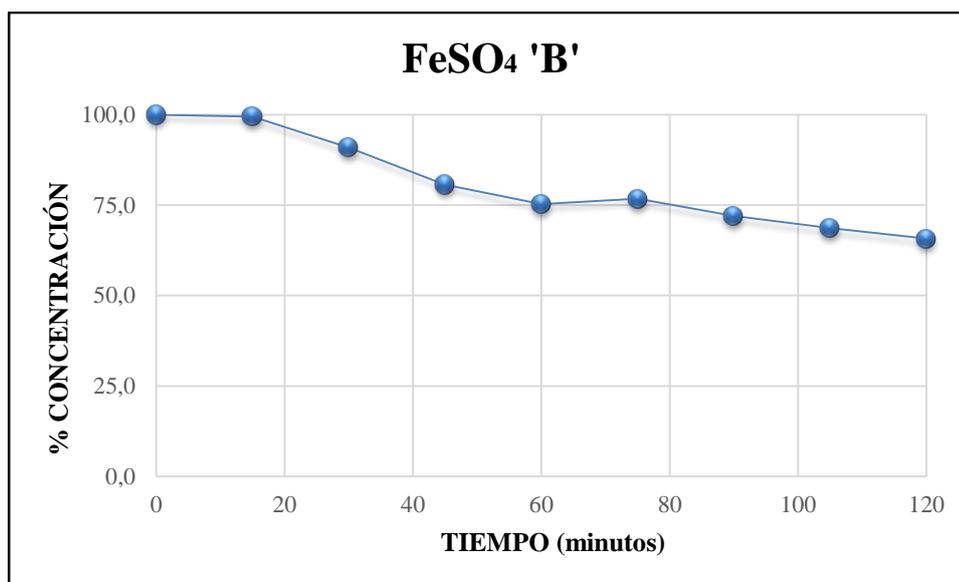


Figura 4-9: Gráfica del experimento FeSO₄ 'B'.

Contrariamente a lo que cabría esperar, el aumento de la concentración de soluto no mejora el resultado del tratamiento. Aunque si es una mejoría con respecto al original no llega a alcanzar el gran rendimiento del experimento 'A', consiguiendo una degradación del 34 % del contaminante.

Como se expuso en el apartado 2.3.7.2, las reacciones que involucren iones de hierro deben mantener un pH ácido, en las tablas Tabla 4-6 y Tabla 4-7 se ve como las mediciones de pH confirman este punto. Se comienza con un pH ácido el cual varía poco durante las dos horas.

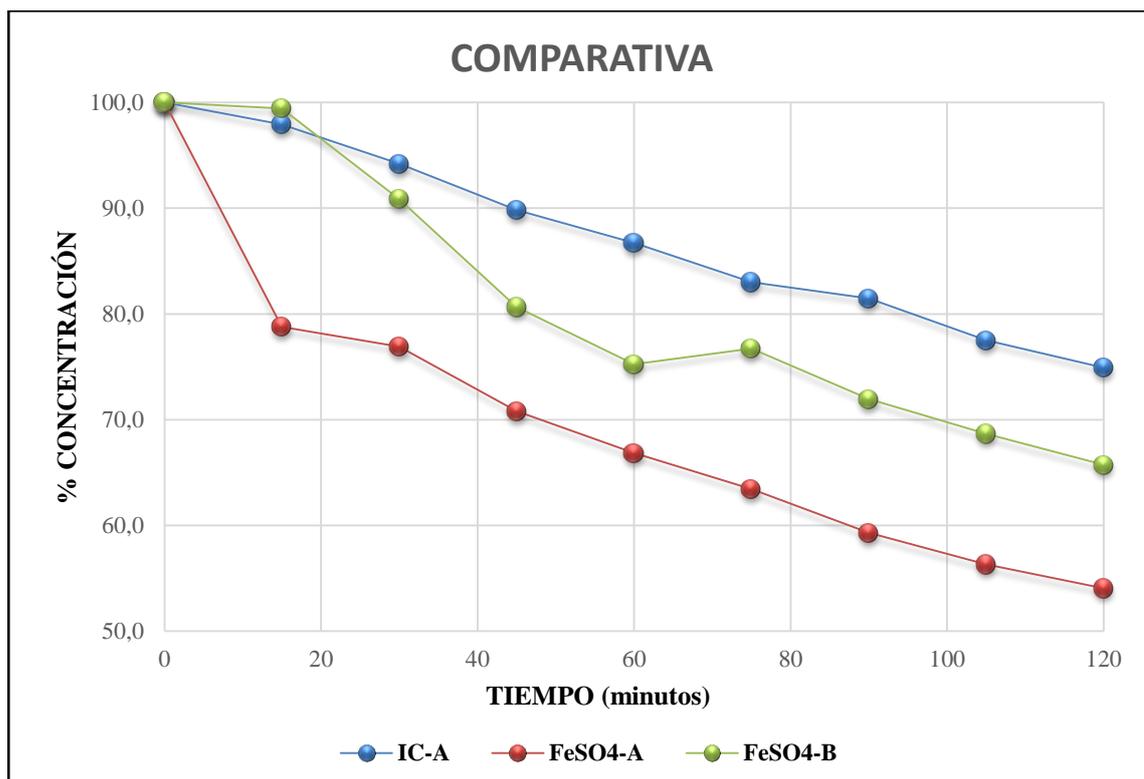


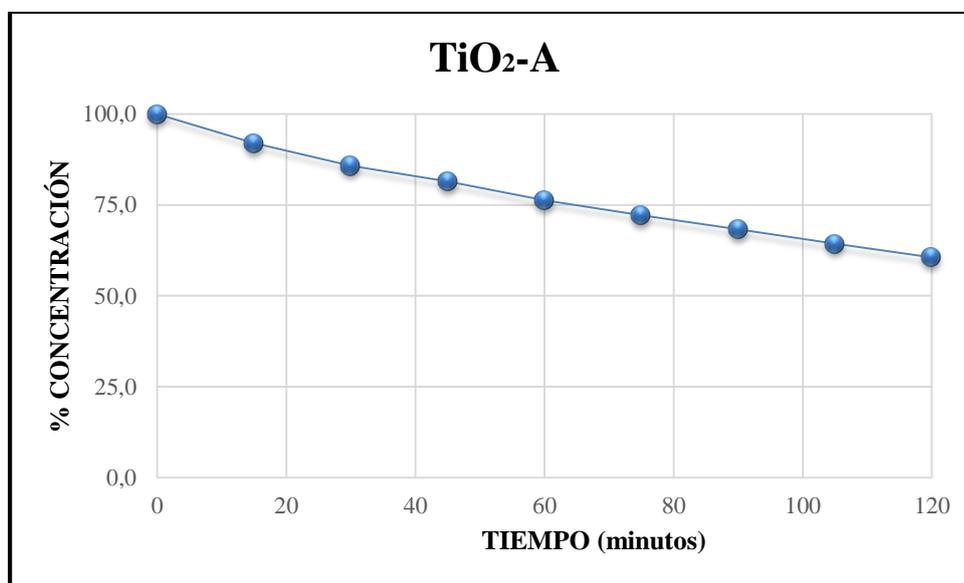
Figura 4-10: Comparativa del tratamiento sobre índigo y el sulfato ferroso.

En la comparación de los tres tratamientos, se observa como la aplicación de iones de hierro produce una rápida degradación durante la primera hora de tratamiento, para luego estabilizarse y descontaminar de una forma menos agresiva. Incluso, como se observa en la gráfica desde los 60 hasta los 120 minutos, a un ritmo bastante similar al que se obtuvo en el tratamiento original.

4.5 Fotocatálisis heterogénea con TiO_2

Posteriormente al tratamiento con iones de hierro, se estudió la aplicación de un reconocido proceso de fotocatálisis heterogénea a la degradación del índigo. Para ello se disolvió índigo con dióxido de titanio. Las particularidades de este ensayo se presentaron en el apartado 3.3.4, a modo de recordatorio se tuvo que reducir la concentración (en este ensayo 0.5 mM) en los experimentos debido a las particularidades del soluto y como consecuencia de esto, no se pudo realizar un estudio intensivo del mismo.

Tiempo exposición (min)	Absorbancia (0.5 mM)	Porcentaje de concentración	pH
0	1.598	100.0	6.77
15	1.470	92.0	6.57
30	1.370	85.7	6.51
45	1.301	81.4	6.4
60	1.219	76.3	6.37
75	1.153	72.2	6.29
90	1.091	68.3	6.33
105	1.028	64.3	6.32
120	0.968	60.6	6.31

Tabla 4-8: Datos experimento con TiO₂.Figura 4-11: Gráfica del experimento TiO₂.

Se puede observar como desde el primer momento descontamina a un ritmo decente y de una forma bastante estable, al no observarse medidas anómalas, lo que produce una curva de degradación muy liviana y constante.

El dióxido de titanio es capaz de catalizar la reacción de oxidación al liberar radicales HO[•] por interacción de la radiación UV. Se consigue así un gran rendimiento al reducir la concentración un 40% en dos horas. Además, durante el proceso se mantiene un valor de pH casi neutro lo cual es una buena señal. No obstante, los resultados aun siendo buenos como los del sulfato ferroso, no son suficientes para un proceso de descontaminación a gran escala. A continuación se puede observar una gráfica comparando ambos procesos.

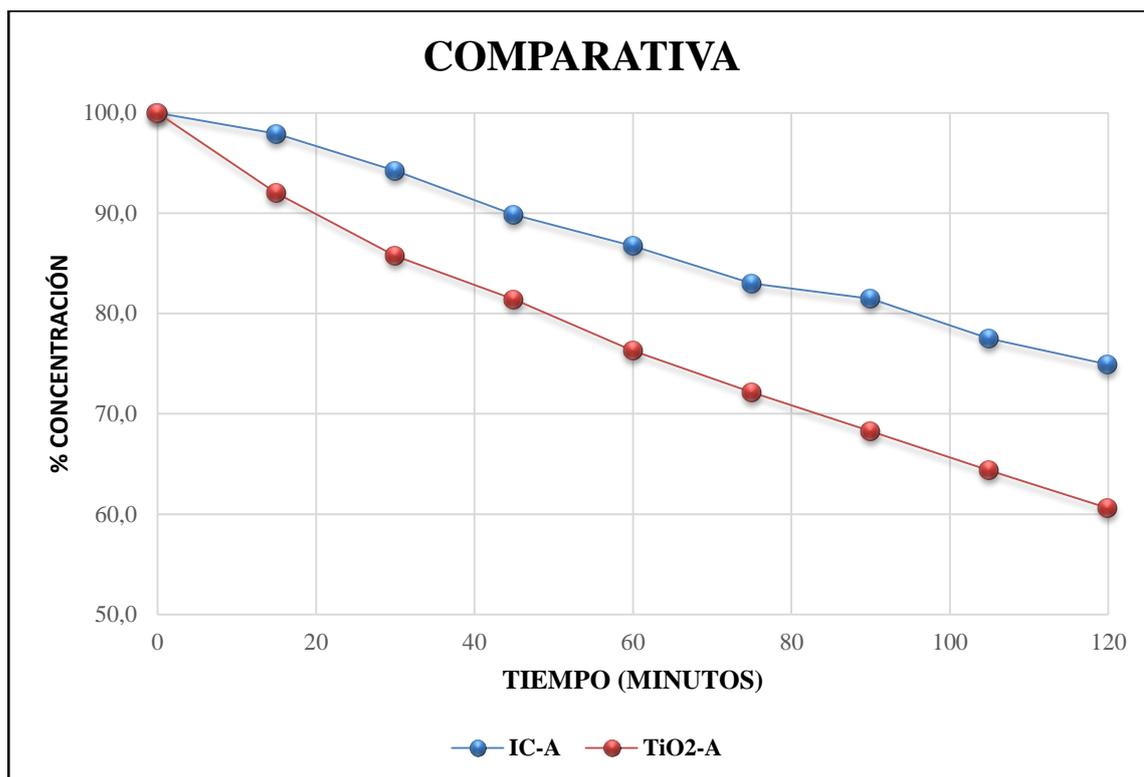


Figura 4-12: Comparativa del tratamiento sobre índigo y el dióxido de titanio.

4.6 UV + H₂O₂

La experimentación llevada a cabo con el peróxido de hidrógeno fue muy exitosa al conseguir decolorar las disoluciones por completo en ambos ensayos. En ambos experimentos, obteníamos un pH ligeramente ácido que va evolucionando a un mayor nivel de acidez conforme avanza el tratamiento. Como se puede observar en Figura 4-15, la mejora con respecto al tratamiento único del índigo es incontestable. En el apartado 3.3.5 se desglosan las concentraciones y molaridades de los ensayos.

A continuación se presenta todo lo concerniente al ensayo 'A' con el peróxido de hidrógeno.

Tiempo exposición (min)	Absorbancia	Porcentaje de concentración	pH
0	2.024	100.0	5.67
15	1.561	77.1	5.57
30	0.878	43.4	5.25
45	0.572	28.3	4.75
60	0.136	6.7	4.25
75	0.013	0.6	4.25
90	0.032	1.6	4.11
105	-	-	-
120	-	-	-

Tabla 4-9: Datos experimento 'A' con H₂O₂.

En la tabla se puede observar como aproximadamente en una hora la concentración del índigo carmín es prácticamente eliminada. A partir de ese momento se mantuvo el experimento durante media hora más comprobando que las medidas se encontraban en torno a la concentración nula, cuando se observó que no variaba se detuvo el ensayo. Debajo se presenta toda esta información contenida en un gráfico.

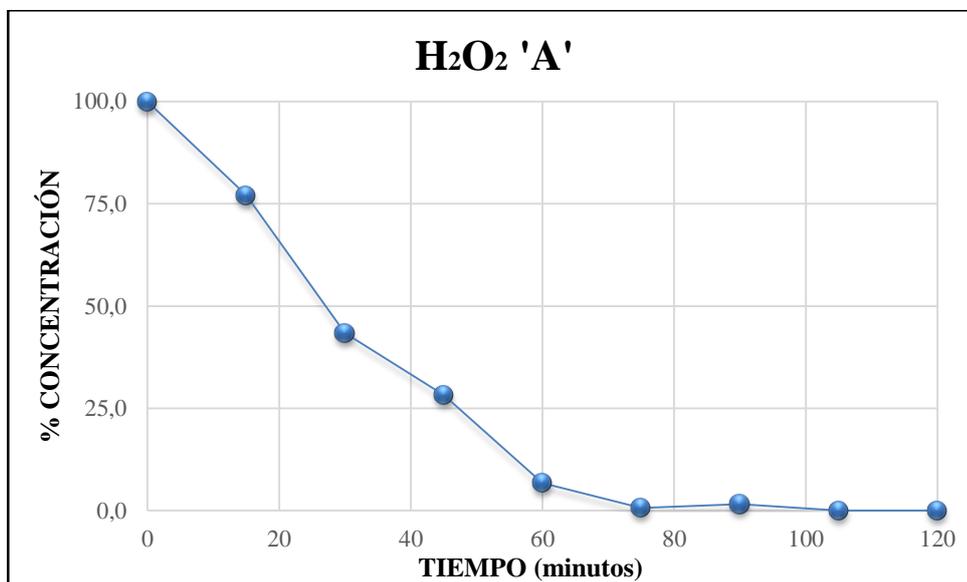


Figura 4-13: Gráfica del experimento H₂O₂ 'A'.

Seguidamente, se exponen los resultados obtenidos durante la experimentación 'B', la cual se realizó sobre una concentración de peróxido de 8 mM. El resultado es, como ya se ha dicho, realmente positivo. Como en el ensayo anterior, al comprobar que la absorbancia se mantenía constante en torno al valor nulo se paró el tratamiento.

Tiempo exposición (min)	Absorbancia	Porcentaje de concentración	pH
0	1.788	100	5.67
15	0.861	48.2	5.57
30	0.276	15.4	5.25
45	0.022	1.2	4.75
60	0.009	0.5	4.25
75	0.007	0.4	4.25
90	-	-	-
105	-	-	-
120	-	-	-

Tabla 4-10: Datos experimento 'B' con H₂O₂.

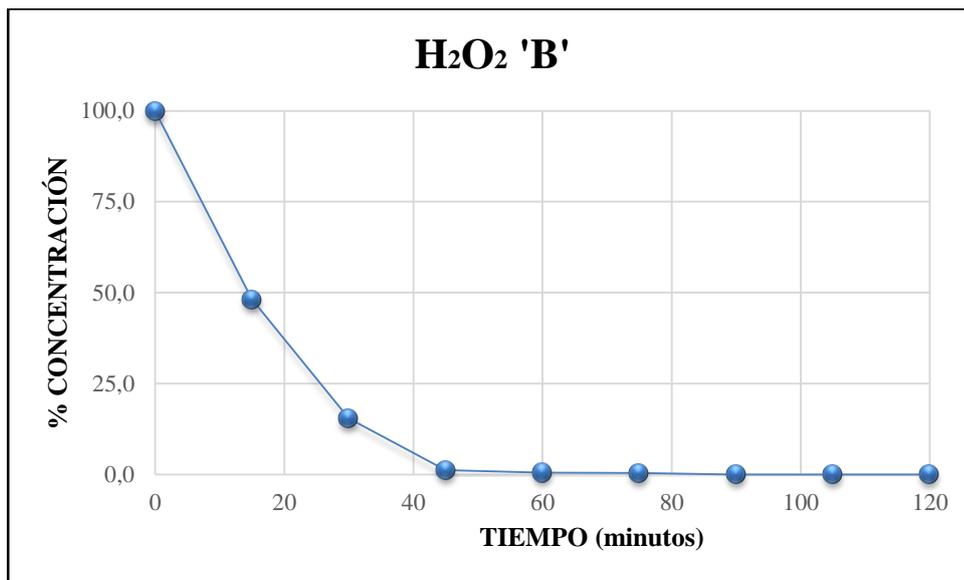


Figura 4-14: Gráfica del experimento H_2O_2 'B'.

A modo de resumen se introduce la Figura 4-15, en donde se observa la comparativa entre estos dos experimentos y el tratamiento sobre el índigo. A simple vista se nota la extraordinaria mejoría obtenida durante este proceso, consiguiendo decoloraciones totales del colorante en tiempos muy bajos. Así, finalizamos el tratamiento en aproximadamente 70 y 45 minutos en los ensayos 'A' y 'B' respectivamente. Como añadido, se puede observar en la Figura 4-16 una imagen de la disolución inicial de índigo compara con el resultado de estos ensayos (de izquierda a derecha; ensayo 'A' y ensayo 'B').

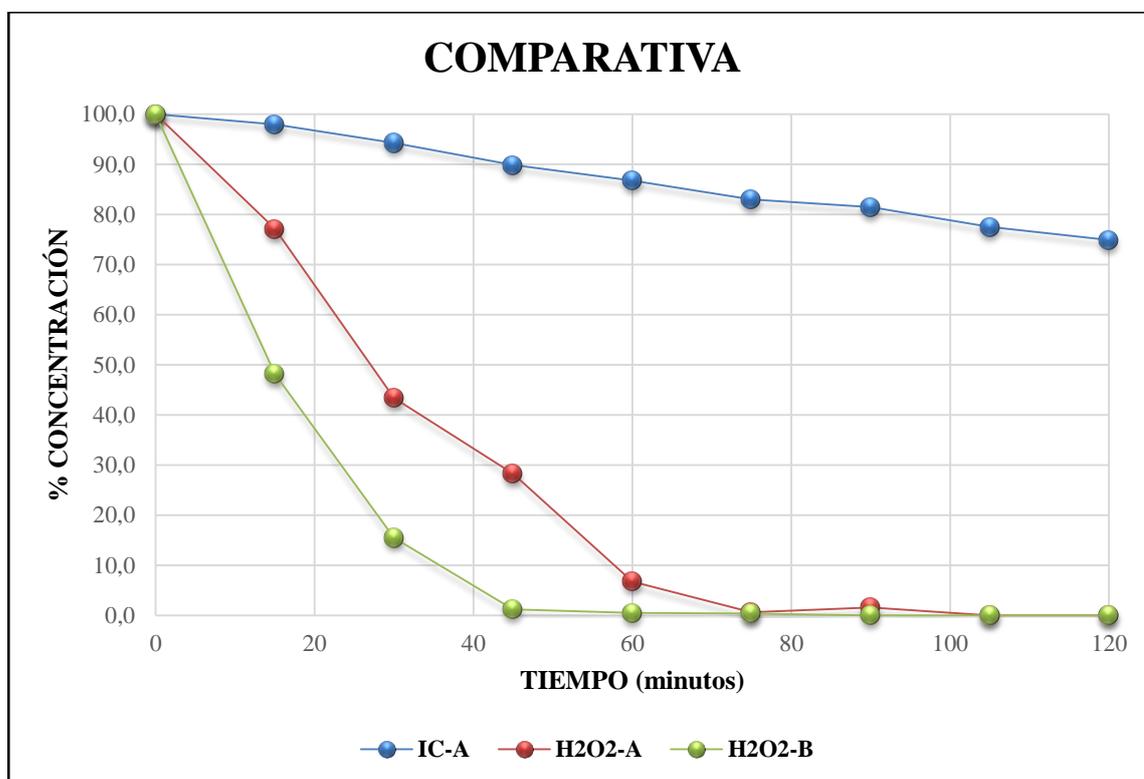


Figura 4-15: Comparativa del tratamiento sobre índigo y el peróxido de hidrógeno.

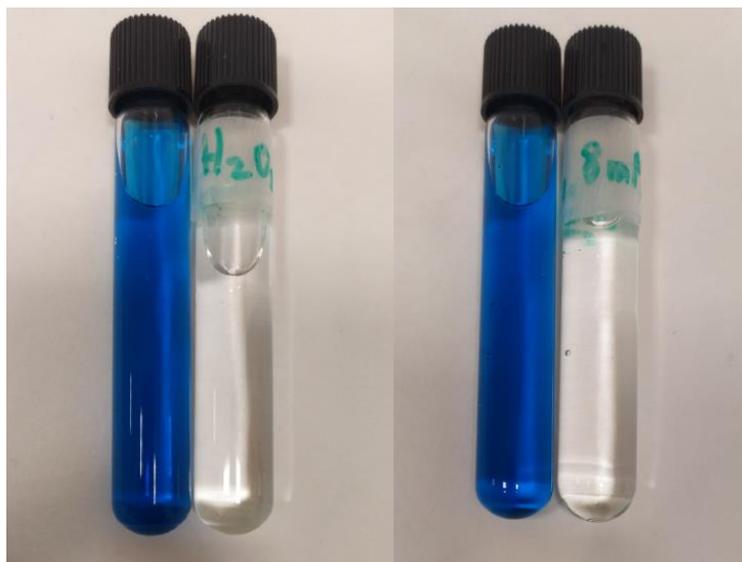


Figura 4-16: Efectividad con tratamientos de H_2O_2 .

Como se planteó en el 3.3.5, lo que se buscaba era la descomposición del peróxido en radicales HO^* para oxidar y eliminar el contaminante. No obstante, existía la duda de que al ser el peróxido un fuerte oxidante natural este resultado no fuese debido a la acción de la radiación ultravioleta. Por ello se repitió el experimento 'B' pero sin ser tratado con luz UV. Este ensayo, al que denominamos H_2O_2 'C', se introdujo en el apartado 3.3.5.

Como podemos observar en la Tabla 4-11 y en la Figura 4-17, la disolución apenas varía su concentración inicial. De modo que podemos concluir que la oxidación fotoquímica producida por la radiación UV en este proceso es determinante para iniciar la reacción de oxidación que acaba por decolorar el colorante.

Tiempo exposición (min)	Absorbancia	Porcentaje de concentración	pH
0	1.898	100	6.95
15	1.859	97.9	6.75
30	1.816	95.7	6.71
45	1.705	89.8	6.76
60	1.723	90.8	6.3
75	1.743	91.8	6.71
90	1.806	95.2	6.75
105	1.769	93.2	6.66
120	1.782	93.9	6.85

Tabla 4-11: Tratamiento de H_2O_2 'B' sin luz UV.

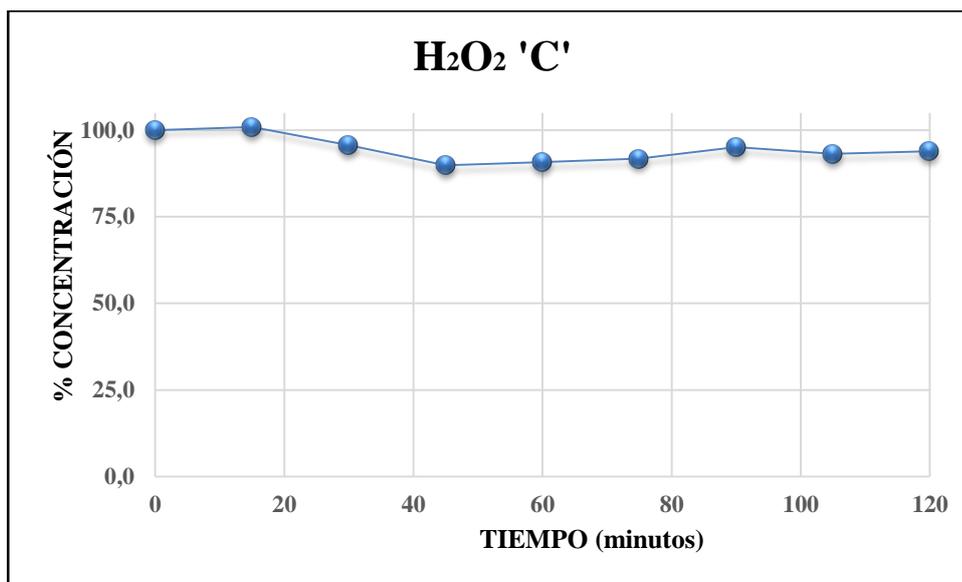


Figura 4-17: Tratamiento de H₂O₂ 'B' sin luz UV.

4.7 UV + Na₂S₂O₈

La experimentación con el persulfato de sodio es muy interesante también, al evidenciar el efecto de la luz UV sobre un fuerte oxidante que no reacciona con el agua. Como veremos durante este apartado, este compuesto nos da unos resultados muy positivos, sobre todo en la concentración saturada.

Como es usual, primero se presenta el ensayo donde se aplica una concentración mínima (1mM). A continuación se muestran los datos de las muestras recogidas y la representación gráfica de la curva de degradación.

Tiempo exposición (min)	Absorbancia (1 mM)	Porcentaje de reducción	pH
0	2.323	100.0	6.84
15	1.995	85.9	5.62
30	1.789	77.0	5.6
45	1.648	70.9	5.27
60	1.438	61.09	4.98
75	1.317	56.7	4.63
90	1.135	48.9	4.47
105	0.985	42.4	4.33
120	0.834	35.9	4.11

Tabla 4-12: Datos experimento 'A' con Na₂S₂O₈.

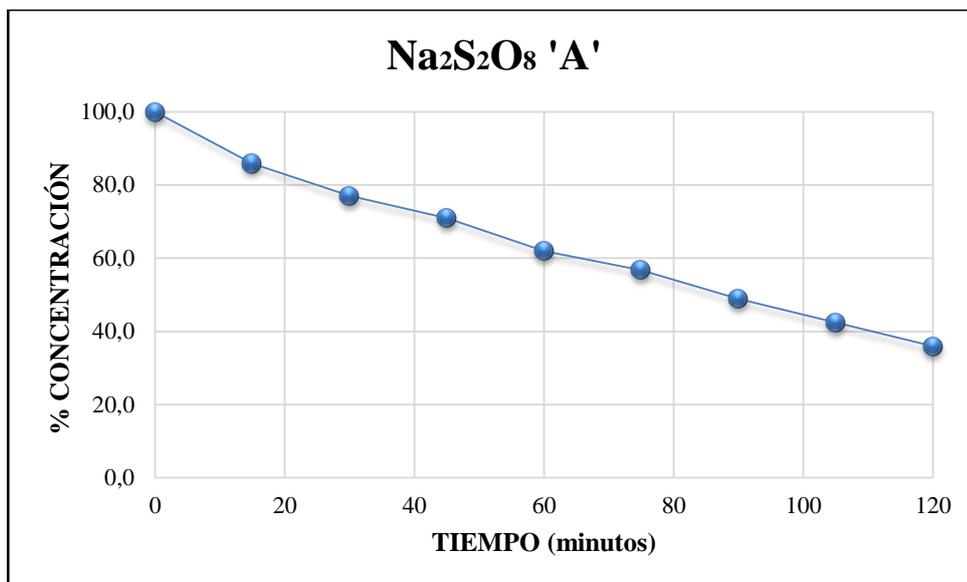


Figura 4-18: Gráfica del experimento $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 'A'.

Se observa una degradación bastante considerable, llegando a eliminar en torno a un 64 % de la concentración inicial de índigo. También hay que reseñar que el pH inicial era casi neutro y durante la degradación se fue tornando más ácido hasta rondar un valor de pH 4.

Aún con este pH ácido se decidió probar con una disolución saturada, con el objetivo de intentar decolorar por completo el tinte. Para ello se llevó a cabo un segundo ensayo con una concentración saturada normal (8 mM). A continuación se exponen los resultados obtenidos en el ensayo.

Tiempo exposición (min)	Absorbancia (8 mM)	Porcentaje de reducción	pH
0	2.115	100.0	4.27
15	0.550	23.7	3.62
30	0.023	1.0	3.48
45	0.017	0.7	3.39
60	0.013	0.6	3.29
75	0.023	1.0	3.18
90	0.020	0.9	3.1
105	-	-	-
120	-	-	-

Tabla 4-13: Datos experimento 'B' con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Como se observa, se consigue el objetivo de decolorar por completo el tinte. Además, se lleva a cabo en apenas 30 minutos, lo cual es un resultado extremadamente rápido. No obstante, si se observan los datos de las mediciones de pH, se puede ver como a medida que avanza el experimento vamos obteniendo pH más ácidos, alcanzando un valor final de 3.1.

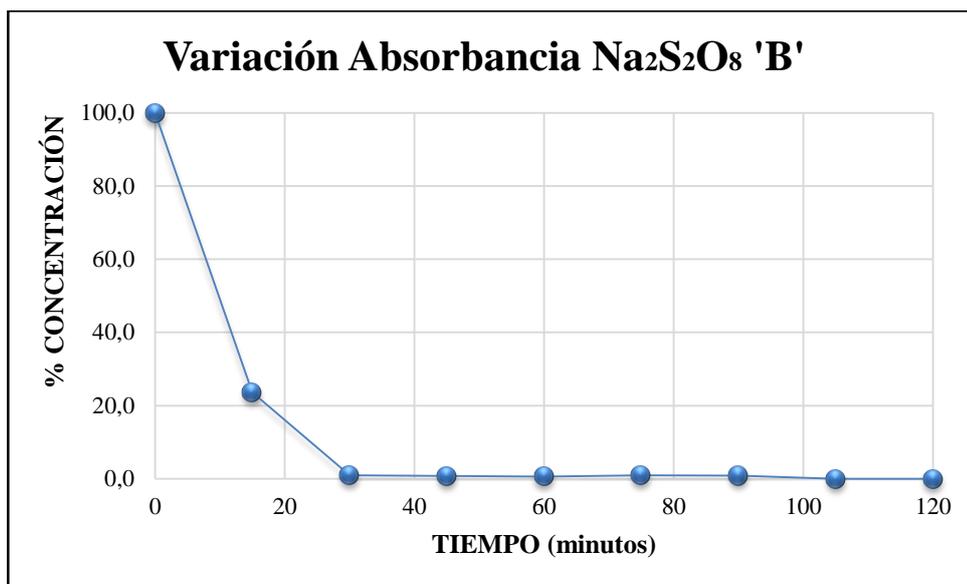


Figura 4-19: Gráfica del experimento $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 'B'.



Figura 4-20: Efectividad del tratamiento 'B'.

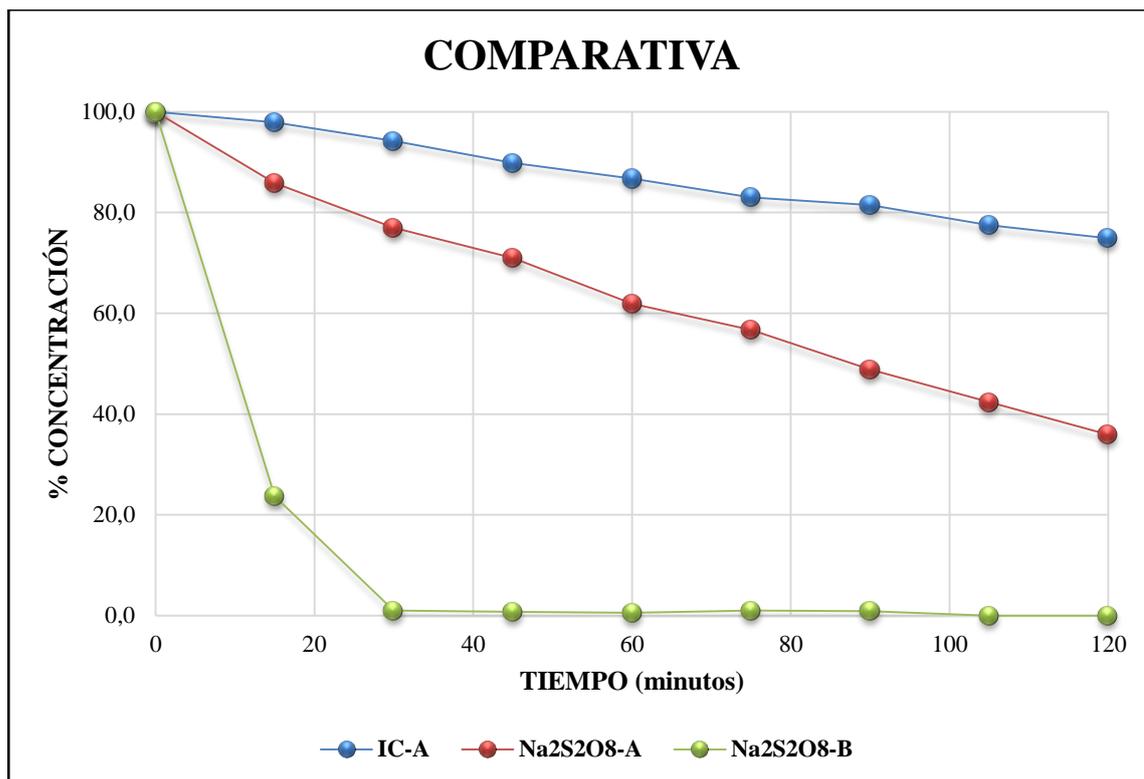


Figura 4-21: Comparativa del tratamiento sobre índigo y el persulfato de sodio.

En la gráfica superior se presenta, como es habitual, la comparación de los ensayos de este proceso con el experimento inicial del índigo. Claramente se obtiene una mejoría considerable, por lo que es posible afirmar que la luz UV es capaz de activar las moléculas de persulfato de sodio para que reaccionen y oxiden el colorante. Como punto negativo, está la gran variación de pH que, aunque no sean valores ácidos extremos, no deja de ser reseñable.

4.8 Foto-Fenton

Este proceso fue el último que se estudió, y en el que resultados más desconcertantes se obtuvo. Como ya se explicó en el apartado 2.3.7.2, es un proceso que no requiere a priori la aplicación de ningún tipo de activación para que se produzca la oxidación, puesto que la reacción del peróxido con los iones de hierro ya es capaz de liberar radicales de hidroxilo [6]. Por eso la teoría nos hacía pensar que este proceso podría tener un gran rendimiento.

En el apartado 3.3.7 se enumeran las concentraciones y disoluciones usadas en los ensayos foto-fenton. Previo a la exposición de los datos obtenidos, hay que indicar como fue el desarrollo de los ensayos.

En primer lugar al realizar la primera disolución 'A', con una concentración de 1 mM de sulfato de hierro. Se produjo una reacción inmediata del peróxido con los iones de hierro, tornando el color de la disolución azul por efecto del índigo a un color amarillo claro. Esto a priori fue desconcertante, acto seguido se introdujo la disolución en la campana de UV para comenzar el tratamiento. Se debería haber realizado un estudio de la longitud de onda óptima para medir esta disolución (puesto que cambió de color), pero se optó por observarlo en el rango de los azules (611 nm) y observar la tendencia de la absorbancia, la cual debería disminuir.

Tiempo exposición (min)	Absorbancia (1 mM)	Porcentaje de reducción	pH
0	0.185	100	3.05
15	0.152	82.2	3.07
30	0.192	103.8	3.05
45	0.242	130.8	3.1
60	0.242	130.8	3.07
75	0.281	151.9	3.07
90	0.276	149.2	3.07
105	0.288	155.7	3.04
120	0.281	151.9	3.07

Tabla 4-14: Datos experimento 'A' proceso Foto-Fenton.

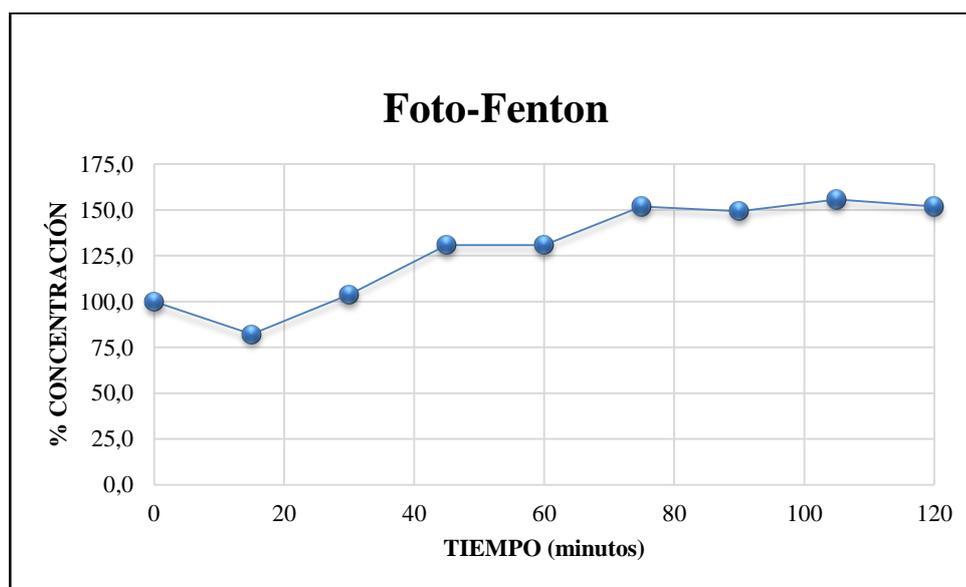


Figura 4-22: Gráfica del experimento foto-fenton.

Como se puede observar los datos de absorbancia son desconcertantes y aumentan con el tiempo de exposición a la luz UV. Por otro lado, como en ensayos anteriores con hierro se obtienen datos de pH ácidos.

Durante todo el tratamiento se mantuvo una tendencia al alza, al finalizar las dos horas se retiró y concluyó que; o bien la longitud de onda para la medición había influido en estos datos, lo cual fue descartado porque aunque no fuese la ideal si debería haber observado una degradación, o por otro lado la radiación UV no había sido efectiva, lo que también choca con la teoría estudiada en la redacción de este trabajo que indica justamente lo contrario.

De este primer ensayo se guardaron muestras para realizar estudios de la DQO con objeto de poder aclarar lo sucedido.

Posteriormente, se realizó una segunda disolución, recogida en el apartado 3.3.7, reduciendo la cantidad de sulfato de hierro (ahora 0.1 mM) añadido, con el objeto de evitar esta reacción que se

produjo en el experimento 'A'. Sin embargo, y sorprendentemente, al mezclar la disolución se produjo una reacción similar a la anterior pero prácticamente instantánea. Esta disolución 'B' no fue sometida al efecto de la luz UV debido a que, como había demostrado la experiencia anterior, no iba a ser eficaz.

De esta disolución se tomaron muestras también, para poder someterla a estudios de DQO o un análisis de carbono, con el objetivo de esclarecer los hechos. No obstante, tras pasar un tiempo se observó tanto del primer ensayo como en el segundo que el tratamiento en realidad si habían sido efectivos.

El peróxido de hidrógeno y el sulfato de hierro reaccionaron de tal manera que generaron una reacción de oxidación tan potente que fue capaz de decolorar el índigo en minutos, o incluso segundos. El color amarillo lo otorgaba el sulfato de hierro en suspensión, el cual tras pasar un rato y por decantación acabó en el fondo de los tubos de ensayos, permitiendo observar cómo había sido efectivo el tratamiento en la decoloración. En la siguiente imagen se observa como acabaron ambos experimentos (de izquierda a derecha; ensayo 'A' agitado, ensayo 'A' con el soluto en el fondo y por último ensayo 'B').

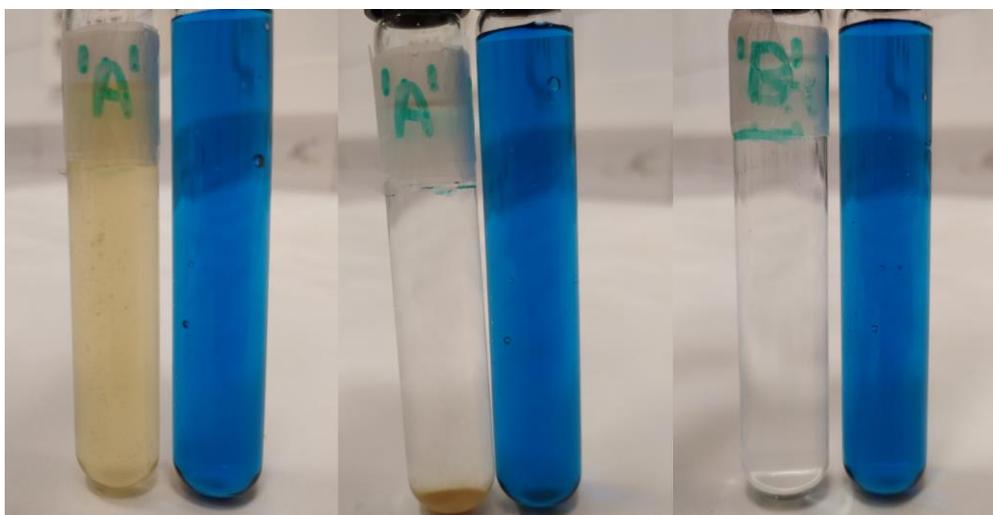


Figura 4-23: Experimentos foto-fenton.

Se concluye que este proceso es extremadamente eficaz en la decoloración, mucho más de lo que se esperaba al plantearlo teóricamente. No obstante, al no tratarse de un proceso en el que se haya aplicado radiación UV, no es de utilidad para los objetivos marcados de este proyecto.

4.9 DQO

Como se ha comentado previamente, debido a problemas ajenos durante la realización del trabajo no se pudo realizar un análisis de DQO a todos los tratamientos. Entonces, se enfocó de manera que se centrara el estudio en aquellos resultados más prometedores, que son aquellos en los que se consiguió decolorar la disolución contaminada.

A continuación se exponen los resultados obtenidos, comparados con una muestra sin tratar de una disolución contaminada. Además, se indica un porcentaje aproximado de reducción de la DQO en función de la medida obtenida del índigo carmín.

Ensayo	Concentración	DQO	Reducción
Índigo carmín	50 mg/l	129.8 ± 2.9	-
H ₂ O ₂ 'A'	1 mM	6 ± 1.5	95.37 %
H ₂ O ₂ 'B'	8 mM	596 ± 0.0	-
Na ₂ S ₂ O ₈	8 mM	68 ± 2.1	47.62 %
Fenton 'A'	1 mM	15.8 ± 1.5	87.83 %
Fenton 'B'	0.1 mM	16.4 ± 1.9	87.77 %

Tabla 4-15: Resultados de análisis de DQO.

Los resultados del proceso foto-Fenton son bastante buenos, se observa que se elimina una gran parte de la demanda de oxígeno. Este hecho unido a la decoloración extremadamente rápida denotan que se trata de un proceso muy efectivo. Sin embargo, como ya se ha comentado no fue por acción de la luz UV.

Con respecto al peróxido de hidrógeno y el persulfato de sodio existe un problema con los análisis de la DQO, es que debido a que estas sustancias contienen oxígeno en sus moléculas, aportan este compuesto al añadirlos a las disoluciones. Con lo cual, los análisis pueden no ser concluyentes y deben ser estudiados meticulosamente [22], de hecho se observa que los ensayos con peróxido de hidrógeno obtienen por un lado, en el ensayo 'A' un gran resultado, y por otro lado en el ensayo 'B' con una alta concentración de peróxido se observa un aumento muy grande de la DQO cuando debería descender. Esto ocurre porque los peróxidos o persulfatos remanentes en una disolución tras un tratamiento puede interferir en gran medida en los análisis de DQO, [22] y [23]. Con el persulfato de sodio se obtiene un valor más normal pero no está exento de duda.

Por estos motivos, y aunque los resultados del ensayo 'A' del peróxido y del ensayo con el persulfato son satisfactorios, al no haberse podido realizar otros análisis que puedan aportar luz a la duda de la posible interferencia de estos compuestos a la DQO, no se puede concluir que estos tratamientos hayan sido efectivos eliminando la materia orgánica de las aguas tratadas.

4.10 Comparativas

A modo de resumen se introducen dos comparativas donde se compilan los resultados de todos los procesos llevados a cabo. Por un lado se encuentra la comparación de los tratamientos a las diferentes sales con el tratamiento original al índigo carmín.

En estos resúmenes se puede observar como el resultado general es que los oxidantes son bastante más efectivos que las sales actuando como catalizadores. Estos procesos llegan a decolorar por completo los colorantes en varias ocasiones.

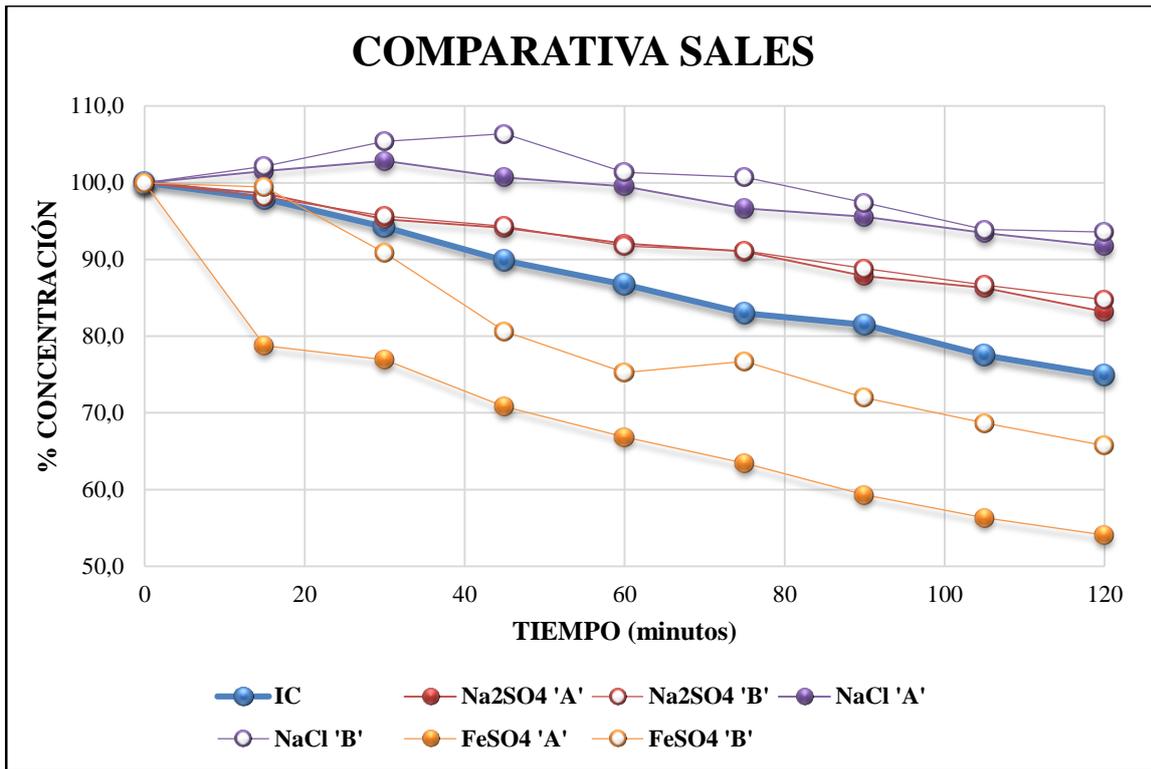


Figura 4-24: Compilación ensayos con sales.

Se observa el buen desempeño de los iones de hierro en la descontaminación y la nula efectividad de las sales de sodio, que impiden la correcta acción de la luz UV.

Por otro lado, está la comparación del tratamiento original con los procesos de oxidación avanzada, es decir, aquellos donde intervino un oxidante y la activación de este por la acción de la luz UV.

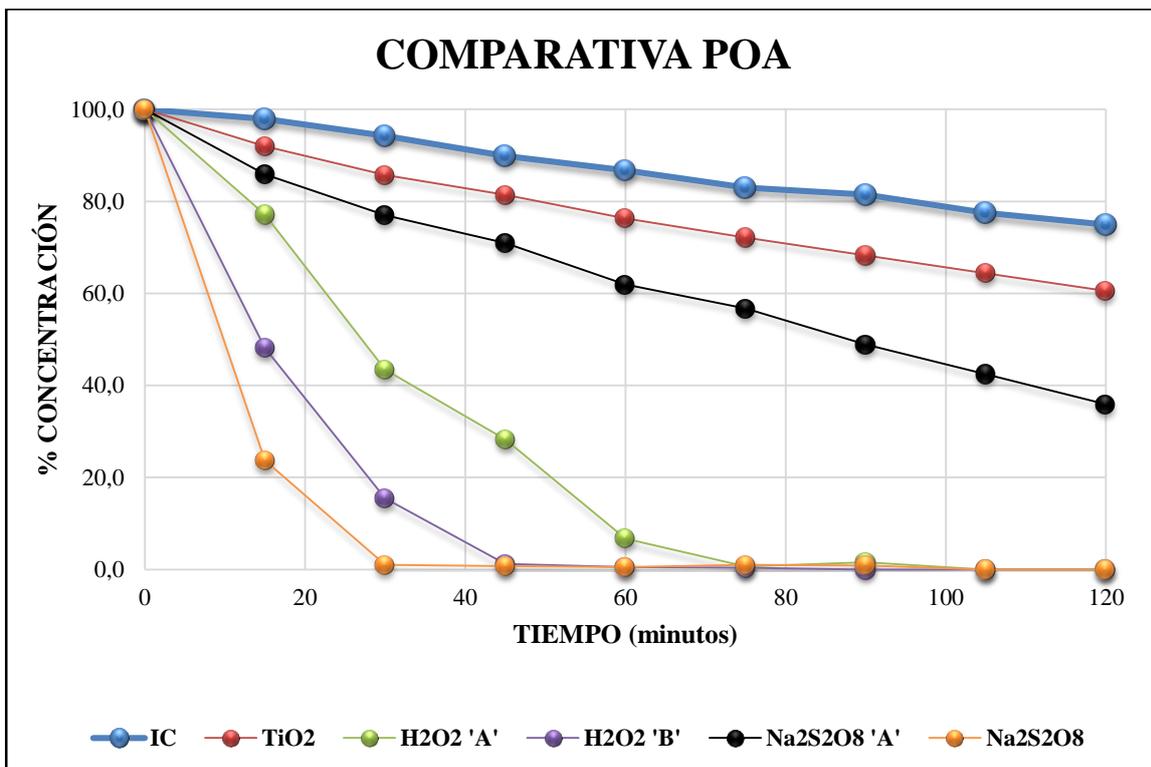


Figura 4-25: Compilación ensayos con POA.

5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

5.1 Conclusiones

Los diferentes ensayos realizados en este trabajo aportan una información valiosa para el desarrollo de un sistema de tratamiento de efluentes con contaminantes difíciles de degradar. El sistema de tratamiento se basa en la unión de un proceso fotoquímico combinado con la adición de otras sustancias (catalizadores u oxidantes químicos) para buscar mejorar la actividad fotoquímica sobre el contaminante modelo: índigo carmín.

El índigo carmín puede ser degradado de forma efectiva mediante un tratamiento de UV simple, con una lámpara comercial que emite a una longitud de onda de 254 nm. Se alcanza una decoloración aproximada del 25% en 2 horas con una concentración de 50 mM de índigo en la disolución. Se trata de un buen resultado y permite concluir que este compuesto es susceptible a la radiación UV. No obstante, el proceso tiene mucho margen de mejora.

En cuanto aditivos, el uso de cloruro de sodio y sulfato de sodio como catalizadores de la radiación UV resultó ser completamente ineficaz. Esto es probablemente debido a la absorción de la radiación por parte de estos compuestos reduciendo el número de fotones que actúan sobre el contaminante.

Los ensayos con concentraciones bajas de sulfato ferroso, 1 mM, han sido particularmente efectivos consiguiendo degradar al contaminante casi a la mitad durante el proceso. De modo que se puede concluir que el Fe^{2+} funciona adecuadamente como catalizador del tratamiento fotoquímico.

En resumen, en los ensayos de las sales, salvo en las que actúen iones de hierro, se observa que son del todo ineficaces. Además, también es interesante el hecho de que mayores concentraciones son menos efectivas, puede confirmar la teoría de que una gran cantidad de soluto con nulas o bajas propiedades de oxidación puede dificultar la acción de la radiación UV sobre el contaminante.

Por otro lado, la aplicación de procesos de oxidación avanzada con oxidantes naturales como catalizadores de la reacción fotoquímica producida por la acción de los fotones de la radiación UV resultó ser muy eficaz, al conseguirse en varias ocasiones una descontaminación completa del índigo carmín.

El dióxido de titanio es un catalizador eficaz del tratamiento, aproximadamente un 40% del índigo carmín fue removido por la acción de este tratamiento. Sin embargo, la presencia de TiO_2 en el efluente al final y la dificultad de su recuperación, limitan su uso a gran escala.

El peróxido de hidrógeno es un oxidante cuya actividad puede ser potenciada en presencia de la luz UV, la cual descompone las moléculas de peróxido en radicales HO^\bullet , produciéndose las reacciones comentadas en el apartado 4.6, las cuales consiguieron decolorar en tiempos bastante cortos.

En cuanto el persulfato de sodio, la adición de concentraciones altas fue vital para conseguir que el proceso decolorase por completo el contaminante, ya que con concentraciones mínimas este obtenía buenos resultados pero insuficientes.

Por último, el reactivo Fenton ha demostrado a posteriori ser un oxidante extremadamente capaz. Sin embargo, en el desarrollo de este trabajo no se ha podido observar el rendimiento de mismo bajo la aplicación de luz ultravioleta.

Además es interesante observar que, al contrario de lo que ocurría con las sales, los oxidantes al aumentar las concentraciones de los mismos en las disoluciones se obtienen mejores resultados, esto es debido a su capacidad de oxidar naturalmente.

Los resultados en general fueron muy satisfactorios al conseguir decolorar en muy poco tiempo en varios ensayos. Destacando sobre todos los catalizadores el persulfato de sodio y el peróxido de hidrógeno, cuyas propiedades oxidantes son claramente mejoradas por la acción de la luz UV. Sin embargo, al tratarse de oxidantes fuertes, con pH ácidos, su aplicación siempre debe realizarse con las precauciones pertinentes. Con respecto a los análisis de la DQO, se obtuvieron buenos resultados comparados con experimentaciones anteriores, pero debido a los aspectos comentados en el apartado 4.9 no se pueden considerar como concluyentes sin realizar un estudio intensivo de las muestras.

En conclusión, se ha comprobado la efectividad de los métodos fotoquímicos en la eliminación de sustancias complejas, además de introducir y ensayar numerosos catalizadores susceptibles de ser encontrados en aguas coloreadas. Se trata de unos resultados en unas condiciones favorables, es decir, en disoluciones del tipo contaminante y uno o varios catalizadores, este tipo de aguas no son las que se pueden encontrar en un caso real. Puesto que, en aguas residuales se pueden encontrar multitud de contaminantes y organismos en concentraciones muy variables, que dificultan en gran medida la descontaminación de las aguas.

5.2 Líneas futuras

Considerando los resultados de este trabajo y tomando como objetivo el desarrollar un sistema de tratamiento de efluentes con contaminantes complejos, se pueden establecer las siguientes líneas futuras de trabajo y estudio:

1. Hacer un estudio detallado de la capacidad de H_2O_2 como oxidante en sí mismo, y mejorando su actividad con la presencia de hierro ferroso (reactivo Fenton) y luz ultravioleta. La idea es conseguir una oxidación rápida y eficaz con la mínima cantidad de reactivo y coste energético.
2. Hacer un estudio detallado del tratamiento con persulfato en presencia de luz UV. Determinar las condiciones óptimas de tratamiento que minimicen el consumo de reactivos y gasto energético
3. Determinar la capacidad del TiO_2 como oxidante en presencia de luz en el rango UV-visible. Idear, diseñar y construir un sistema con el TiO_2 inmovilizado de modo que no contamine el efluente tratado y pueda ser usado durante largos periodos de tiempo, reduciendo así el coste de tratamiento.
4. Diseñar un reactor fotoquímico de operación en continuo que permita la adición de reactivos y la monitorización de la degradación de los contaminantes. Este trabajo podría contener multitud de disciplinas, desde ensayos químicos como los realizados durante este proyecto, como diseño asistido por ordenadores con software tipo CAD o NX e incluso aplicación de impresión 3D o cualquier otra novedad tecnológica.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Bofill-Mas, «Efectos sobre la salud de la contaminación de agua y alimentos por virus emergentes humanos.,» *Rev. Esp. Salud Pública*, vol. 79, nº 2, pp. 253-269, 2005.
- [2] UN, «UNEP - UN Environment Programme,» [En línea]. Available: <https://www.unenvironment.org>. [Último acceso: 19 Enero 2020].
- [3] J. L. Fernández, «Mar menor, la laguna muerta,» *ABC*, 20 octubre 2019.
- [4] Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, «PRTR-España,» 2018. [En línea]. Available: <http://www.prtr-es.es/informes/industrialactivitypollutant.aspx>.
- [5] E. Commission, «Reference Document on Best Available Techniques for the Textile Industry,» July 2003. [En línea]. Available: <http://www.prtr-es.es/Data/images/textil-9D85EDBFC0238544.pdf>. [Último acceso: 23 enero 2020].
- [6] M. Stefan, *Advanced Oxidation Process for Water Treatment*, London: IWA Publishing, 2018.
- [7] A. C. Martínez, C. C. Olivares, A. E. Lozada y C. G. Ramírez, *Contaminación generada por colorantes de la industria textil*, 2010.
- [8] L. Rebollo, *Aplicación de la tecnología de oxidación fotoquímica a la descontaminación de agua de la dársena del puerto*, 2019.
- [9] N. A. Díaz, *Espectrofometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas*, 2010.
- [10] B. Fontal, T. Suárez, y M. Reyes, «El espectro electromagnético y sus aplicaciones,» *Escuela de la Ingeniería*, vol. 1, p. 24, 2005.
- [11] G. Pérez, «Espectrometría.com,» [En línea]. Available: <https://www.espectrometria.com/>. [Último acceso: 7 febrero 2020].
- [12] M. Hassaan y A. El Nemr, «Advance Oxidation Processes for Textile Wastewater Treatment,» *International Journal of Photochemistry and Photobiology*, vol. 2, pp. 85-93, 2017.

- [13] L. F. Garcés, E. A. Mejía y J. J. Santamaría, *La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales*, 2004.
- [14] D. Pelayo, *PROCESOS DE OXIDACIÓN AVANZADA: AVANCES RECIENTES Y TENDENCIAS FUTURAS*, 2018.
- [15] LIT, «LIT: Tecnología ultravioleta,» [En línea]. Available: it-uv.com/products/uv-systems-for-water-disinfection/. [Último acceso: 21 febrero 2020].
- [16] TrojanUV, «TrojanUV,» [En línea]. Available: <https://www.trojanuv.com/>. [Último acceso: 8 febrero 2020].
- [17] G. A. L. Oviedo, M. C. Navarro y J. A. Altamiranda, «Estudio de fotoreactivación en cultivos microbiológicos obtenidos de carga microbiana de la superficie de fresas sometidas a diferentes dosis de luz ultra violeta de onda corta UV-C,» *Revista Colombiana de Investigaciones Agroindustriales*, vol. 5, nº 1, pp. 32-40, 2018.
- [18] X. Domènech, W. F. Jardim y M. I. Litter, «Procesos avanzados oxidación para la eliminación de contaminantes,» de *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*, 2001, pp. 3-26.
- [19] Analytik Jena AG, *SPEKOL® 1500*, Jena, 2008.
- [20] G. Bolívar, «lifeder,» [En línea]. Available: https://www.lifeder.com/sulfato-de-sodio/#Industria_textil. [Último acceso: 19 febrero 2020].
- [21] M. Díaz, S. Cabreriza, y P. C. Docampo., «Sulfato ferroso intoxicación grave con un medicamento de empleo frecuente,» *Arch Argent Pediatr*, vol. 109, nº 1, pp. 1-3, 2011.
- [22] J. Groele y J. Foster, *Hydrogen Peroxide Interference in Chemical Oxygen Demand Assessments of Plasma Treated Waters*, 2019.
- [23] J. Yang, Z. Liu, Z. Zeng y Y. Cui, *A method for removing persulfate interference in the analysis of the chemical oxygen demand in wastewater*, 2018.

ANEXO I: ORDEN DE TRABAJO ESPECTRÓMETRO UV-VIS

En este anexo se pretende profundizar el apartado 3.1.4, además de recoger una serie de nociones básicas sobre el uso del espectrómetro. Con objeto de facilitar a profesores y alumnos que no estén familiarizados con su uso una adaptación rápida al aparato. Este anexo no pretende ser un manual de instrucciones, para esa función ya tenemos el propio del producto [19]. No obstante este manual, aun siendo completo, en ocasiones puede llegar a ser algo difuso, de ahí la motivación para crear este anexo. También es importante añadir que durante este trabajo no se ha exprimido el espectrómetro del todo, puesto que tiene muchas funciones que no eran necesarias para la realización del mismo.

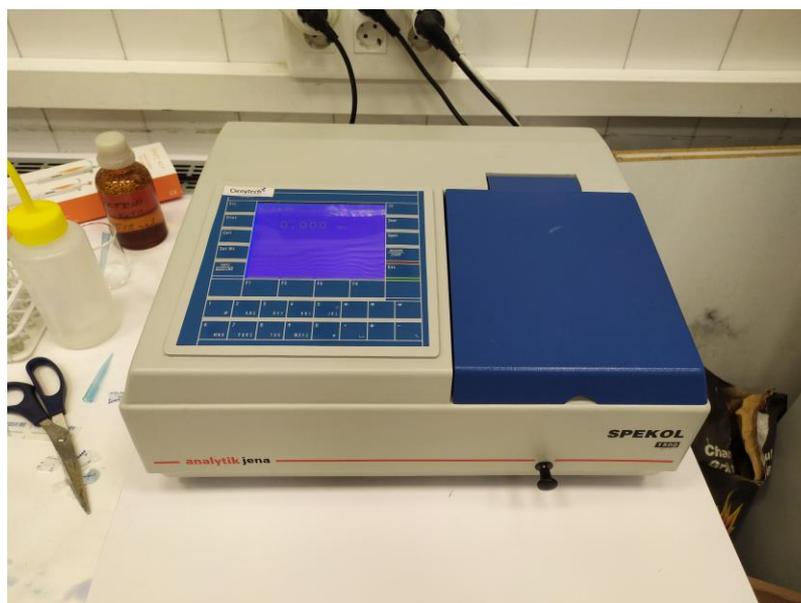


Figura 0-1: Espectrómetro del laboratorio de química.

Se trata del modelo SPEKOL® 1500, de la empresa alemana Analytik Jena AG. Es ideal para trabajos relacionados con ensayos clínicos, laboratorios químicos y también en muchos tipos de control de calidad [19]. Como única precaución particular, a parte de las básicas de trabajar con aparatos que requieren un gran voltaje, está la de evitar observar el haz de radiación UV, que puede provocar conjuntivitis, o con una exposición prolongada sobre la piel quemaduras.

A continuación se introduce una tabla con las características técnicas del aparato [19]:

Modelo	SPEKOL® 1500
Sistema Óptico	Tipo Littrow, haz único, rejilla 1200 Línea/mm
Ancho de hendidura espectral	2 nm
Rango de longitud de onda	190 a 1100 nm
Precisión longitud de onda	± 2 nm
Reproducibilidad	1 nm
Energía radiante perdida	≤ 0.3 %T a 220 nm y 340nm
Rango fotométrico	0 %T a 125.0 %T -0,1 A a 3 A 0 C a 9999 C
Estabilidad	± 0.002 A/hr (a 500 nm después de 1

	hora trabajando)
Precisión fotométrica	± 0.01 A
Requerimientos de energía	115 V / 230 V (variable)
Frecuencia	50 a 60Hz
Line fuses	2x T 4 AH
Temperatura trabajo	+15°C a +35°C
Humedad	< 85%
Medidas (ancho x largo x alto)	465 mm (18.3') × 365 mm (14.3') × 175 mm (6.9')
Peso	11.5 kg

Figura 0-2: Características técnicas espectrómetro.

Como se ha comentado este aparato tiene diversos modos de operación, los cuales nos permiten hacer mediciones y estudios diferentes. En la Tabla 0-1 se indican todos los modos de funcionamiento que permite el espectrómetro.

Modos de trabajo

Modo fotométrico

Medición cuantitativa

Medición de la longitud de onda

Análisis cinético

Multi-medida de la longitud de onda

Medición de ADN/proteínas

Setup del sistema

Posicionamiento del sistema

Luces y CAD

Conexión con PC

Tabla 0-1: Modos de trabajo del espectrómetro.

Antes de elegir uno u otro modo de operación hay que esperar a que el espectrómetro haga sus propios test internos y pruebe que es capaz de calibrar el haz en todo el espectro. Este proceso tarda tiempo desde que se enciende, durante el trabajo ha llegado a tardar en ocasiones casi veinte minutos, sobre todo cuando se comenzó a usar. Por ello, si lo enciende y observa que tarda demasiado, sea paciente puesto que debe realizar numerosos exámenes internos.

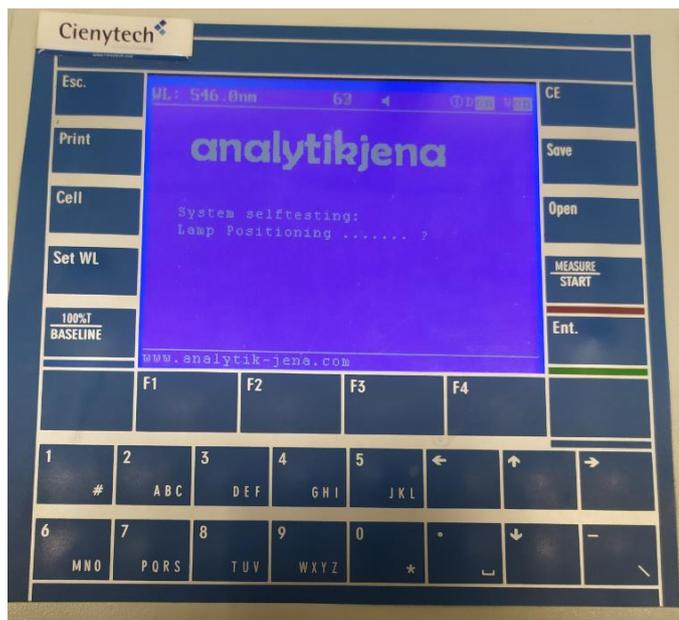


Figura 0-3: Test inicial.

Una vez calibrado nos encontraremos con el menú principal, donde ya permite escoger un modo de trabajo. Para la realización de este trabajo se usaron en los modos 1 y 3, modo fotométrico y medición de longitud de onda, respectivamente. No obstante, se introducirán el resto de modos de funcionamiento de forma orientativa.

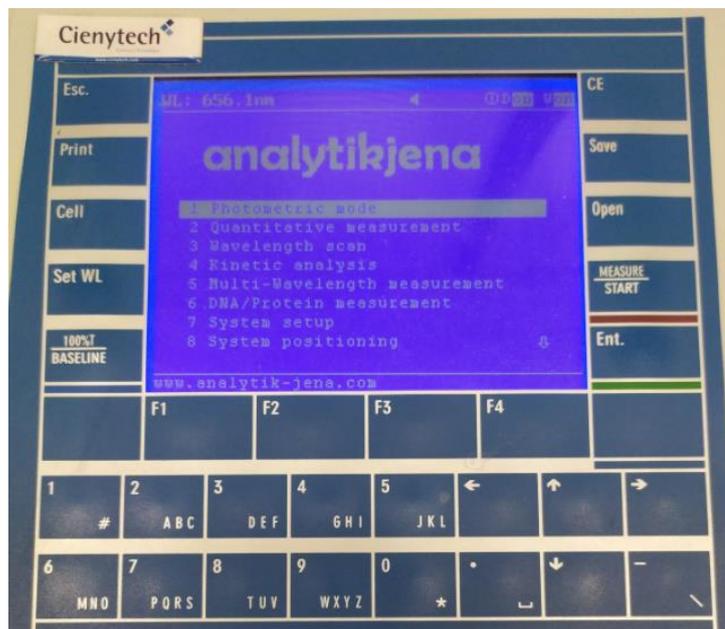


Figura 0-4: Menú principal.

A continuación se van a introducir brevemente los diferentes modos de operación. Para acceder a ellos se puede o bien pulsar el número correspondiente en el teclado, o con las flechas seleccionar el deseado y pulsar 'Ent.'. Por orden los modos son los siguientes:

- **Modo fotométrico.**

En este primer modo permite realizar medidas de absorbancia, transmitancia y concentración de una muestra. El modo tiene cuatro funciones que permite cambiar las unidades de medida, el tipo de

medida a realizar, entre otras cosas. Como ejemplo se muestra una medida realizada durante la experimentación.

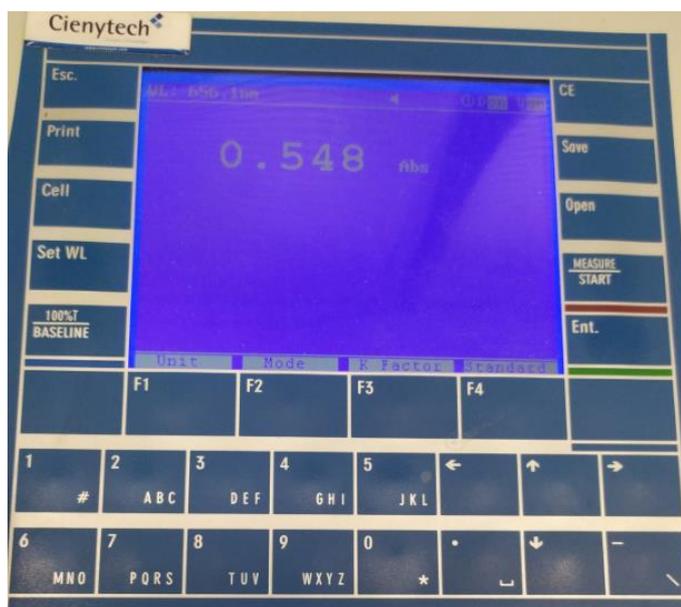


Figura 0-5: Medida de una muestra durante el trabajo.

Para medir la absorbancia o la transmitancia el espectrómetro realiza comparaciones con un patrón que el usuario elija, normalmente el patrón que se utiliza es el agua destilada por lo que debe llenar una cubeta con esta sustancia y calibrar el espectrómetro previo a realizar cualquier medida. Hay que tener en cuenta que este proceso se debe de llevar a cabo en cualquier modo de operación que requiera la medida de estos parámetros.

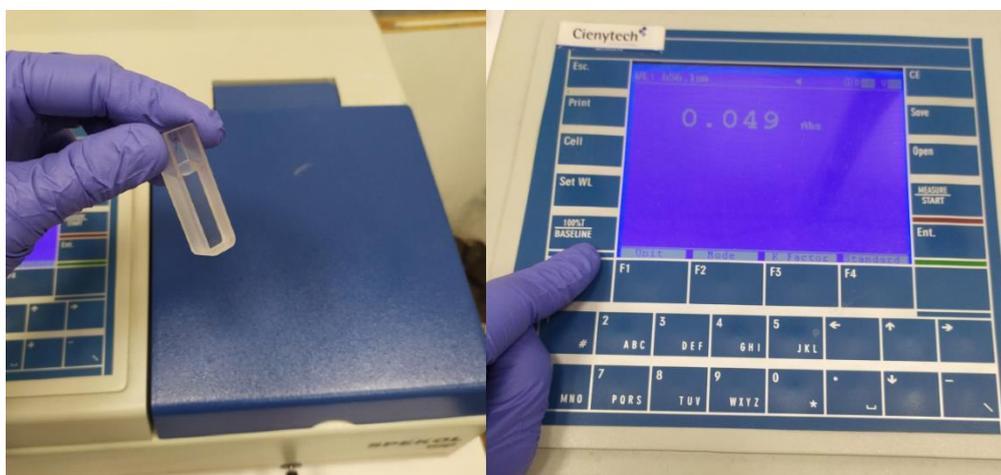


Figura 0-6: Cubeta con agua y botón de calibración.

En la imagen superior se observa el botón que se debe accionar, 'BASELINE'. Este botón hace pasar todo el haz sobre la muestra para posteriormente establecer el resultado de este estudio como patrón.

Una vez realizada esta operación ya se pueden tomar medidas, se deberá colocar la muestra en alguno de los cuatro recipientes destinados a tal propósito.

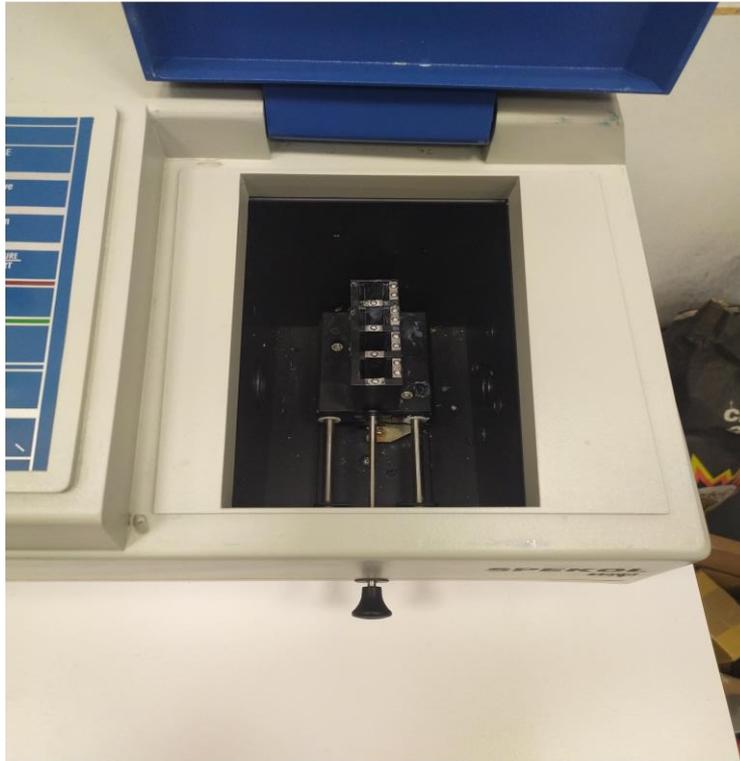


Figura 0-7: Recipiente para las cubetas.

- **Medición cuantitativa**

Este modo de operación nos permite tomar mediciones de absorbancia en función de la concentración de la muestra. También es capaz de graficar medidas de concentración en función de la absorbancia.



Figura 0-8: Tabla de calibración.

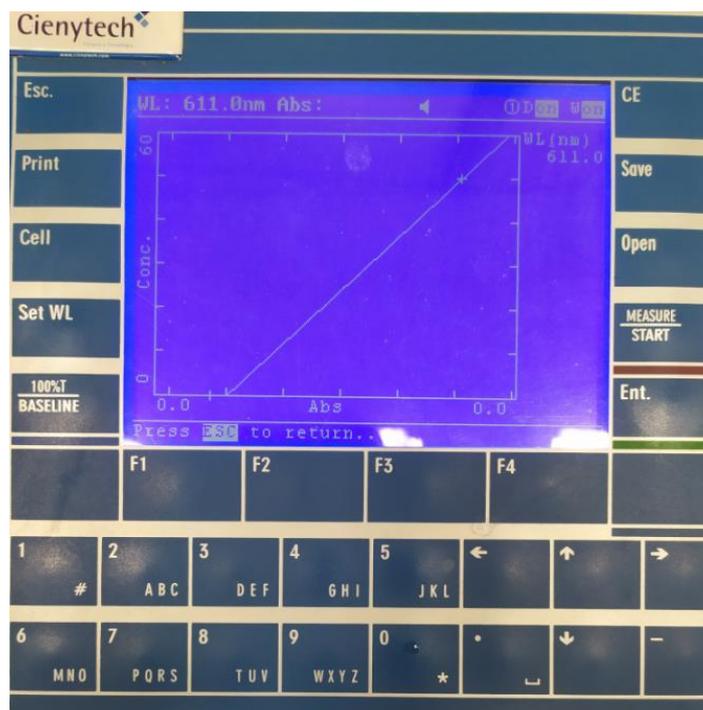


Figura 0-9: Recta de concentración.

- Escaneo de la longitud de onda

Este modo nos permite graficar la reacción de una determinada disolución a las diferentes longitudes de onda que el espectrómetro es capaz de radiar. Es importante que la disolución tenga unas concentraciones apropiadas que entren dentro del rango de medida del espectrómetro. Es decir, mucho soluto puede hacer que el espectrómetro se vaya de rango, como se puede observar en la Figura 0-10. El valor máximo es 3 en esta medida, si se supera, se debe diluir la muestra hasta que entre en rango.

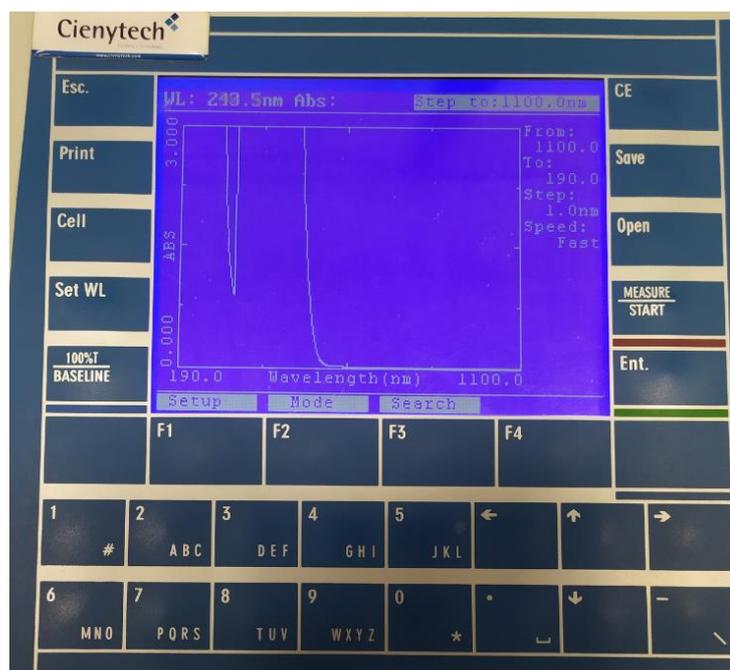


Figura 0-10: Curva desfasada.

Una vez hecho esto puede someter la muestra a este estudio. Tenga en cuenta que este estudio se trata de ver la respuesta a diferentes longitudes de onda. De modo que, si tiene una disolución azul no debe diluir o mezclar la disolución y hacerla perder ese color, puesto que cambiaría el resultado del test.

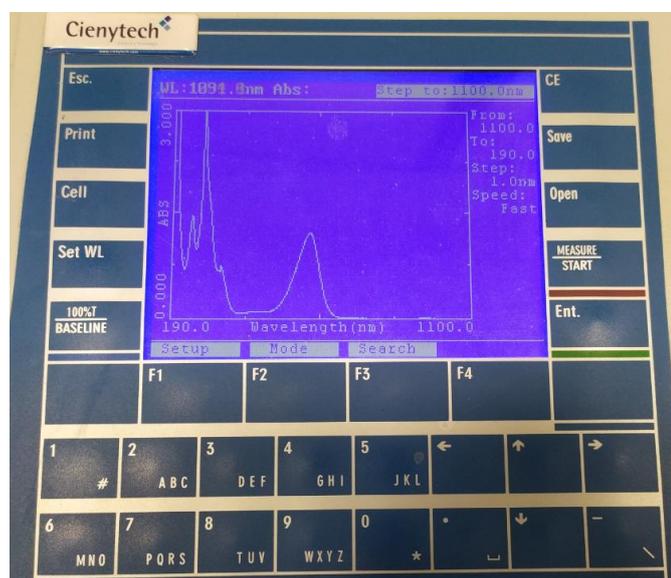


Figura 0-11: Curva bien ajustada.

Se puede escoger entre longitud de onda que absorbe una sustancia o la que emite, es decir el color que absorbe o el que muestra, véase el apartado 2.2.1.

- **Análisis cinético**

Este modo permite realizar un análisis en función del tiempo de cambios en la absorbancia o la transmitancia. Por ejemplo, si se estuviese realizando un proceso de oxidación controlado se podría monitorizar el mismo con esta función. En este trabajo no se utilizó porque se tomaban medidas puntuales durante el tratamiento.

- **Medida en varias longitudes de onda**

Como indica su nombre este modo nos permite realizar medidas de absorbancia o transmitancia en diferentes longitudes de onda automáticamente. Previo a realizarlo deberemos introducir las manualmente en la función “WL Setup”.



Figura 0-12: Medida del índigo carmín en 3 λ distintas.

- **Medida de DNA/Proteínas**

Este modo es particular, ya que permite realizar una medida completa de una sustancia de una vez, y mostrar valores de absorbancia o transmitancia combinados con un análisis de DNA y proteínas.



Figura 0-13: Ejemplo de medida sobre una muestra de agua.

A partir de aquí no son modos de operación como tal, sino que son modos para operar con el software del sistema, es decir nos permite configurar el aparato, seleccionar parámetros, acceder a la memoria, etc.

- **Setup del sistema**

Este método da acceso a un menú donde se pueden realizar varias acciones, como pueden ser restaurar los valores de fábrica, acceder a un menú de impresión o incluso cambiar el idioma (solo se puede escoger entre: Alemán, Inglés o Chino).

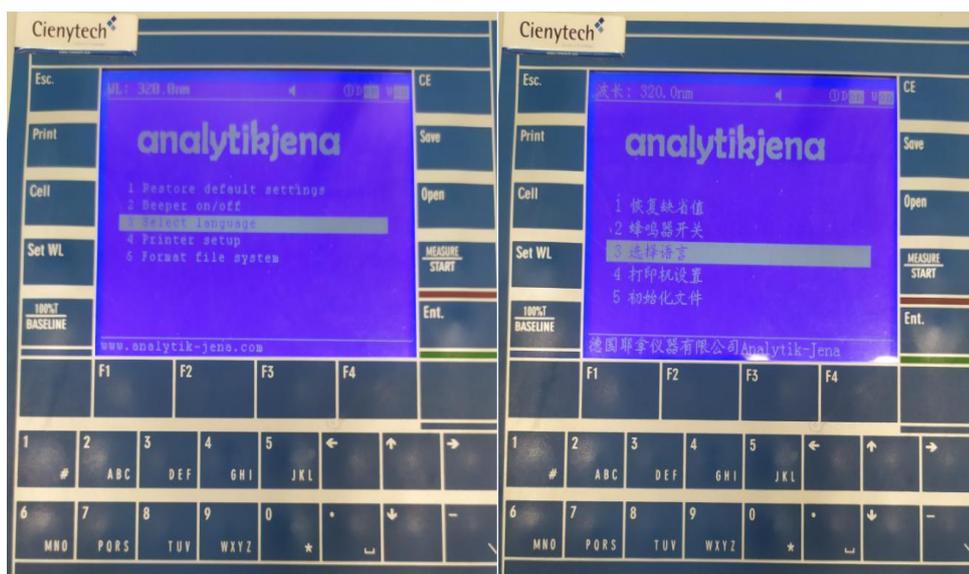


Figura 0-14: Setup del sistema.

- **Modos posicionamiento del sistema y luces y CAD.**

Los modos 8 y 9 permiten calibrar, testear y monitorizar el funcionamiento de aspectos mecánicos del aparato. Como es obvio durante este trabajo no se ha usado ninguno de estos modos, ya que como indica el manual, toda reparación y/o actualización del mismo debería ser realizada solo por personal conocedor del sistema.

- **Conexión al ordenador**

Por último existe una opción de conectar el ordenador al ordenador, para acceder a su base de datos y consultar las mediciones, calibraciones o gráficas que se hayan guardado en la memoria.

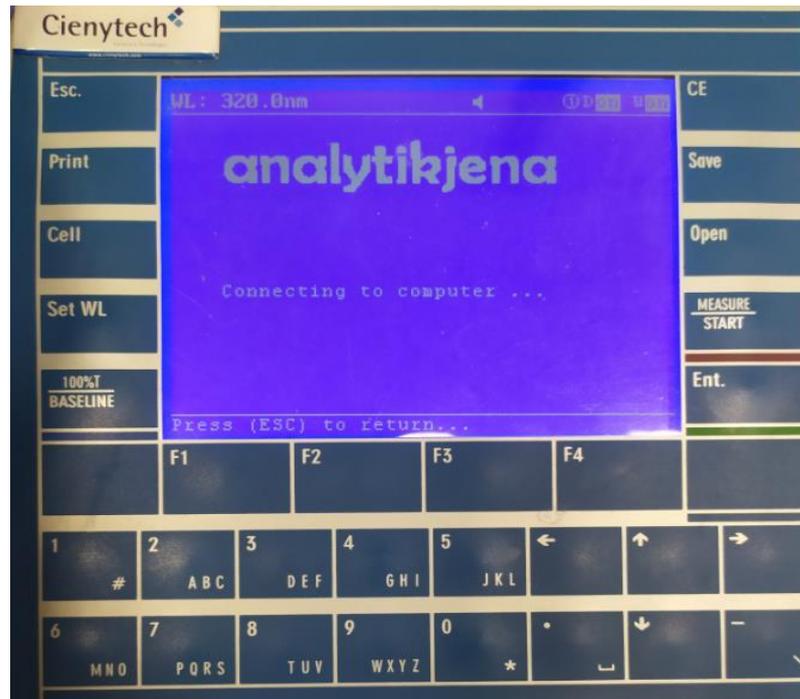


Figura 0-15: Panel del modo de conexión con PC.

Otro punto importante es no saturar el sistema, es decir, cuando se le ordene realizar una acción con alguna tecla no pulsar otras teclas de acción. Esto probablemente provocará el bloqueo del sistema y su necesario reinicio. Perdiéndose todos aquellos estudios no guardados en la memoria.