



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Tratamiento combinado de adsorción y oxidación para la
eliminación de compuestos coloreados en aguas*

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: Pedro Francisco Hidalgo Serrano

DIRECTORES: Rosa Devesa Rey
Lorena González Gil

CURSO ACADÉMICO: 2022-2023

Universida_deVigo



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

*Tratamiento combinado de adsorción y oxidación para la
eliminación de compuestos coloreados en aguas*

Grado en Ingeniería Mecánica
Intensificación en Tecnología Naval
Cuerpo General

UniversidadeVigo

RESUMEN

Los compuestos coloreados en aguas suponen hoy en día un grave problema de contaminación, ya que en las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales no hay equipos específicos para ellos. Sin embargo, sus consecuencias ambientales y para la salud son graves, pudiendo llegar a causar genotoxicidad en los humanos. Su principal fuente de procedencia es la industria textil, que según la ONU ha llegado a ser la responsable del 20 % del agua contaminada del mundo. Por lo tanto, el presente proyecto pretende contribuir a desarrollar nuevos procesos de tratamiento capaces de eliminar estos compuestos, pudiendo así satisfacer los cada vez más exigentes niveles de calidad del agua.

Los procesos estudiados se basan en la aplicación de hidrotalcita calcinada (HDL), luz ultravioleta y peróxido de hidrógeno. En primer lugar, se probó la eficacia de estos tres métodos por separado en dos colorantes (Naranja de Metilo y Violeta Cristal). En base a estos resultados, se realizó un esquema experimental a través del modelo Box-Behnken para investigar la eficacia de combinar estas tecnologías. Los resultados demuestran que se pueden lograr eliminaciones mayores al 80% del Naranja de Metilo empleando HDL o luz UV con H_2O_2 (> 5% vol), y en el caso del Violeta Cristal lo óptimo es HDL con luz UV y H_2O_2 o HDL con H_2O_2 (> 5% vol). Por lo tanto, la combinación de las tecnologías estudiadas suele mejorar la eficacia de eliminación, aunque en función del tipo de colorante dicha combinación puede variar.

PALABRAS CLAVE

Agua residual, colorante, hidrotalcita, luz ultravioleta, peróxido de hidrógeno

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer en primer lugar a mis tutoras, a la Dra. Rosa Devesa Rey y la Dra. Lorena González Gil por haber estado en todo momento disponibles ante cualquier duda que me surgiese, y a su constante dedicación para que saliesen las cosas según lo esperado. Han sido un gran apoyo y sin su ayuda el esfuerzo requerido habría sido mucho mayor.

A todos mis compañeros de la promoción 423 – 153 agradecerles los buenos momentos vividos y también los malos ya que es ahí donde se demuestran las cosas en realidad y se forma la gran familia que somos hoy en día. Además, me gustaría nombrar al estudio 216, donde se han hablado de tantas cosas, hemos reído y también llorado, pero sobre todo recuerdos fabulosos. Aunque estudiar fuese una tarea un tanto osada, no lo cambiaría por ningún otro.

Finalmente, agradecimiento hacia mi familia, la que siempre ha estado ahí apoyándome y transmitiéndome fuerzas para seguir hacia delante y no rendirme. Sois un pilar fundamental, y sin vosotros no estaría donde estoy en la actualidad. Y también me gustaría nombrar a aquellas personas que, aunque ya no están, desde la lejanía sigo recibiendo vuestros ánimos y la satisfacción que sentís por mí.

Muchas gracias por todo, sin vosotros nada de esto sería posible.

CONTENIDO

Contenido	1
Índice de Figuras	5
Índice de Tablas.....	7
1 Introducción y objetivos	9
1.1 Introducción	9
1.2 Antecedentes	9
1.3 Justificación	12
1.4 Objetivos	12
1.5 Estructura	13
2 Estado del arte	15
2.1 Contaminación del agua y origen.....	15
2.1.1 Domésticas.....	16
2.1.2 Industriales.....	16
2.1.3 Urbanas	16
2.2 Principales contaminantes del agua	16
2.2.1 Materia orgánica	16
2.2.2 Nutrientes.....	17
2.2.3 Patógenos	18
2.2.4 Productos químicos tóxicos	19
2.2.5 Colorantes	20
2.3 Aguas residuales en la industria textil.....	21
2.3.1 Generalidades	21
2.3.2 Características.....	21
2.4 Técnicas de eliminación de agentes contaminantes en el agua.....	23
2.4.1 Técnicas generales	23
2.4.1.1 Filtración.....	24
2.4.1.2 Sedimentación.....	24
2.4.1.3 Flotación	24
2.4.1.4 Adsorción.....	25
2.4.1.4.1 Resinas sintéticas o polímeros	25
2.4.1.4.2 Carbón activo	26
2.4.1.4.3 Alúmina activada y Zeolitas	27
2.4.1.5 Arcillas.....	27

2.4.1.5.1 Estructura	29
2.4.1.5.2 Preparación	29
2.4.1.5.3 Propiedades.....	30
2.4.1.5.4 Aplicaciones	31
2.4.1.6 Precipitación química	32
2.4.1.7 Cristalización	32
2.4.1.8 Peróxido de hidrógeno (H_2O_2)	33
2.4.1.9 Luz UV	33
2.4.1.10 Técnicas biológicas.....	33
2.4.2 Tratamientos en la industria textil	34
2.4.2.1 Convencionales.....	34
2.4.2.1.1 Pre-tratamiento físico-químico y oxidación	34
2.4.2.1.2 Tratamiento biológico.....	35
2.4.2.1.3 Tratamiento terciario	35
2.4.2.2 Innovadores.....	35
3 Desarrollo del TFG.....	37
3.1 Selección de colorante	37
3.2 Producción de hidrotalcita	39
3.2.1 Preparación de disoluciones	39
3.2.2 Precipitación/Formación de hidrotalcita.....	40
3.2.3 Calcinación de hidrotalcita	42
3.3 Lámpara UV y H_2O_2	42
3.4 Experimentos de eliminación de Naranja de Metilo.....	43
3.4.1 Disolución patrón de Naranja de Metilo.....	43
3.4.2 Experimentos preliminares con hidrotalcita, lámpara UV y H_2O_2	45
3.4.3 Diseño experimental Box-Behnken.....	45
3.5 Experimentos de eliminación de Violeta Cristal.....	47
3.5.1 Disolución patrón de Violeta Cristal	47
3.5.2 Experimentos preliminares con hidrotalcita, lámpara UV y H_2O_2	48
3.5.3 Diseño experimental Box-Behnken.....	49
3.6 Reutilización y recuperación de la hidrotalcita.....	50
4 Resultados	51
4.1 Eliminación de Naranja de Metilo	51
4.1.1 Recta de calibrado.....	51
4.1.2 Eliminación mediante hidrotalcita calcinada.....	52
4.1.3 Eliminación mediante luz UV	54

4.1.4 Eliminación mediante H_2O_2	55
4.1.5 Eliminación combinando hidrotalcita calcinada, luz UV y H_2O_2	55
4.1.6 Validación del comportamiento predicho mediante Box-Behnken y comparación con otros estudios.....	62
4.2 Eliminación de Violeta Cristal	64
4.2.1 Recta de calibrado.....	64
4.2.2 Eliminación mediante hidrotalcita calcinada.....	65
4.2.3 Eliminación mediante luz UV	66
4.2.4 Eliminación mediante H_2O_2	67
4.2.5 Eliminación combinando hidrotalcita calcinada, luz UV y H_2O_2	67
4.2.6 Validación del comportamiento predicho mediante Box-Behnken y comparación con otros estudios.....	73
4.3 Reutilización y recuperación de la hidrotalcita	74
5 Conclusiones y líneas futuras	77
5.1 Conclusiones	77
5.2 Líneas futuras	78
6 Bibliografía.....	81
Anexo I: Implicaciones Sociales, y/o Económicas, y/o Ambientales	87
Anexo II: Reflexiones Éticas y Sociales	88

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1 Impacto ambiental y consumo de agua en la industria textil [3]	10
Figura 2-1 Contaminación del río Ganges [14]	15
Figura 2-2 Peces muertos en el Mar Menor debido a la eutrofización [22]	17
Figura 2-3 Resinas de intercambio iónico [45]	26
Figura 2-4 Carbón activo [48]	27
Figura 2-5 Estructura de los filosilicatos [52]	28
Figura 2-6 Esquema de la estructura de HDLs [51]	29
Figura 3-1 Montaje para la preparación de la disolución [Autoría propia]	40
Figura 3-2 pHmetro EdgePH (HANNA) [Autoría propia]	41
Figura 3-3 Embudo Büchner//Sistema Kitasato [Autoría propia]	41
Figura 3-4 Secado de la HDL mediante una estufa [Autoría propia]	42
Figura 3-5 Sólido calcinado en la mufla [Autoría propia]	42
Figura 3-6 Medición realizada en el espectrofotómetro [Autoría propia]	43
Figura 3-7 Absorbancia del Naranja de Metilo según la longitud de onda	44
Figura 3-8 Experimentos a desarrollar mediante el diseño Box-Behnken [80]	46
Figura 3-9 Absorbancia del Violeta Cristal según la longitud de onda	48
Figura 4-1 Recta de calibrado de Naranja de Metilo	52
Figura 4-2 Comparación absorbancia Naranja de Metilo con diferente concentración de HDL	54
Figura 4-3 Diagrama de Pareto de efecto estandarizado	57
Figura 4-4 Superficie de contorno para la eliminación de naranja de metilo, combinando luz UV y HDL, sin H ₂ O ₂ (0%)	58
Figura 4-5 Superficie de contorno para la eliminación de naranja de metilo, combinando luz UV y HDL, y fijando la variable H ₂ O ₂ (5%)	59
Figura 4-6 Superficie de contorno para la eliminación de naranja de metilo, combinando luz UV y HDL, y fijando la variable H ₂ O ₂ (10%)	60
Figura 4-7 Resultados predichos vs. Resultados observados	61
Figura 4-8 Recta de calibrado de Violeta Cristal	65
Figura 4-9 Diagrama de Pareto de Efecto Estandarizado	69
Figura 4-10 Superficie de contorno para la eliminación de naranja de metilo, combinando luz UV y HDL, y fijando la variable H ₂ O ₂ (0%)	69
Figura 4-11 Superficie de contorno para la eliminación de naranja de metilo, combinando luz UV y HDL, y fijando la variable H ₂ O ₂ (5%)	70
Figura 4-12 Superficie de contorno para la eliminación de naranja de metilo, combinando luz UV y HDL, y fijando la variable H ₂ O ₂ (10%)	71
Figura 4-13 Resultados predichos VS Resultados observados	72

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1 Concentraciones de color y cantidad de agua generada por algunas industrias [33]	20
Tabla 2-2 Características del agua vertida en cada una de las etapas [6]	22
Tabla 2-3 Características orientativas del agua residual unificada proveniente de la Industria Textil [6]	23
Tabla 2-4 Clasificación técnicas de eliminación agentes contaminantes	24
Tabla 3-1 Combinación de los diferentes tipos de adsorbentes a estudiar	46
Tabla 3-2 Experimentos realizados mediante el procedimiento Box-Behnken	47
Tabla 3-3 Combinación de los diferentes tipos de adsorbentes a estudiar	49
Tabla 3-4 Experimentos realizados mediante el procedimiento Box-Behnken	50
Tabla 4-1 Datos de disoluciones de Naranja de Metilo.....	51
Tabla 4-2 Resultados de las diferentes mediciones aplicando HDL calcinada (5 mg/ml).....	52
Tabla 4-3 Datos obtenidos en el espectrofotómetro para diferentes cantidades de HDL	53
Tabla 4-4 Concentración final de cada una de las mediciones con una concentración de 1,25 mg/ml de HDL calcinada	53
Tabla 4-5 Concentración final de cada una de las mediciones con una concentración de 2,5 mg/ml de HDL calcinada	53
Tabla 4-6 Datos obtenidos en el espectrofotómetro para rayos UV	55
Tabla 4-7 Datos obtenidos en el espectrofotómetro para peróxido de hidrógeno	55
Tabla 4-8 Resultados del diseño Box-Behnken	56
Tabla 4-9 Datos para la obtención de la ecuación generadora de resultados	62
Tabla 4-10 Resultados de eliminación de Naranja de Metilo.....	62
Tabla 4-11 Comparación resultados experimentales con resultados predichos	63
Tabla 4-12 Datos de disoluciones de Violeta Cristal	64
Tabla 4-13 Evolución temporal de la eliminación y concentración de Violeta Cristal tratado con un 1,25 mg/ml de HDL calcinada	65
Tabla 4-14 Evolución temporal de la eliminación y concentración de Violeta Cristal tratado con un 2,5 mg/ml de HDL calcinada	66
Tabla 4-15 Evolución temporal de la eliminación y concentración de Violeta Cristal tratado con luz UV	66
Tabla 4-16 Datos obtenidos en el espectrofotómetro con un 5 % de peróxido de hidrógeno	67
Tabla 4-17 Datos obtenidos en el espectrofotómetro con un 10 % de peróxido de hidrógeno	67
Tabla 4-18 Resultados del diseño Box-Behnken.....	68
Tabla 4-19 Datos para la obtención de la ecuación generadora de resultados	73
Tabla 4-20 Resultados de eliminación de Naranja de Metilo.....	73
Tabla 4-21 Comparación resultados experimentales con resultados predichos	74

Tabla 4-22 Resultados de adsorción mediante la misma HDL	75
Tabla 4-23 Resultados tras la desorción de la HDL	75

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción

El acceso al agua potable se ha visto reducido a lo largo de los años. Aunque parezca que es un bien que no tiene fin debido a las enormes cantidades que hay en nuestro planeta, no es así. Concretamente, se trata de un bien muy limitado por varias razones. Únicamente el 2,5 % del agua del planeta es agua dulce, encontrándose el 69 % en glaciares y hielos, el 30 % en aguas subterráneas, el 0,7 % en permafrost y el 0,3 % en lagos y ríos siendo ésta la fuente que usamos para nuestro día a día. Si a esto le sumamos la contaminación que el ser humano ejerce, provocamos que la cantidad disponible sea aún menor. Además, la contaminación provoca otros serios problemas, algunos ejemplos pueden ser [1]:

- Peligros para la salud de las personas: a través del agua contaminada se transmite una gran variedad de enfermedades, destacando el cólera, la Giardiasis, la fiebre tifoidea y la diarrea. Incluso se encuentran casos en naciones ricas, donde una descarga ilegal o la escorrentía de las granjas y áreas urbanas contribuyen en la propagación de bacterias y virus.
- Pérdida de biodiversidad: cuando hay una gran cantidad de nutrientes en el agua, principalmente nitrógeno y fósforo, aparece una proliferación de algas descontrolada reduciendo considerablemente los niveles de oxígeno en el agua. Esto es conocido como eutrofización, causando la muerte de plantas y peces debido a esta falta de oxígeno, formándose “zonas muertas” donde no hay vida.
- Alteración de los hábitats acuáticos: los ecosistemas dependen de una red compleja de animales, plantas, bacterias y hongos conectados entre sí. Por lo que, si alguno de ellos sufre algún daño, se puede ocasionar una reacción en cadena poniéndose en peligro ecosistemas enteros.
- Pérdidas económicas: siempre que ocurre una contaminación inesperada por cualquier razón, las consecuencias económicas son enormes, ya que el agua al ser un bien crucial, afecta a todos, desde el sector industrial hasta la población, animales, cultivos, etc.

1.2 Antecedentes

Una de las industrias que se encuentra recientemente en el punto de mira por las grandes cantidades de agua que utiliza y por consiguiente, las aguas residuales que genera, es la industria textil. A lo largo

de las últimas décadas, el consumo de ropa ha crecido exponencialmente, lo que ha conllevado que la industria haya avanzado hacia un estilo denominado *fast fashion*, por el que se fabrica, generalmente, de menor calidad y de menor vida útil, provocando una mayor generación de prendas desechables en un tiempo menor [2]. Debido a ello surgió la necesidad de tecnificar los procesos y de que las prendas sean creadas mediante el uso de fibras sintéticas como el poliéster, poliamida, nylon y elastano. Todo esto provocó el incremento de la utilización de sustancias químicas como ácidos, sulfatos y fenoles entre otros, ya que son necesarios en la transformación de las fibras sintéticas en telas [3].

El principal problema no es en sí el hecho de que se generen grandes cantidades de aguas residuales, sino que los productos químicos utilizados en los diferentes procesos de producción son muy persistentes en el medio y a la vez peligrosos, llegando a ser invisibles para los ecosistemas. Aun así, lo más impactante es que la mayoría de los consumidores desconocen la gravedad de la situación y el impacto real que esto conlleva como se puede ver en la Figura 1-1 [3].

El modelo económico predominante en la industria textil es el lineal, provocando que la generación de costes y desperdicios de recursos económicos y ecológicos sea muy elevada. Además, es considerada la segunda industria más contaminante del planeta, después de la petrolífera, siendo la responsable de la generación del 20 % de las aguas residuales mundiales y el 8 % de las emisiones de dióxido de carbono que se emiten a la atmósfera [4].



Figura 1-1 Impacto ambiental y consumo de agua en la industria textil [3]

Concretamente, los principales efectos de este sector sobre el medio ambiente son [5]:

- Uso del agua: no solo se necesitan grandes cantidades de agua en el proceso de producción de prendas textiles, sino que también en el cultivo de algodón y otras fibras. Por ejemplo, en

el 2015 en la UE se usaron 79.000 millones de metros cúbicos de agua, mientras que para el 2017 ascendió hasta los 266.000 millones. Además, para el caso de una camiseta de algodón, son necesarios 2.700 litros cuando si esta cantidad la comparamos con la que usa una persona para hidratarse, la utilizaría durante dos años y medio.

- Contaminación del agua: se estima que en el lavado de productos sintéticos se liberan al océano cada año unos 0,5 millones de toneladas de microfibras, representando el 35 % de los microplásticos primarios liberados en el medio ambiente pudiendo terminar en muchas ocasiones en la cadena alimentaria. También juegan un papel fundamental los colorantes, ya que no solo afectan en el proceso de la fotosíntesis al disminuir la penetración de luz en el agua, sino que además poseen propiedades cancerígenas y mutagénicas en los diferentes organismos del medio.
- Emisiones de gases de efecto invernadero: según la Agencia Europea del Medio Ambiente, en el 2017 en la UE se emitieron alrededor de 654 kg de emisiones de CO_2 por persona, suponiendo mayor cantidad que todos los vuelos internacionales y el transporte marítimo juntos.
- Residuos textiles en los vertederos: desde 1996, el consumo por persona de un europeo ha aumentado un 40 %, usando casi 26 kg de textiles y deshaciéndose de 11 kg de ellos cada año. Sin embargo, si fuesen donados podrían ser exportados a otros países reduciéndose en cierta medida el problema, pero por el contrario menos del 1 % de la ropa a nivel mundial se recicla como nuevas prendas de vestir.

Respecto a la legislación que existe hoy en día sobre el vertido de aguas residuales a ríos y océanos, se encuentra dividida entre los diferentes países, ya que cada uno de ellos tiene una en concreto para su territorio. Sin embargo, en el caso en concreto de la UE, sí que existe unas directivas genéricas que deben cumplir los estados miembros, las cuales son [6]:

- Directiva 91/271/CEE del Consejo, de 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas.
- Directiva 2010/75/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 24 de noviembre de 2010, sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación).
- Directiva 2020/2184 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2020, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano.

Y para el caso de España, la legislación vigente es [5, 6]:

- Real Decreto-Ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas.
- Real Decreto 509/1996, de 15 de marzo, por el que se desarrolla el Real Decreto-Ley 11/1995, de 28 de diciembre, por el que se aprueba el Reglamento sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas.
- Resolución de 25 de mayo de 1998, de la Secretaría de Estado de Aguas y Costas, por la que se declaran "zonas sensibles" las cuencas hidrográficas intermunicipales.

- Real Decreto Legislativo 1/2001, de 20 de julio, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas.
- Resolución de 1 de julio de 2006, de la Secretaría General para el Territorio y la Biodiversidad, por la que se declaran las Zonas Sensibles de las Cuencas Intermunicipales.
- Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas.
- Orden ARM/1312/2009, de 20 de mayo, por la que se regulan los sistemas de control efectivo de los volúmenes de agua utilizados por las operaciones en el dominio público hidráulico, los retornos al dominio público hidráulico y los vertidos al mismo.
- Resolución de 30 de junio de 2011, de la Secretaría de Estado de Medio Rural y Agua, por la que se declaran zonas sensibles en cuencas intermunicipales.
- Orden AAA/2056/2014, de 27 de octubre, por la que se aprueban los modelos oficiales de solicitud de autorización y declaración de vertido.
- Real Decreto 817/2015, de 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental.

1.3 Justificación

Este proyecto surge de la necesidad de encontrar nuevos métodos mediante los que mejorar la depuración de las aguas residuales procedentes de la industria textil, concretamente en la eliminación de los colorantes vertidos al medio.

Como se detallará más adelante (epígrafe 2.4.2), actualmente los métodos convencionales son muy costosos y no lo suficientemente eficientes. Por ello, hoy en día hay numerosas investigaciones que buscan nuevos sistemas de tratamiento con mayor facilidad de aplicación, más económicos y a la vez de mejor rendimiento de eliminación de contaminantes como los colorantes que tiñen el agua [8].

Algunas de estas investigaciones están centradas en la aplicación de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) con luz ultravioleta, y la utilización de hidrotalcita (HDL), tecnologías también estudiadas a lo largo del presente Trabajo Fin de Grado. Aunque todavía no se han llevado a gran escala, hay indicios de que la probabilidad de que esto ocurra aumenta con el tiempo, ya que los rendimientos proporcionados por varios estudios son elevados, llegándose a valores del 70 % para el primer caso [8, 9] y a valores del 97-98 % para el segundo [11].

1.4 Objetivos

Teniendo en cuenta lo presentado anteriormente, es evidente que es necesario continuar con la investigación de estos métodos de eliminación de colorantes de las aguas residuales de la industria textil, surgiendo así la necesidad de la realización del presente Trabajo de Fin de Grado, siendo los objetivos a cumplir los siguientes:

- Selección de los colorantes a estudiar que cumplan las condiciones de tener estructuras moleculares distintas, y que absorban la luz en diferentes longitudes de onda para poder cubrir un amplio rango del espectro.

- Para cada colorante, probar la eficacia de 3 tecnologías por separado e identificar las variables que influyen en la eliminación para cada técnica.
- Para cada colorante, probar la combinación de las 3 técnicas, realizando un diseño experimental Box-Behnken, que nos permite determinar el método más óptimo y la predicción de resultados en condiciones no ensayadas.
- En el caso de la hidrotalcita, probar la capacidad de ser reutilizada, es decir el número de veces que se puede volver a utilizar sin apreciar una disminución de su eficacia. Una vez se alcance este límite se pretende determinar si es posible recuperar la eficacia inicial.

1.5 Estructura

Respecto a la elaboración y estructura del trabajo a desarrollar, se busca una presentación que sea intuitiva con el fin de facilitar así su entendimiento. Tras el primer apartado de introducción donde se presenta el por qué del trabajo, se comenzará con una breve explicación de qué es la contaminación del agua y sus diferentes puntos de origen. Acto seguido, se explican los tipos de contaminantes que existen, y además se habla sobre las aguas residuales en la industria textil ya que la mayor parte de la contaminación mediante colorantes procede de ésta. Finalmente, se comentan las técnicas de eliminación de agentes contaminantes que se utilizan en la actualidad haciendo más hincapié en las técnicas tanto convencionales como innovadoras de la industria textil.

Una vez concluido el estado del arte, empieza la fase experimental, donde se detallan todos los procedimientos seguidos. Lo primero de todo es la elección de los dos colorantes con lo que se realizan los experimentos, la creación de la HDL y la explicación de los diferentes experimentos realizados a ambos colorantes.

A continuación, se procede a la exposición de todos los resultados obtenidos además de su correspondiente justificación y explicación.

Finalmente, se presentarán las conclusiones a las que se han llegado basadas en los datos expuestos anteriormente, pudiéndose introducir unas líneas futuras en el caso de que sea necesario una continuación de la investigación.

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 Contaminación del agua y origen

Cada vez el número de sequías y la gravedad de éstas son mayores, recordándonos que el agua es un bien principal que necesitamos para sobrevivir no solo respecto a nuestra salud, sino también enfocado al desarrollo socioeconómico, la producción de energía y la adaptación al cambio climático entre otros. Por ello, hoy en día, uno de nuestros principales retos como sociedad es disminuir hasta conseguir la total eliminación de la contaminación de ríos, mares, océanos, canales, lagos y embalses.

Un ejemplo de contaminación del agua muy señalado es el caso del río Ganges. Si únicamente nos fijamos en sus aguas limpias y cristalinas por la ciudad india de Rishikesh, situadas en las puertas del Himalaya, no parece presentar ningún problema ambiental, mientras que en su desembocadura su cauce es uno de los más contaminados del mundo (Figura 2-1), con concentraciones de bacterias fecales que alcanzan hasta 31 millones por cada 100 millones provocando una propagación de infecciones lo que supone un gran problema de salud pública [11, 12].



Figura 2-1 Contaminación del río Ganges [14]

Con todo esto nos hacemos la pregunta de qué es la contaminación del agua. Pues sería aquella agua cuya composición natural se ve alterada de tal modo que no es apta para el consumo humano, ni para la industria, la agricultura, la pesca, las actividades recreativas y la vida natural. Además, es una fuente enorme de transmisión de enfermedades como la diarrea, el cólera y la fiebre tifoidea entre otras [12].

Para poder evitar que esto ocurra, hay que depurar las aguas residuales para que una vez sean liberadas al medio lo hagan sin ningún tipo de contaminación. Dependiendo de la procedencia de éstas, van a poseer uno tipo de contaminante u otro conllevando una serie de tratamientos específicos para cada caso, por lo que su clasificación es fundamental, siendo la comúnmente utilizada la siguiente:

2.1.1 Domésticas

Son todas las aguas que son vertidas en una vivienda, subdividiéndose en aguas negras (materia fecal y orines), aguas grises (ducha, bañera y lavabo), aguas con grasas y aceites (procedentes de la cocina) y aguas de limpieza. El conjunto de estas aguas, son dirigidas hacia el sistema de alcantarillado, para que posteriormente acaben en un sistema de tratamiento como pueden ser una fosa séptica, fosa con filtro biológico o depuradora de oxidación total. Se caracterizan por tener elevadas concentraciones de materia orgánica, sólidos, patógenos y nutrientes. No suelen contener productos químicos tóxicos [15].

2.1.2 Industriales

Son las aguas que proceden de alguna industria, independientemente del proceso en el que hayan sido utilizadas. Antes de ser devueltas al medio natural, a la red de saneamiento o ser reutilizadas en la propia planta, deben pasar por un proceso de descontaminación. Éste dependerá de los contaminantes químicos tóxicos que posee el agua siendo fundamental su caracterización, ya que no son los mismos los procedentes de lavanderías industriales (aceites, grasas y pelusas), que los de una fábrica de productos químicos (amoníaco, cromo, fenoles y sulfuros) [16].

2.1.3 Urbanas

Son las aguas formadas por la mezcla de las aguas residuales domésticas, industriales (dependiendo del tipo de industria) y las aguas de escorrentía pluvial. Lo habitual es que sean almacenadas en un sistema colector, y posteriormente son dirigidas hasta una planta EDAR (Estación Depuradora de Aguas Residuales), mediante un emisario terrestre. Además, aquellas industrias que viertan sus aguas en esta red colectora, deberán acondicionarlas previamente [17].

2.2 Principales contaminantes del agua

2.2.1 Materia orgánica

La mayor parte de la materia orgánica que contamina el agua procede de los desechos de alimentos y de las aguas negras tanto domésticas como industriales. Si el agua no es tratada, la materia orgánica se descompone por la acción de bacterias y protozoos fundamentalmente, mediante una serie de reacciones químicas que necesitan el oxígeno disuelto en el agua, provocando que cada vez su porcentaje sea menor ya que su consumo es mayor que el repuesto desde la atmósfera. Esto conlleva que los organismos acuáticos empiecen a competir por el oxígeno, viéndose afectada la distribución de la vida acuática [18].

Un parámetro de gran utilidad para determinar la contaminación del agua es la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO), que mide la cantidad de oxígeno que es consumido por las bacterias mientras realizan la descomposición de la materia orgánica.

La DBO de una muestra de agua indica concretamente la cantidad de miligramos de oxígeno disuelto por cada litro de agua, que es utilizado por las bacterias mientras consumen los desechos orgánicos. Por ejemplo, si el resultado de la prueba es una DBO grande, significa que se requiere una gran cantidad de oxígeno para descomponer la materia orgánica, por consiguiente, la contaminación del agua es elevada.

Concretamente, el agua potable tiene unos valores de DBO comprendidos entre los 0,75 y 1,5 ppm, considerándose como agua contaminada si se supera el valor de 5 ppm. En el caso de las aguas residuales industriales, los valores de DBO oscilan entre 500 y 10000 ppm siendo necesaria la aplicación de tratamientos antes de realizar su vertido al medio natural [18].

Además, también existe otro parámetro muy utilizado al igual que el anteriormente descrito, llamado DQO (Demanda Química de Oxígeno). Su función es indicar la cantidad de oxígeno que es necesaria para la oxidación de la materia orgánica por medios químicos y así lograr convertirla en CO_2 y H_2O , siendo su valor mayor cuanto más contaminada se encuentre el agua. La principal diferencia entre DBO y DQO es que en la primera únicamente se detecta el material orgánico que es biodegradable, mientras que en la segunda se tiene en cuenta todo, buscándose la oxidación completa de la muestra. Es decir, es químicamente oxidado todo el material orgánico, biodegradable y no biodegradable, conllevando que siempre el valor de ésta va a ser mayor que el de DBO [19].

Para conseguir la eliminación tanto de la DBO como DQO, existen una serie de tratamiento destacando los fisicoquímicos con la coagulación y floculación, el ozono que además es capaz de eliminar el olor del agua, y finalmente la electrocoagulación que es un proceso muy parecido al de coagulación, pero usando energía eléctrica [20].

2.2.2 Nutrientes

Los principales nutrientes que afectan en la contaminación del agua son el nitrógeno y el fósforo, ya que son utilizados por las algas y plantas acuáticas para su crecimiento, provocando la aparición de la eutrofización. Este fenómeno consiste en un aporte excesivo de estos nutrientes al agua provocando una proliferación descontrolada de algas perturbándose considerablemente el equilibrio natural de los ecosistemas acuáticos y deteriorando la calidad del agua, llegando incluso a afectar la supervivencia de los peces (Figura 2-2) [21].



Figura 2-2 Peces muertos en el Mar Menor debido a la eutrofización [22]

Las principales fuentes de contaminación de nutrientes son [21]:

- Agricultura: en la producción agrícola se utilizan fertilizantes químicos y estiércol animal que contienen mucho nitrógeno y fósforo que a través de la tierra se filtran terminando por contaminar las aguas subterráneas.

- Aguas residuales: en los sistemas de alcantarillado de los sistemas municipales no se suelen eliminar los nutrientes de los desechos urbanos.
- Combustibles fósiles: ampliamente utilizados hoy en día, liberando al aire libre grandes cantidades de óxido de nitrógeno que termina contaminando los cuerpos de agua.
- Aguas pluviales: arrastran el nitrógeno y el fósforo del suelo, techos, carreteras...

Las soluciones que existen son dos, controlar las fuentes de nutrientes contaminantes y restaurar los sistemas dañados.

Respecto a la primera opción, cabe mejorar los sistemas de depuración de aguas residuales y pluviales. Además, las empresas se deben de encargar de reducir sus emisiones al aire y al agua, a través de la inversión en eficiencia energética ya que mediante la utilización de energías renovables se reduce drásticamente el uso de combustibles fósiles. También se engloba en este campo a la agricultura puesto que, si utilizan unas cantidades justas tanto de fertilizantes como de estiércol y además en el momento justo, se disminuiría la erosión del suelo y las pérdidas de nutrientes en los cursos de agua [21].

Para la restauración de los sistemas dañados existen varios métodos como atrapar y eliminar fósforo del sistema, o intentar controlar el crecimiento de las algas químicamente. Uno de los más efectivos y menos dañino para el medio es la utilización de la tecnología ultrasónica de control de algas, porque es inofensiva para todos los organismos acuáticos y se puede utilizar en lagos y depósitos de agua potable [21].

2.2.3 Patógenos

Los patógenos más usuales que podemos encontrar en aguas contaminadas son las bacterias, virus y hongos. Su crecimiento o proliferación descontrolada es debida directa o indirectamente a cambios en el medio ambiente y en la población como son: la urbanización masiva, un crecimiento industrial exponencial y la disposición inadecuada de excretas humanas y animales [23].

La forma de actuar de los virus consiste en infectar una célula, tanto animal como vegetal como bacteriana, y replicarse a sí mismos en su interior donde crecen y se desarrollan. Respecto a las bacterias, son organismos más complejos que los virus, ya que no llegan a infectar a una célula para poder evolucionar, simplemente se alimentan de materia orgánica para su supervivencia. Por último, en el caso de los hongos, descomponen la materia orgánica en pequeñas moléculas y después son absorbidas por las membranas de sus células. Aunque muchos son beneficiosos para nuestra salud, también hay una gran mayoría que son perjudiciales sobre todo si son ingeridos [24].

Las enfermedades que se pueden padecer al tomar agua contaminada por patógenos son variadas, aunque las más comunes son gastroenteritis (bacteria *Vibrio parahaemolyticus* y *Escherichia coli*), el cólera (bacteria *Vibrio cholerae*) y la fiebre tifoidea (bacteria *Salmonella typhi*). Sin embargo, en aguas tratadas su probabilidad es muy baja, ocurriendo normalmente en lugares poco desarrollados donde los sistemas de tratamiento de agua están menos implantados y el acceso al agua potable está mucho más limitado [21, 22].

Para la eliminación y por consiguiente depuración del agua, existen varios métodos utilizados tanto por separado como en conjunto, siendo estos productos químicos, esterilización mediante rayos UV, ósmosis inversa y nanofiltración.

2.2.4 *Productos químicos tóxicos*

El grupo de productos químicos tóxicos que contaminan el agua engloba un gran número de compuestos independientes entre sí, con propiedades diferentes, y cuya presencia dependerá de la fuente contaminante. Entre ellos los más habituales o destacables se detallan a continuación.

- Metales pesados: hoy en día la industria utiliza metales pesados (plomo, hierro y estaño entre otros) para la extracción de un material en concreto o en la refinación de un producto en específico. Esto conlleva que finalmente los metales pesados utilizados acaben en los ríos aumentando su toxicidad, provocando serios problemas tanto a nivel ambiental como para los humanos, pues dado que son persistentes se acumulan en la cadena trófica y originan multitud de daños, desde erupciones cutáneas hasta úlceras y daño en los riñones entre otros [26].

Debido a todos estos problemas, se llevan a cabo diferentes métodos con la intención de retenerlos y así finalmente poder retirarlos. Los más utilizados son precipitación, oxidoreducción, intercambio iónico, filtración, tratamiento electroquímico, tecnologías de membrana y recuperación por evaporación, adsorción y bioadsorción [26].

- Pesticidas, herbicidas e insecticidas: permiten controlar el crecimiento de malas hierbas y evitan la aparición de plagas de insectos, obteniéndose como resultado un aumento considerable de la producción de alimentos. Sin embargo, los pesticidas utilizados terminan en el suelo, donde se filtran llegando a aguas subterráneas y ríos, alterando sus ecosistemas y deteriorando la calidad del agua potable [27]. Los dos principales inconvenientes que provocan son la pérdida de biodiversidad, ya que elimina organismos beneficiosos para el medio ambiente y riesgos para la salud asociados a su consumo mediante agua o alimentos [28]. Respecto a su eliminación del agua contaminada, el método más efectivo a día de hoy es la ósmosis inversa y la filtración mediante carbón activado, lográndose a lograr una eficiencia con valores entre el 97 y 99 % [29].
- Productos farmacéuticos: son considerados como contaminantes emergentes, ya que ha sido durante los últimos 20 años cuando han sido reconocidos como problema ambiental por las agencias regulatorias y la Comisión Europea. El modo que tienen de llegar a los sistemas acuáticos es fundamentalmente a través de la ingestión y posterior excreción como compuestos principales no metabolizados o como metabolitos, conllevando que las mayores concentraciones se encuentren en las aguas residuales de las ciudades [30].

Aunque los productos farmacéuticos están diseñados para mejorar la salud humana y animal, su exposición a ellos durante un tiempo prolongado provoca efectos nocivos debido a su pseudopersistencia y actividad biológica. El estudio de los efectos que provocan en el medio está aún muy poco desarrollado, aunque hay ejemplos como es el caso del pez cebra que ha sufrido impactos en la reproducción y cambios histopatológicos [30]. Además, pueden contribuir al aumento en la resistencia a antibióticos en los humanos ya que al ingerir bacterias que han estado expuestas a los antibióticos, estas son capaces de desarrollar resistencia que luego se transmite al ser humano [31].

Respecto a su eliminación, las técnicas utilizadas son la adsorción por carbón activado, procesos avanzados de oxidación, membrana de separación y procesos biológicos. Pero los rendimientos que poseen no son lo suficientemente elevados por lo que la investigación en mejorarlos sigue estando vigente [30].

2.2.5 Colorantes

A día de hoy, existe una gran variedad de colorantes que son utilizados por las industrias para diferentes fines. Sin embargo, se pueden clasificar en naturales y sintéticos.

Los colorantes naturales son aquellos que proceden de invertebrados, minerales o plantas, aunque su procedencia predominante es de los vegetales como raíces, bayas o cortezas, y de otras fuentes arqueológicas como hongos y líquenes. Sus principales ventajas son que, al ser naturales, están en armonía con la naturaleza por lo que no causan problemas de eliminación y son biodegradables. Algunos ejemplos pueden ser el rojo violeta del insecto Lac o el púrpura del caracol Murex de origen animal, y el amarillo mostaza oscuro de la resina del árbol Gamboge o el marrón del Catecú de origen vegetal. Respecto a los colorantes sintéticos, que se fabrican principalmente a partir de anilina o cromo, son los más usados en las industrias y muy contaminantes. Su clasificación se lleva a cabo mediante el modo de aplicación que utilizan, como pueden ser los colorantes de azufre (se disuelven en agua antes de su aplicación) o colorantes reactivos (reaccionan con el polímero de la fibra) [32].

Durante el proceso de producción, parte de ellos acaba en las aguas residuales provocando su contaminación. Las principales industrias generadoras de colorantes son las indicadas en la Tabla 2-1. Como se puede observar, la industria de pulpa y papel, y la textil generan unas cantidades de agua muy superiores al resto de industrias, y además respecto a la concentración de color según las unidades hazen (unidades que miden el color de un agua basados en los colores de los patrones líquidos de la solución de platino-cobalto), destaca la textil por lo que se puede deducir que es la más contaminante [33], [34].

Industria	Cantidad de agua generada (m^3/t)	Concentración de color (unidades hazen)
Azucarera	0,4 caña triturada	150 – 200
Cervecería	0,25 cerveza producida	200 – 300
Destilería	12 de alcohol producido	200 – 300
Curtido	28 de piel	400 – 500
Pulpa y papel	175 de papel	100 – 600
Textil	120 de fibra	1100 – 1300

Tabla 2-1 Concentraciones de color y cantidad de agua generada por algunas industrias [33]

Los colorantes son altamente resistentes, incluso a la degradación microbiana, lo que dificulta su eliminación a través de las plantas de tratamiento convencionales. Algunos de los problemas que generan al medio son la reducción de la germinación de las semillas y el crecimiento de algunos vegetales, disminución de las proteínas en el hígado de algunos animales como es el caso de las ratas albinas, y en los humanos pueden causar genotoxicidad principalmente a los trabajadores de la industria textil [33].

En términos generales, los colorantes son visibles incluso para concentraciones muy pequeñas, por lo que se tiene que llegar a lograr una reducción de éstos de hasta un 98% para así cumplir con las diferentes normativas regulatorias. Por esta razón hay una fuerte demanda de tecnologías que permitan su eliminación lográndose así la reutilización de los importantes volúmenes de agua que son consumidos durante los procesos industriales. Sin embargo, se trata de compuestos altamente resistentes, incluso a la degradación microbiana, lo que dificulta su eliminación a través de las plantas de tratamiento convencionales. Algunas de las técnicas de eliminación utilizadas mayoritariamente son la adsorción, transformación química, incineración, ozonización y fotocátalisis, aunque estas tecnologías resultan costosas [33].

2.3 Aguas residuales en la industria textil

2.3.1 Generalidades

La industria textil es una de las industrias en las que más consumo de agua se lleva a cabo, concretamente entre 80 y 150 L por kg de tela procesada, en función del tipo de fibras que sean utilizadas para la confección de la ropa (algodón, lana, nylon, poliéster, etc.) y de la maquinaria que se utilice [6].

Por consiguiente, esto provoca que sea una de las industrias que más aguas residuales produce ya que se aplican muchos reactivos a lo largo de las diferentes etapas del proceso de fabricación, siendo en su mayoría no biodegradables y persistentes en el medio. Según datos de la ONU, la industria textil ha llegado a ser la responsable del 20% del agua contaminada del mundo [35]. Además, los colorantes utilizados son muy contaminantes, ya que han sido diseñados con una gran resistencia a la degradación biológica y durabilidad en el tiempo [6].

Con el paso del tiempo, la conciencia social respecto al medio ambiente ha aumentado, provocando que algunas marcas del sector textil estén implementando mejoras en el tratamiento de sus aguas residuales, además de buscar métodos que hagan sus sistemas de producción más eficientes y las prendas con una mayor duración a lo largo del tiempo. Por ejemplo, encontramos el ejemplo de H&M, que lanzó una colaboración con Colorifix, que es una empresa que realiza el proceso de teñido de las prendas mediante bacterias que generan los colorantes de forma 100% natural, reduciendo el consumo de agua respecto al método convencional en un 68% y sin verter ningún producto tóxico al medio [35].

2.3.2 Características

La producción textil se divide en diferentes etapas a lo largo de su proceso de producción, vertiéndose en cada una de ellas un agua residual con unas características propias. Por regla general, las etapas las podemos agrupar en las siguientes (Tabla 2-2):

Etapa	Características	pH	Sólidos disueltos (mg/L)	Sólidos en suspensión (mg/L)	Color	DBO5 (mg/L)	DQO (mg/L)	Cloruros (mg/L)	Sulfatos (mg/L)
Lavado	DBO5 elevada, biocidas, desinfectantes, insecticidas, sosa, jabones.	9-14	12000-30000	1000-2000	-	2500-3500	10000-20000	-	-
Blanqueo	Peróxido de hidrógeno, estabilizantes, alta basicidad	8-11	2500-11000	200-400	-	100-500	1200-1600	-	-
Mercerizado	Alta basicidad, sosa	8-10	2000-2600	600-1900	fuerte coloración	50-120	250-400	350-2000	-
Tintura y acabados	Metales pesados, alta salinidad, tensioactivos, colorantes, alta carga orgánica, disolventes, ácidos y bases.	1-10	1500-4000	50-350	fuerte coloración	100-400	400-1400	-	-

Tabla 2-2 Características del agua vertida en cada una de las etapas [6]

Lo que se suele hacer es la unificación de todas las aguas residuales procedentes de las anteriores etapas, formándose un único efluente a través de un tanque o arqueta de mezcla y homogeneización. Con esto se consigue tener un solo tipo de agua residual que es más fácil de tratar, cuyas características son (Tabla 2-3):

Parámetro	Valor	Unidades
pH	10	–
Conductividad	1380	µS/cm
Temperatura	20 – 40	°C
COT	620	mg/L
SST	160	mg/L
DQO	1650	mg/L
DBO5	460	mg/L
Color	2900	Unid. Hazen
Fósforo Total	1,5	mg/L
Nitrógeno Total	25	mg/L
Cloruros	1300	mg/L

Tabla 2-3 Características orientativas del agua residual unificada proveniente de la Industria Textil [6]

2.4 Técnicas de eliminación de agentes contaminantes en el agua

2.4.1 Técnicas generales

Hoy en día, existen una gran variedad de técnicas y tratamientos con la finalidad de eliminar los agentes contaminantes que podemos encontrar en las aguas, clasificándose principalmente en técnicas físicas, químicas y biológicas (Tabla 2-4):

Físicas	Químicas	Biológicas
Filtración	Precipitación química	Reactor de fangos activados
Sedimentación	Cristalización	Reactor biológico de membranas
Flotación	H ₂ O ₂	Reactor anaeróbico UASB
Resinas sintéticas o polímeros		
Carbón activo		
Alúmina activada y Zeolitas		
Hidrotalcita		
Luz UV		

Tabla 2-4 Clasificación técnicas de eliminación agentes contaminantes

2.4.1.1 Filtración

La filtración es un método de separación física en la que se separa un sólido de un fluido tanto líquido como gas. Para ello se interpone un medio permeable que es capaz de retener las partículas sólidas mientras que deja pasar al fluido sin ningún tipo de problema.

En el caso de los laboratorios se utiliza el papel de filtro, que es una especie de tamiz con tamaño de poro muy pequeño que permite el paso del líquido, pero no del sólido. Si se quiere acelerar el proceso habría que utilizar vacío, usándose un embudo tipo Büchner y un frasco Kitasato por el que se hace al vacío puesto que tiene una bocina especial por la que se hace pasar agua del grifo a una velocidad determinada. Para las industrias, encontramos muchos tipos de filtros como pueden ser filtros de arena, filtros prensa, filtros de banda, filtros de disco y filtros de tambor, con sus respectivas variantes para cada uno de ellos [36].

2.4.1.2 Sedimentación

La sedimentación como técnica de separación de mezclas consiste en dejar en reposo un recipiente en el que se encuentran un sólido y un líquido o gas. Con esto se consigue que debido a la mayor densidad que presenta el sólido, se deposite con el paso del tiempo en el fondo. Existen varios métodos [37]:

- Sedimentación por gravedad: las partículas sólidas sedimentan de forma natural.
- Sedimentación libre o discreta: se vierte la mezcla sobre un decantador el cual acelera el proceso de sedimentación gracias a la disminución de fluctuación que ejerce sobre las partículas.
- Sedimentación difusa de partículas floculadas: se le añaden a la mezcla agentes químicos que provocan la unión de las partículas entre sí, por lo que al aumentar su tamaño también aumenta su densidad y así la sedimentación es más rápida.

2.4.1.3 Flotación

El proceso de flotación consiste en la eliminación de sustancias sólidas menos densas que se sitúan en la capa superficial del agua, tales como aceites, grasas y jabones. Mediante este método se puede

llegar a eliminar hasta el 75 % del total de partículas suspendidas, llevándose a cabo gracias a la utilización de equipos por aire de cavitación (CAF) o mediante los flotadores por aire disuelto (DAF) [38], [39].

- CAF: su modo de funcionamiento es mediante la inyección de microburbujas al flujo de aguas residuales, sin suministro alguno de aire. Estas microburbujas son las encargadas de arrastrar la materia disuelta hasta la superficie, para que posteriormente sea retirada [40].
- DAF: consiste en la introducción de burbujas de aire finas al agua contaminada, por la parte inferior de una cámara de flotación. Esto provoca la formación de flóculos de sólidos ya que las partículas se adhieren a las burbujas por lo que finalmente son llevadas hasta la superficie, donde son eliminadas mediante un raspador [41].

2.4.1.4 Adsorción

La adsorción es otro de los métodos de tratamiento de aguas residuales más utilizados hoy en día. Su utilización se suele llevar a cabo en términos generales una vez se haya aplicado algún tratamiento previo como sería el caso de uno biológico para aguas urbanas, siendo la adsorción considerada como un tratamiento de refinado [42].

Su modo de funcionamiento es la captación de sustancias solubles en la superficie de un sólido tales como pesticidas y colorantes, lográndose así separar componentes líquidos y evitar que éstos se transfieran a un sólido adsorbente. Para aumentar la eficiencia del sistema, se busca que el fluido pase de forma continua a través del adsorbente hasta que se sature y no pueda seguir absorbiendo. Otro factor fundamental es la superficie de adsorción del sólido, ya que cuanto mayor sea ésta, más cantidad de sólido es capaz de absorber y por tanto extraer del agua contaminada.

Entre los factores principales que condicionan el proceso de adsorción, podemos destacar [42]:

- Peso molecular: mayor adsorción cuanto mayor peso
- Estructura molecular: cuanto más ramificada mejor
- Polaridad: mejor adsorción cuanto menos polaridad
- Grado de saturación: los insaturados son los óptimos

Aunque hoy en día existen muchos sólidos que se usan para el desarrollo de la adsorción, el predominante sigue siendo el carbón activo, incluso con el hecho de que hay otras opciones con mejores prestaciones. Los adsorbentes más conocidos son: alúmina activa, las zeolitas, carbón activo, arcillas y resinas o polímeros.

2.4.1.4.1 Resinas sintéticas o polímeros

Las resinas de intercambio iónico son materiales sintéticos utilizados principalmente en el tratamiento de aguas procedentes de la industria, usándose para adsorber compuestos orgánicos no polares (Figura 2-3). Su modo de funcionamiento es muy simple, ya que una vez que el agua pasa a través de la resina ésta adquiere los iones del agua (magnesio, calcio, sodio...), a la vez que cede la cantidad proporcional de carga de protones o hidroxilos. Según la forma en la que se eliminan los cationes y los aniones, encontramos diferentes tipos como resinas catiónicas de ácido fuerte (intercambian sodios o protones), catiónicas de ácido débil (usando bicarbonatos), aniónicas de base fuerte (para eliminar carbonatos y silicatos) y aniónicas de base débil (eliminan los aniones de ácidos fuertes [43]). Una vez que las resinas se encuentran saturadas y no son capaces de intercambiar más iones, deben ser restablecidas a través de una disolución regenerante.

Además, las resinas también son utilizadas para adsorber fármacos del agua, purificándola y desechándolos ya que hoy en día el uso de los medicamentos no para de crecer y éstos poseen un gran efecto nocivo para el medio ambiente [44].

Otra importante aplicación de estas resinas es la nanofiltración. Su principal objetivo es el ablandamiento del agua, es decir, la reducción de la concentración de calcio y magnesio para así disminuir el taponamiento de tuberías en instalaciones. Son capaces de eliminar prácticamente todo tipo de tamaños de partículas, por lo que la eficiencia asciende casi al 100 % [44].



Figura 2-3 Resinas de intercambio iónico [45]

2.4.1.4.2 Carbón activo

Es el sistema de depuración por adsorción de aguas más utilizado en la actualidad (Figura 2-4). La obtención de este material se realiza mediante carbonización y activación de los materiales orgánicos para así poder obtener un alto grado de porosidad y una óptima superficie intraparticular. Una de sus principales ventajas es la variedad de tipos que existen y por consiguiente el abanico de usos es enorme, puesto que tiene áreas superficiales comprendidas entre las 300 – 1200 m²/g y diámetros de poro entre los 10 – 60 angstroms.

Respecto a la estructura porosa, encontramos dos tipos de estructuras según la difracción de rayos X. El primero lo forman microcristales que son semejantes al grafito con capas paralelas de átomos de carbono ordenados hexagonalmente. Por el contrario, el segundo caso es un retículo tridimensional de hexágonos de carbono desordenados. Según su tamaño, encontramos 3 tipos [46]:

- Microporos: tamaños menores que 2 nm. La adsorción ocurre principalmente en ellos
- Mesoporos: tamaños comprendidos entre 2 – 50 nm
- Macroporos: mayores que 50 nm. Sirven de transporte de adsorbato hasta los microporos

Además, según la tarea a realizar se usará el carbón activo de una forma o de otra. Las posibilidades son [42]:

- Carbón activo de tipo granular (GAC): el contacto entre el carbón activo y el agua residual se lleva a cabo mediante una columna. Es decir, el agua se introduce por la parte inferior de la columna, ascendiendo paulatinamente hasta llegar al tope superior de ésta. Mientras tanto, el carbón activo elimina los sólidos orgánicos que hayan sobrevivido a los tratamientos biológicos previos, consiguiéndose eliminar los malos olores, colorantes y sabores.

- Carbón activo en polvo (CAP): su uso se centra en procesos biológicos en los que el agua contiene elementos orgánicos los cuales suponen un peligro para el medio o la salud pública. El método de operación es introducir el carbón activo en el agua contaminada y esperar su sedimentación a la vez que éste adsorbe el material contaminante, retirándolo una vez esté todo depositado en el fondo. Las propiedades del carbón activo se deterioran, por lo que tras su utilización queda inutilizable, teniéndolo que sustituir por un carbón virgen al finalizar cada ciclo. Este carbón es utilizado en procesos de adsorción de metales pesados y en un amplio abanico de sustancias orgánicas, como son los colorantes.

Respecto a sus aplicaciones para la eliminación de colorantes procedentes de las aguas residuales de la industria textil, no son muy eficientes debido principalmente al alto coste que conllevan y la baja tasa de recuperación. Por consiguiente, su utilización para este fin es muy limitada [47].



Figura 2-4 Carbón activo [48]

2.4.1.4.3 Alúmina activada y Zeolitas

La alúmina activada es capaz de crear enlaces con líquidos y gases sin provocar ningún cambio físico, adsorbiendo de esta forma los contaminantes. Entre los más contaminantes se encuentran el flúor, fósforo, plomo, cobre y arsénico, por lo que suele utilizarse principalmente en el tratamiento de aguas residuales, de catalizador para la refinación y como agente desecante. Además otros de sus usos son como sistema de secado de aire, secado de neumáticos y control de humedades en la actividad industrial [49].

En referencia a las zeolitas, son minerales tipo aluminosilicato microporosos que forman una red cristalina, compuesta por poros uniformes con un tamaño que oscila entre los 3 y los 10 ángstroms. Su principal uso es para el secado, sobre todo cuando es necesaria una absorción selectiva de moléculas pequeñas y polares. Sin embargo, también son aptas para la separación de hidrocarburos y mezclas [50].

2.4.1.5 Arcillas

El concepto de arcilla hace referencia a los minerales que componen la propia arcilla, siendo éstos de vital importancia hoy en día gracias a su versatilidad, su inocuidad respecto al medio ambiente y su abundancia.

La gran mayoría de estos minerales son silicatos hidratados pertenecientes a los filosilicatos, concretamente siendo los de tipo laminar los más abundantes. Su estructura deriva de las unidades tetraédricas formadas por silicio y por las octaédricas de aluminio o magnesio [51]. Debido al apilamiento de las capas bidimensionales de octaédricos que se condensan con las bidimensionales de las unidades tetraédricas, se forma la estructura global del mineral (Figura 2-5).

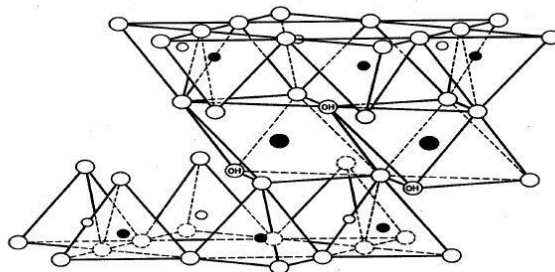


Figura 2-5 Estructura de los filosilicatos [52]

Entre las posibles estructuras que se pueden dar en los filosilicatos, destacamos dos tipos:

- Minerales tipo 1/1: las láminas, formadas por condensación de las capas tetraédricas de silicio (que se encuentran condensadas a su vez a capas octaédricas de aluminio), se unen entre sí gracias a la acción de puentes de hidrógeno de capas adyacentes [52].
- Minerales tipo 2/1: sus estructuras están compuestas por dos capas de silicio condensadas en una capa de octaedros, una a cada lado de ésta. La unión de las láminas se lleva a cabo gracias a las fuerzas de Van der Waals que se generan entre los átomos de oxígeno de las capas adyacentes. Las capas pueden ser neutras eléctricamente, aunque en la mayoría de los casos lo normal es que presenten una carga eléctrica negativa [52].

Este tipo de minerales son los que presentan una mayor capacidad de intercambio catiónico y expansibilidad de sus láminas (debido a la hidratación de cationes). Estos cationes hidratados ocupan los espacios interlaminares provocando la variación de la distancia entre las láminas, lo que a su vez es la responsable de la capacidad adsorbente de los minerales, aumentando la superficie de adsorción disponible.

Además, el pH es un valor fundamental a tener en cuenta para los principales mecanismos de adsorción de metales pesados en los minerales. En el caso de que el valor de pH sea bajo, predomina el intercambio catiónico, mientras que por el contrario si el valor es alto, se daría la retención metálica.

Respecto a los principales usos de las arcillas, se pueden destacar [51]:

1. Filtros para la depuración de aguas: para solucionar el problema de la contaminación de los ecosistemas acuáticos.
2. Soportes en formulaciones de liberación controlada de plaguicidas: se han sintetizado formulaciones de liberación lenta para los plaguicidas solubles y pérdidas de transporte. La función de la arcilla es ir liberando lentamente el ingrediente activo del plaguicida que se encuentra absorbido en ella, favoreciendo la reducción de pérdidas de plaguicida por transporte, cantidad de producto, menor energía requerida y menos mano de obra y mantenimiento.
3. Barreras inmovilizantes de plaguicidas: las barreras arcillosas modificadas con octadeciltrimetilamonio (ODTMA) reducen la lixiviación e incluso la inmovilización de ciertos plaguicidas.

De entre todas las arcillas que existen, en referencia a la depuración de aguas, destacan los hidróxidos dobles laminares (HDL). Estos tienen prácticamente las mismas características y propiedades que los minerales hidrotalcita, por lo que finalmente son conocidos comúnmente como materiales tipo hidrotalcita (HT) o por arcillas aniónicas o sintéticas, debido a las propiedades comunes con las arcillas catiónicas [51]. Los HDL tienen muy buena capacidad de adsorción, estabilidad térmica y química, funcionalización óptima, buena compatibilidad, síntesis simple y económica, lo que les permite que tengan un amplio abanico de aplicaciones en la depuración de las aguas residuales. Además, sigue en continuo estudio con el fin de encontrar su aplicación a nivel industrial de la forma más eficiente posible, siendo estas las razones por las que se ha decidido su utilización en el presente TFG, realizándose a continuación una explicación específica sobre ella.

2.4.1.5.1 Estructura

Los hidróxidos dobles laminares se caracterizan porque tienen una estructura cristalina variable según la proporción de metales divalentes y trivalentes. Además, también influye el anión interlaminar que interviene en la síntesis (Figura 2-6).

Concretamente, en el caso de que haya proporciones mayores se generarían hidróxidos del catión trivalente mientras que con relaciones menores se formarían hidróxidos de metal divalente. Es por eso por lo que la relación óptima entre M^{2+}/M^{3+} debe ser de 2:1 o 4:1. También hay que tener en mente el tamaño de los cationes, ya que los metales divalentes estables excepto el cobre, forman HDL con facilidad, sin embargo, los cationes trivalentes no las forman a no ser que el radio de los cationes sean mayores a 0,5 ángstroms.

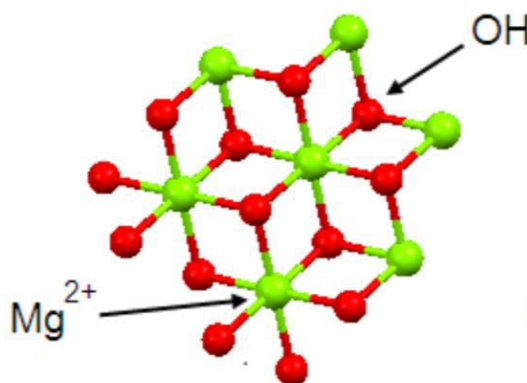


Figura 2-6 Esquema de la estructura de HDLs [51]

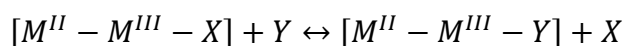
Desde la perspectiva de la química de materiales, es la estructura del hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$) (comúnmente conocida como brucita) de la que derivan las estructuras desarrolladas por los HDL. Éstas están formadas por los cationes de aluminio y magnesio, resultando de las variaciones de la brucita, es decir los cationes Mg^{2+} son sustituidos por los cationes Al^{3+} , siendo el anión carbonato el generador de la neutralidad eléctrica [51].

2.4.1.5.2 Preparación

Como se ha comentado anteriormente, la composición de la hidrotalcita depende de muchas variables; sin embargo, muchas de ellas pueden ser sintetizadas en el laboratorio con el fin de que su aplicación industrial sea más económica. Con estas síntesis de laboratorio podemos obtener fases puras

de dichas arcillas aniónicas para la realización de estudios, pudiéndose llevarse a cabo a través de 3 métodos:

1. Método directo mediante precipitación a baja o alta sobresaturación: durante los primeros ensayos, se hacían reaccionar disoluciones muy diluidas de Mg^{2+} y Al^{3+} con disoluciones básicas. Tras la variación de las proporciones de los cationes y del anión interlaminar, se pueden generar gran variedad de materiales, siendo conocido este proceso como “coprecipitación” o síntesis directa [53]. Tras numerosos ensayos, se llegó a la conclusión que la correcta forma de proceder es la adición de las disoluciones que contienen cationes metálicos sobre otra que contiene el anión interlaminar. Además, es crucial la correcta regulación del pH a la vez que se mantiene en continuo una agitación durante todo el proceso [46].
2. Método de intercambio iónico: al ser favorable la estructura de la hidrotalcita para que se produzca la difusión de los aniones, se dan buenas condiciones para el intercambio iónico inorgánico. Gracias a esto, se ha conseguido la obtención de nuevas fases de hidrotalcita. Su reacción general es la siguiente (Ecuación 2-1):



Ecuación 2-1 Reacción de intercambio iónico para obtener hidrotalcita [53]

Este proceso consiste en el intercambio del anión del HDL por otro anión, por lo que el añadido a la estructura debe de estar en exceso en una disolución que se pondría en contacto con el HDL precursor. Además, es primordial que durante todo el desarrollo de este proceso la atmósfera sea inerte [46].

3. Método de efecto memoria a través de la rehidratación del compuesto (método de reconstrucción): una de las principales propiedades de los HDL es el efecto memoria que consiste en la rehidratación mediante una disolución amónica de los óxidos formados al calcinarse el HDL, consiguiendo de esta forma la recuperación de la estructura laminar [53]. Concretamente este proceso es muy útil para la incorporación de aniones a la interlamina. Además, es posible la obtención de HDL de iones complejos a través de la agitación de una suspensión del sólido mixto con una disolución acuosa del anión.

2.4.1.5.3 Propiedades

Las principales características de los hidróxidos dobles laminares que les permiten su uso en numerosos procesos industriales son:

- Estabilidad química: se mide en la solubilidad en agua y es de gran importancia para muchas aplicaciones de los HDL. La estabilidad se incrementa en el orden de $Mg^{2+} < Mn^{2+} < Co^{2+} = Ni^{2+} < Zn^{2+}$ para cationes divalentes y $Al^{3+} < Fe^{3+}$ para cationes trivalentes [51]. Por tanto, una solución acuosa de un HDL con magnesio resulta más alcalina que una solución de un HDL con zinc. Las soluciones acuosas saturadas de arcillas aniónicas de Mg/Al-Cl y Zn/Al-Cl poseen valores de pH de 8.91 y 6.97, respectivamente.
- Alta superficie específica: depende directamente de la porosidad que presenta el material. Cuanto mayor sea su porosidad, mayor será la superficie y por consiguiente mayor capacidad de absorción.
- Estabilidad térmica: prácticamente la totalidad de las HDL presentan un comportamiento muy similar, independientemente de la composición específica de cada uno de ellos [46].

Al realizarles dichos tratamientos, la descomposición térmica se estructura en 3 etapas diferentes:

- Deshidratación: se produce la eliminación del agua
 - Descomposición química: pérdida de los hidroxilos y aniones interlaminares
 - Cristalización: de los óxidos formados
- Capacidad de intercambio iónico: debido a que los aniones interlaminares se encuentran unidos a la estructura por fuerzas electrostáticas débiles, éstos se pueden intercambiar por otros aniones.
 - Efecto memoria: al poner en contacto el compuesto calcinado con las disoluciones acuosas de sustancias aniónicas, se produce la regeneración de la estructuras de los hidróxidos dobles laminares en capas tras la descomposición térmica (con temperatura límite de 700 °C) [46].
 - Síntesis simple y barata.
 - Basicidad: depende del anión interlaminar.

2.4.1.5.4 Aplicaciones

Hoy en día, se están realizando numerosos estudios a los HDL con el objetivo de implementar su uso en numerosos ámbitos de la industria, destacándose las siguientes aplicaciones [46]:

- Procesos catalíticos: la selección de los metales que componen un HDL determinan el tipo de reacción que el compuesto puede catalizar [51]. Por ejemplo, un compuesto de Mg/Al con aniones nitrato es capaz de epoxidar el limoneno ($C_{10}H_{16}$) en presencia de nitrilos. Incluso hay reacciones en las que la activación del catalizador es mediante luz una vez que contiene metales que, al estar dispersos en las láminas de Mg/Al, son capaces de catalizar la reacción de degradación de los compuestos orgánicos. También los HDL de tipo Mg/Al son de uso como soportes catalíticos, consiguiendo la deshidrogenación del etano gracias a que es capaz de dispersar las partículas nanométricas de platina o estaño. Cabe destacar, además, que se gracias a HDL que contienen Cu/Zn/Al se ha conseguido catalizar la hidroxilación de fenol con peróxido de hidrógeno.
- Ambientales: algunas de las mayores aportaciones es ente ámbito son las referentes a bacterias, virus y carga biológica que proceden de la eutrofización que es provocada por los fosfatos y nitratos, metales, pesados, pesticidas... etc. en el agua. Debido a la afinidad que tienen los HDL para retener el ion carbonato, son usados para la eliminación de dióxido de carbono llegándose a valores de adsorción de tres moles de dióxido por kilogramo.
- Medicina y biología: es uno de los campos en los que se están realizando más experimentos para su aplicación hoy en día. Por ejemplo, tras la compresión de la estructura de los HDL, se comenzaron a utilizar como matrices hospederas de moléculas de actividad biológica [51]. También son capaces de mejorar las disoluciones de los fármacos hidrofóbicos, los procesos de liberación controlada e incluso incrementar la estabilidad térmica y mecánica. Respecto al campo farmacéutico, son claves para la retención de biomoléculas, fármacos en los huecos interlaminares y la reducción del material genético. Y finalmente en el ámbito de la biología, destacan por su buena biocompatibilidad, su nula actividad tóxica y la protección completa de los fármacos.

- Materiales poliméricos: las propiedades mecánicas de los polímeros pueden ser mejoradas, pero esto depende de la compatibilidad que tengan los HDL con la matriz polimérica como ocurre con los que contienen cloruro, que se compatibilizan muy bien con el poliestireno. Además, con el fin de facilitar dicha compatibilidad, se recurre a las moléculas orgánicas como la introducción de cadenas hidrofóbicas entre las láminas de un HDL. Siendo el objetivo principal de los HDL en los polímeros el diseño de materiales con nuevas funciones, como ocurre con la mejora del potencial de las celdas solares tras el desarrollo de la conducción por intercalado químico.

2.4.1.6 Precipitación química

Hoy en día, el pretratamiento más utilizado para la eliminación de contaminantes en aguas residuales es la precipitación química, con el fin de disminuir la concentración de metales que se encuentran disueltos a valores permitidos y no perjudiciales para el medio ambiente.

Esta consta de tres fases [54]:

- Coagulación
A través de la adicción de productos químicos (coagulantes) como el sulfato de aluminio o el aluminato de sodio, las fuerzas entre las partículas de los contaminantes se debilitan, permitiendo la interacción de partículas gracias al movimiento molecular y la agitación física. Provocando por consiguiente la agrupación de las partículas formándose otras de mayor tamaño, es decir, la coagulación.
- Floculación
Tras un periodo de mezcla rápida, es necesario la disminución de la velocidad de la mezcla con el fin de que se produzca la generación de flóculos más grandes puesto que si la velocidad de la mezcla sigue siendo alta, los flóculos continuarían destruyéndose por excesivo contacto físico, denominándose este tratamiento floculación.
- Sedimentación
Con el paso del tiempo, se lleva a cabo la sedimentación que consiste en la separación de los sólidos del agua, obteniendo como resultado dos capas claramente visibles, una sólida y una líquida, las cuales se pueden separar fácilmente.

2.4.1.7 Cristalización

La cristalización es un proceso de separación de solutos sólidos de una solución acuosa mediante el cambio gradual de la temperatura o la concentración. En el contexto del agua, la cristalización se puede utilizar para separar sales, minerales u otros compuestos disueltos en el agua, que posteriormente serán retiradas mediante filtración o centrifugado. Sin embargo, lo que sí que se debe de cumplir para que se pueda llevar a cabo la cristalización, es que la solución esté sobresaturada.

Centrándonos en la depuración de aguas residuales, éstas contienen elevadas concentraciones de fósforo y nitrógeno los cuales se pierden tras la depuración, aunque existe la posibilidad de poder recuperarlos gracias al mineral de estruvita, obteniéndose de forma controlada en la propia EDAR. Su importancia se centra en que puede ser utilizado directamente como fertilizante en los campos de cultivo proporcionando una serie de ventajas respecto a los fertilizantes habituales.

Sin embargo, el principal problema que provoca es que aparece de forma espontánea en las depuradoras tras el proceso de digestión, sobre todo en aquellas que utilizan eliminación biológica de fósforo. Se acumula en tuberías y depósitos causando la inutilización de las instalaciones, por consiguiente, se plantea la posibilidad de llevar a cabo la cristalización de una forma controlada. Para

ello es necesario mantener el pH entre los valores de 8 y 10, consiguiendo su regulación aportando CO_2 en el agua [55].

2.4.1.8 *Peróxido de hidrógeno (H_2O_2)*

La oxidación consiste en la transformación química de los contaminantes presentes en el agua, obteniéndose dióxido de carbono y agua en procesos de oxidación total, o por lo menos otros productos menos contaminantes que los originales cuando la oxidación es parcial. Estos productos intermedios que se obtienen, son tratados a continuación por otros procesos como un tratamiento biológico, consiguiéndose así la depuración del agua [56].

Para lograr la oxidación, es necesaria la adición al agua contaminada de un agente oxidante como es el caso de peróxido de hidrógeno que tiene las siguientes aplicaciones [57]:

- Control por inactivación de microalgas en lagos y represas, para así prevenir la transmisión de sabor y olor al agua potable, y que durante el tratamiento en estaciones de tratamiento de agua se puedan liberar toxinas.
- Utilización en la etapa de pre-oxidación en las estaciones de tratamiento de agua, para facilitar la eliminación de las impurezas suspendidas y disueltas, y disminuir la carga de cloro aplicada al tratamiento.
- Eliminación de los olores de sulfuro de hidrógeno (H_2S) que se originan en las redes de recolección y estaciones de tratamiento, y en depuración de ríos afectados por el vertido de aguas residuales.

2.4.1.9 *Luz UV*

La utilización de la luz UV para desinfectar las aguas residuales ha aumentado significativamente en las últimas décadas, llegando a ser la más seleccionada a la hora de la construcción de nuevas plantas de tratamiento de aguas residuales. Su función principal es la neutralización de los microorganismos, destruyendo sus ácidos nucleicos consiguiendo repercutir directamente en el ADN del organismo, viéndose imposibilitado de desarrollar cualquier actividad [58].

Sus principales ventajas son [59]:

- Elimina hasta el 99,9 % de los microorganismos presentes en el agua
- No necesita productos químicos
- La intensidad es adaptable
- Sistemas adaptados a la utilización en instalaciones pequeñas
- No altera las características del fluido

2.4.1.10 *Técnicas biológicas*

El tratamiento biológico de aguas residuales consiste en la utilización de microorganismos destacando las bacterias, capaces de degradar la materia orgánica y los nutrientes (nitrógeno y fósforo) disueltos en el agua residual para su propio crecimiento, eliminando así dichos contaminantes solubles

en el agua. Los microorganismos tienden a agregarse entre sí formando unos flóculos macroscópicos con la suficiente masa crítica como para decantar y así poder ser eliminados con facilidad [60].

Este tratamiento es de los más utilizados tanto en tratamiento de aguas residuales urbanas como en aguas industriales, debido a su sencillez y el bajo coste de operación.

En el metabolismo celular, juega un papel fundamental el aceptor final de electrones en los procesos de oxidación de la materia orgánica. Su importancia radica en que incide directamente en las posibilidades de aplicación al tratamiento de aguas residuales, distinguiéndose tres posibles casos [60]:

- Sistemas aeróbicos: los microorganismos necesitan el oxígeno para sobrevivir siendo éste el aceptor final de electrones, conllevando la obtención de rendimientos energéticos elevados y una importante generación de fangos. Siendo una de las tecnologías aeróbicas más utilizadas el sistema de fangos activos.
- Sistemas anaeróbicos: el oxígeno no es necesario para el crecimiento de los microorganismos. Esto provoca que la mayor parte del carbono se destina a la formación de subproductos, principalmente biogás (mezcla de CO_2 y CH_4), mientras que por el contrario la fracción de carbono utilizada para la síntesis celular es baja. La principal ventaja de que se produzca biogás de forma natural, es que puede ser revalorizado para la producción de energía eléctrica y térmica, que normalmente es consumida por la propia instalación. Algunas de las tecnologías que utilizan este proceso son la digestión anaeróbica de fangos y los sistemas UASB.
- Sistemas anóxicos: son sistemas en los que el aceptor final de electrones no es ni el oxígeno ni la materia orgánica, sino que son los nitratos, sulfatos, hidrógeno... En el caso en que el aceptor final sea el nitrato, una vez finalizado el proceso metabólico, el nitrógeno de la molécula se transforma en nitrógeno gas, provocando la eliminación biológica del nitrógeno del agua residual (desnitrificación). Uno de sus principales usos se lleva a cabo como última etapa en los sistemas de lodos activos.

2.4.2 Tratamientos en la industria textil

2.4.2.1 Convencionales

Los dos principales objetivos que busca la industria textil para la descontaminación de las aguas residuales o su reutilización son la eliminación de la materia orgánica y la eliminación de los colorantes que tiñen el agua. Para ello, los principales métodos que se usan son [6]:

2.4.2.1.1 Pre-tratamiento físico-químico y oxidación

Los principales objetivos de un pre-tratamiento son los siguientes:

- Homogeneización de los caudales y reducción de la temperatura
- Reducción de la concentración de sólidos en suspensión
- Eliminación de grasas y aceites
- Ajuste de pH

Para cumplir estos objetivos, los tratamientos más utilizados son oxidación química, y/o procesos físico-químicos.

Respecto a la oxidación química y avanzada, su dificultad a la hora de aplicarlos es mínima permitiendo la degradación de agentes tóxicos y los subproductos de su degradación. La oxidación química utiliza el ozono (O_3) y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

En el caso de los procesos físico-químicos, destacan la coagulación-floculación y el carbón activado. En referencia a la coagulación-floculación, se consigue eliminar hasta un 95% de la materia suspendida y coloidal, un 70% la turbidez, un 90% el color y entre un 60-80% la DQO y DBO_5 . Los coagulantes más utilizados son las sales de aluminio y de hierro (destacando el cloruro férrico) y tras su utilización, se instala un equipo de flotación DAF para separar los flóculos formados. Respecto al carbón activado, retiene colorantes y compuestos tóxicos no afectando al tratamiento biológico.

2.4.2.1.2 Tratamiento biológico

Su principal objetivo es la eliminación de la materia orgánica y de los nutrientes mediante la acción de microorganismos en diversas condiciones de oxigenación. Para lograrlo existen muchos tipos de reactores biológicos, aunque el que más destaca es el reactor MBR (Membrane Bio Reactor). Esto es debido a que es capaz de combinar el proceso de tratamiento biológico con membranas de ultrafiltración, consiguiendo aumentar el tiempo de residencia celular conllevando el poder trabajar con elevadas concentraciones de biomasa y así eliminar productos lentamente biodegradables.

2.4.2.1.3 Tratamiento terciario

En este caso, las funciones a cometer son la eliminación intensiva de colorantes y compuestos orgánicos recalcitrantes para poder reutilizar el agua en la propia industria textil que la utilizó en un primer momento. Para llevarlo a cabo se utiliza la adsorción mediante filtros de arena y filtros de carbón activado, y la filtración avanzada de membranas que se combinan tanto con procesos biológicos como un MBR y con procesos de coagulación-floculación. El método más eficaz es aplicarla en un reactor MBR, concretamente introduciendo una ósmosis inversa después de la ultrafiltración. Además, con este método no solo se consigue agua apta para su reutilización, sino que los colorantes son retenidos en las membranas pudiéndose recuperar dejando de ser un desecho.

2.4.2.2 Innovadores

En términos generales, la mayor parte de los métodos utilizados hoy en día presentan un elevado coste de aplicación, por lo que numerosos grupos de investigación de todo el mundo están trabajando a escala de laboratorio en busca de un tratamiento más eficiente y sobre todo más económico. Estas nuevas tecnologías se pueden dividir en los siguientes grupos [8]:

- Coagulantes naturales: su objetivo es la sustitución de los coagulantes químicos tradicionales como las sales de hierro y aluminio, por coagulantes obtenidos de residuos agrícolas que son de bajo coste como es el caso de las semillas de Moringa Oleifera.
- Adsorbentes: es una alternativa de bajo coste al uso de carbono activado convencional. Algunos de estos procesos se llevan a cabo en columnas con organismos vivos, mientras que otros son en columnas que contienen materiales empaquetados como la quitina (extraída de esqueletos de artrópodos, crustáceos e insectos) y su derivado el quitosan. También encontramos el uso de la HDL calcinada, que está dando muy buenos resultados en la eliminación de colorantes azorreactivos.
- Tratamientos enzimáticos: existen bacterias y hongos capaces de lograr degradar compuestos recalcitrantes como es el caso de los colorantes reactivos, a través de una acción enzimática. Sin embargo, su principal problema es que son muy sensibles a cambios en el pH o aumento de salinidad del agua residual.

- Procesos de oxidación avanzada: se basa en la generación de radicales $\cdot\text{OH}$, reacciones de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) y Foto-Fenton ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), sistemas basados en H_2O_2 /luz UV y fotocatálisis heterogénea (UV/TiO_2).
- Técnicas electroquímicas: son procesos de oxidación avanzada basados en la electrólisis del agua residual. Concretamente la decoloración electroquímica presenta grandes ventajas en el tratamiento de aguas residuales textiles muy coloreadas ya que no necesita la adición de productos químicos tanto orgánicos como inorgánicos, y no genera ni residuos ni fangos.

3 DESARROLLO DEL TFG

3.1 Selección de colorante

En el laboratorio, se encuentran una serie de colorantes que son los posibles candidatos a la realización de los diferentes experimentos con el objetivo de detectar el mejor método para su eliminación. Para ello se han tenido en cuenta una serie de propiedades las cuales se han comparado entre sí, destacando la longitud de onda con el fin de que podamos detectar de forma visual el colorante disuelto en agua sin ningún tipo de problema. Los diferentes tipos de colorantes que se han barajado son:

- Verde de metilo acético. Sus características vienen reflejadas en [61], [62] y son:
 - Usos: indicador ácido-base, tinte en biología y marcador fluorescente de ADN
 - pH: 4,6
 - Longitud de onda: 630 – 635 nm en agua
 - Estructura: $C_{27}H_{35}BrClN_3$
 - Toxicidad: no es tóxico, aunque no se descarta irritación ocular
- Azul de bromotimol al 0,04%. Sus características vienen reflejadas en [63] y son:
 - Usos: detector de pH y fabricación de tintes
 - pH: 2,1 - 6,5 (amarillo), 6,5 - 7,6 (verde) y 7,6 - 12,5 (azul)
 - Longitud de onda: 427 - 602 nm en agua
 - Estructura: $C_{27}H_{28}Br_2O_5S$
 - Toxicidad: irritación ocular y nocivo por ingestión
- Fucsina ácida al 0,5%. Sus características vienen reflejadas en [64], [65] y son:
 - Usos: distinción entre el músculo y el colágeno en tejidos de animales
 - pH: 3 - 4
 - Longitud de onda: 543 - 550 nm en agua
 - Estructura: $C_{20}H_{17}N_3Na_2O_9S_3$
 - Toxicidad: quemaduras en la piel y lesiones oculares
- Negro de eriocromo T. Sus características vienen reflejadas en [66], [67] y son:
 - Usos: indicador de iones metálicos, como indicador en las valoraciones de la dureza del agua
 - pH: 6 - 9
 - Longitud de onda: 254 - 285 nm en agua
 - Estructura: $C_{20}H_{12}N_3O_7SNa$

- Toxicidad: nada que reseñar
 - **Amarillo Titán.** Sus características vienen reflejadas en [68] y son:
 - Usos: fines decorativos
 - pH: 12 - 13
 - Longitud de onda: 398 - 402 nm en agua
 - Estructura: $C_{28}H_{19}N_5Na_2O_6S_4$
 - Toxicidad: no es tóxico, aunque no se descarta irritación ocular
 - **Fluoresceína-Sodio.** Sus características vienen reflejadas en [69], [70] y son:
 - Usos: medio de contraste para ver los vasos sanguíneos del fondo del ojo y del iris
 - pH: 8,3
 - Longitud de onda: 520 - 550 nm en agua
 - Estructura: $C_{20}H_{10}Na_2O_5$
 - Toxicidad: nada que reseñar
 - **Naranja de metilo.** Sus características vienen reflejadas en [71], [72], [73] y son:
 - Usos: colorante azoico utilizado en la industria textil, alimentos, pulpa de papel y cuero
 - pH: 3,1 - 4,4 (rojo), 4,4 - 6,2 (naranja) y > 6,2 (amarillo)
 - Longitud de onda: 465 nm en agua
 - Estructura: $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
 - Toxicidad: irritación cutánea y ocular
-
- **Rojo Congo.** Sus características vienen reflejadas en [74], [75] y son:
 - Usos: estudio de los tejidos biológicos y hongos
 - pH: 6,7
 - Longitud de onda: 500 nm en agua
 - Estructura: $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
 - Toxicidad: nada que reseñar
 - **Violeta Cristal.** Sus características vienen reflejadas en [76], [77], [78] y son:
 - Usos: componentes de tintas de uso textil y tratamiento de enfermedades
 - pH: 2,5 - 3,5
 - Longitud de onda: 589 - 594 nm en agua
 - Estructura: $C_{25}H_{30}ClN_3$
 - Toxicidad: lesiones oculares graves y nocivo para el medio marino
-

Finalmente, los dos colorantes seleccionados son el Naranja de Metilo y el Violeta Cristal ya que en ambos casos sus principales aplicaciones son en la industria textil, su estructura química es muy diferente y entre ellos hay bastante divergencia entre sus longitudes de onda.

3.2 Producción de hidrotalcita

3.2.1 Preparación de disoluciones

Para poder obtener la estructura de HDL (hidrotalcita), hay que preparar una disolución que contenga el anión interlamilar (formada por nitrato de aluminio y nitrato de magnesio) y otra con cationes metálicos (formada por carbonato de sodio). Para ello, los materiales utilizados en esta fase fueron el hidróxido de sodio NaOH, nitrato de magnesio $Mg(NO_3)_2$, nitrato de aluminio $Al(NO_3)_3$, carbonato de sodio Na_2CO_3 , vasos de precipitado, espátula, peso, matraces aforados, agitador magnético y balanza.

Lo primero de todo fue la creación de la disolución con el anión interlamilar, con una concentración de 0,7 mol/L y con una relación de cationes de 3:1. Para ello, los cálculos realizados son:

$$0,7 \frac{\text{mol}}{\text{L}} * 1 \text{ L} = 0,7 \text{ moles totales}$$

Teniendo en cuenta la proporción 3:1 $\rightarrow$ 0,525 moles $Mg(NO_3)_2$ y 0,175 moles $Al(NO_3)_3$

A continuación, calculamos los pesos de cada compuesto según sus pesos moleculares.

$$0,525 \text{ moles } Mg(NO_3)_2 * 256,41 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 134,61 \text{ g } Mg(NO_3)_2$$

$$0,175 \text{ moles } Al(NO_3)_3 * 375,13 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 65,64 \text{ g } Al(NO_3)_3$$

Como se puede comprobar, los 0,525 moles de $Mg(NO_3)_2$ se corresponden con 134,61 g a los que le son añadidos 1 L de agua destilada para así formar la disolución. Del mismo modo, los 0,175 moles de $Al(NO_3)_3$ se corresponden con 65,64 g a los que le son añadidos 1 L de agua destilada formándose la disolución.

Para que las mezclas sean homogéneas, se introduce cada disolución en un vaso de precipitado, el cual es colocado en el agitador magnético a una velocidad de 400 rpm durante 5 minutos aproximadamente, hasta obtener ambas soluciones en el estado óptimo.

El segundo paso es la creación de la disolución de carbonato de sodio de 0,879 mol/L. Los cálculos realizados son:

$$0,879 \frac{\text{mol } Na_2CO_3}{\text{L}} * 1 \text{ L} = 0,879 \text{ moles } Na_2CO_3$$

$$0,879 \text{ moles } Na_2CO_3 * 106 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 93,2 \text{ g } Na_2CO_3$$

Los 0,879 moles de Na_2CO_3 se corresponden con 93,2 g a los que se le añade 1 L de agua destilada creándose la destilación. También fue necesario la utilización del agitador magnético a 400 rpm durante 5 minutos lográndose la homogeneidad de la mezcla.

El último paso es la creación de la disolución de hidróxido de sodio de 1,75 mol/L para poder ajustar el pH a unos valores de $10,0 \pm 0,2$ durante el proceso de mezcla. Los cálculos realizados son:

$$1,75 \frac{\text{mol NaOH}}{\text{L}} * 357 \text{ ml} = 0,625 \text{ moles NaOH}$$

$$0,625 \text{ moles NaOH} * 40 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 25 \text{ gramos NaOH}$$

Los 0,625 moles de NaOH se corresponden con 25 g, a los que se le añade 357 ml de agua destilada creándose la destilación. También fue necesario la utilización del agitador magnético a 400 rpm durante 5 minutos lográndose la homogeneidad de la mezcla.

3.2.2 Precipitación/Formación de hidrotalcita

Para esta fase precisamos del uso de 2 buretas, 2 pinzas metálicas, 1 vasos de precipitado de 2 L, agua destilada, pHmetro, agitador magnético, barra agitadora, vidrios de reloj, varilla, papel parafilm, estufa, mortero y un equipo de filtración (el matraz Kitasato, embudo Büchner, una trompa de vacío y filtro).

Para que se lleve a cabo la formación de la estructura tridimensional, se necesita la realización de un goteo de los cationes de forma lenta, aproximadamente con un caudal de salida de 1 ml/min. Además, durante todo el proceso se mantiene una agitación continua de 300 rpm, y se deberá estar controlando en todo momento el valor del pH puesto que debe estar comprendido entre 9,8 y 10,2.

La disolución de carbonato de sodio se colocó debajo de las buretas, sobre un agitador magnético junto con una barra magnética en su interior, con el fin de que conforme vayan cayendo las gotas de las disoluciones de cationes metálicos en el vaso, se consiga una buena homogenización de la mezcla. La disposición completa del montaje se puede ver en la Figura 3-1:



Figura 3-1 Montaje para la preparación de la disolución [Autoría propia]

Junto al montaje, se colocó un vaso con el hidróxido de sodio para que al diluirlo en la disolución aumente su valor de pH y así poder mantenerlo en el margen establecido. Para la realización de las mediciones, se llevaron a cabo de forma continua a través del medidor de pH modelo EdgePH de la empresa HANNA (Figura 3-2).



Figura 3-2 pHmetro EdgePH (HANNA) [Autoría propia]

Cuando finaliza la agitación, se deja reposando durante 24 horas para que tenga lugar el ordenamiento de la estructura laminar. Durante todo este periodo de tiempo, se mantiene cubierta la disolución resultante con parafilm para su buena conservación, evitando así que se pueda contaminar.

Una vez finalizado el proceso de reposo, se realizó la filtración del sólido a vacío con un matraz Kitasato (Figura 3-3). El procedimiento consistió en conectar el matraz al grifo y poner un papel de filtro en el embudo Büchner dando comienzo la filtración. Mientras se vertía la disolución junto con el sólido sobre el papel de filtro, se utilizó una varilla para que la mayor cantidad del producto se depositase en el centro y así no se expandiese a los extremos con la posibilidad de que se produjesen pérdidas.

Tras la filtración se realizaron una serie de lavados del sólido en el filtro con agua destilada hasta que se consiguió disminuir el pH a un valor de 8,5 eliminando de esta forma el exceso de iones hidroxilo de la HDL.



Figura 3-3 Embudo Büchner//Sistema Kitasato [Autoría propia]

Para obtener el producto seco se utilizó una estufa a 100 °C durante un tiempo de 24 horas. A continuación, se procedió a su homogeneización con ayuda de un mortero de laboratorio. Finalmente, se obtuvieron 49,77 g de HDL (Figura 3-4).

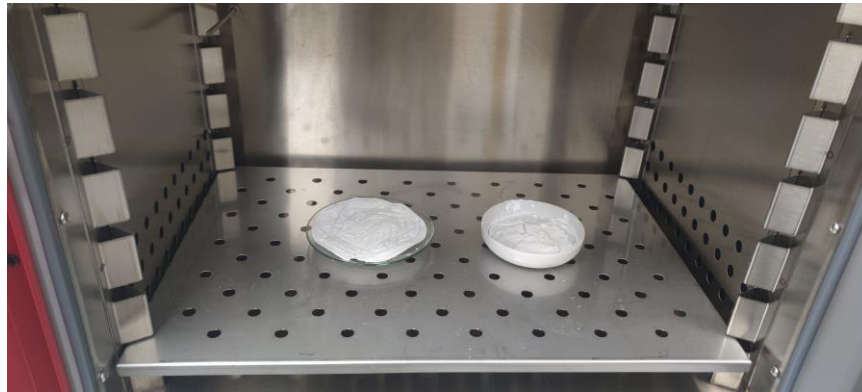


Figura 3-4 Secado de la HDL mediante una estufa [Autoría propia]

3.2.3 Calcinación de hidrotalcita

Por otro lado, 11,07 g de hidrotalcita obtenida fueron sometidos a un proceso de calcinación en una mufla (Figura 3-5) durante 2 horas a 600 °C, obteniéndose un producto de 6,21 g de hidrotalcita calcinada. Suponiendo una reducción total de la masa de entorno al 45 %, coincidiendo con los datos obtenidos en otros estudios [11].

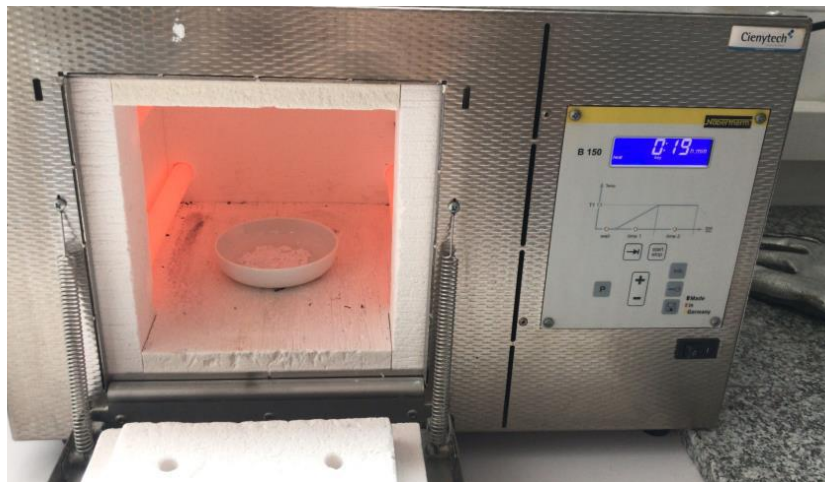


Figura 3-5 Sólido calcinado en la mufla [Autoría propia]

3.3 Lámpara UV y H₂O₂

Los datos técnicos sobre la lámpara ultravioleta comercial para potabilizar agua, que ha sido utilizada para la realización de los diferentes experimentos son:

- Potencia: 12 W
- Caudal para desinfección: 226 L/h
- Volumen: 270 ml
- Entrada/Salida: 1/4"
- Lámpara 4 polos
- Con transformador
- Vida promedio: 8000 h o 1 año

- Alarma visual y audible
- Medidas: 315 x 50,8 cm

Respecto al peróxido de hidrógeno sus características son:

- Volumen: 1 L
- Fórmula química: H_2O_2
- Masa molar: 34,01 g/mol
- Concentración: 30 %
- Ácidos libres (H_2SO_4) < 0,01 %
- Cl < 0,001 %
- PO_4 < 0,003 %
- SO_4 < 0,001 %
- Metales pesados < 0,00005 %
- N < 0,005 %
- As < 0,00005 %
- Fe < 0,00005 %

3.4 Experimentos de eliminación de Naranja de Metilo

3.4.1 Disolución patrón de Naranja de Metilo

En primer lugar, se obtiene la recta de calibrado absorbancia-concentración a través de la utilización del espectrofotómetro (modelo UV/VIS Spectrometer Lambda XLS, de la empresa PerkinElmer, (Figura 3-6).



Figura 3-6 Medición realizada en el espectrofotómetro [Autoría propia]

Para conseguir dicha recta, se realizaron una serie de disoluciones con distintas concentraciones, como se explica a continuación:

Para empezar, se preparó un litro de disolución con una concentración de 50 mg/L y se introdujo una muestra en una celda para el espectrofotómetro. Antes de nada, hay que establecer en el espectrofotómetro el valor de referencia a partir del cual tiene que comparar el resto de mediciones, utilizándose agua destilada para ello. Una vez finalizado, se realizó un barrido de la disolución en el intervalo de 200 – 950 nm para obtener la longitud de onda concreta en la que la absorbancia es mayor.

Sin embargo, la máxima absorbancia que es capaz de detectar el espectrofotómetro es de 2,5 y la disolución era capaz de absorber mayor cantidad, por lo que se procedió a su dilución.

La siguiente concentración probada fue de 40 mg/L, para ello se añadió a la disolución anterior 250 ml de agua destilada, obteniéndose una disolución final con un volumen de 1,25 L. Igual que en el caso anterior, se le realizó una prueba de absorbancia en todo el rango de longitudes de onda que el espectrofotómetro es capaz de medir, obteniéndose para este caso que en los 465 nm (Figura 3-7) es cuando la absorbancia es mayor, tal y como era de esperar según los datos bibliográficos [71], [72].

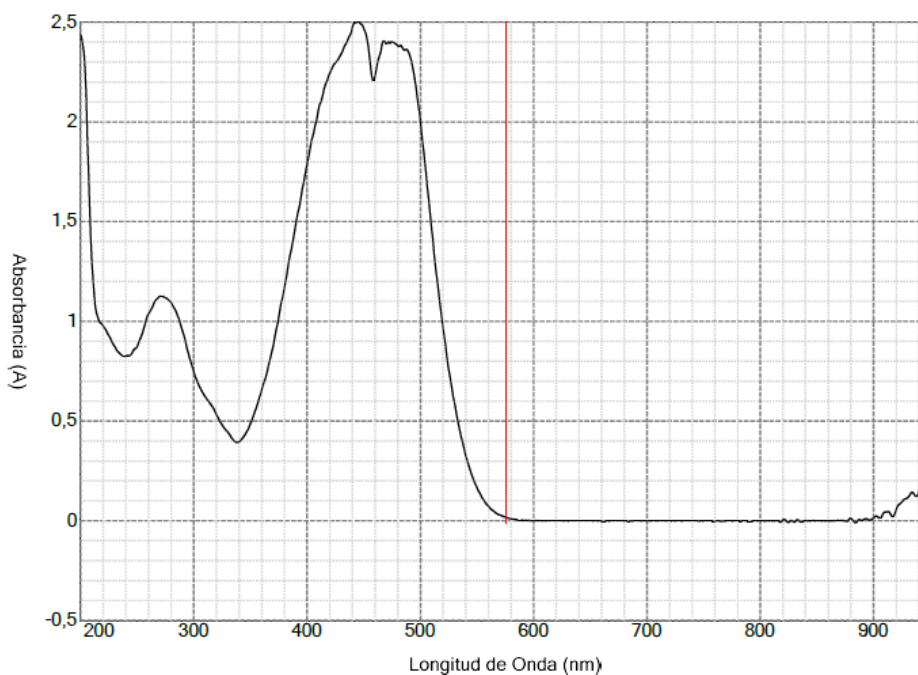


Figura 3-7 Absorbancia del Naranja de Metilo según la longitud de onda

Al tener ya la longitud concreta con la que poder determinar la recta de regresión, se procede a la realización de diferentes mediciones con distintas concentraciones. Concretamente, las disoluciones creadas con las siguientes:

- 30 mg/L (a partir de 10 mL de 40 mg/L y 3,33 mL de agua destilada)
- 20 mg/L (a partir de 5 mL de 40 mg/L y 5 mL de agua destilada)
- 15 mg/L (a partir de 5 mL de 30 mg/L y 5 mL de agua destilada)
- 10 mg/L (a partir de 5 mL de 40 mg/L y 15 mL de agua destilada)
- 5 mg/L (a partir de 5 mL de 10 mg/L y 5 mL de agua destilada)
- 2 mg/L (a partir de 1 mL de 20 mg/L y 9 mL de agua destilada)

Una vez obtenidos los resultados, mediante la utilización del Excel, se obtuvo la representación gráfica junto con su recta de regresión como se verá en el apartado 4.1.1.

3.4.2 Experimentos preliminares con hidrotalcita, lámpara UV y H_2O_2

En primer lugar, se llevan a cabo experimentos preliminares con cada una de las técnicas de degradación propuestas por separado. El objetivo de estos experimentos es hacernos una idea del porcentaje de eliminación del colorante que son capaces de realizar por separado en función del tiempo, para luego poder determinar los parámetros a la hora de realizar el diseño Box-Behnken.

Para la realización del experimento mediante HDL calcinada, se realiza una disolución de 25 mL en un matraz, con una concentración de colorante de 20 mg/L además de 0,125 g de HDL calcinada (5 mg/ml). A continuación, se le introdujo una barra agitadora y se colocó el matraz sobre un agitador magnético, a 200 rpm durante 30 min, 60 min y 24 horas. Para cada uno de estos tiempos, se utilizó el espectrofotómetro midiéndose el valor de absorbancia, utilizando celdas de medición y longitud de onda de valor 465 nm.

Seguidamente, se prepararon otras dos disoluciones de 50 mL respectivamente con una concentración de 20 mg/L de colorante. Sin embargo, a una de ellas se le introdujeron 0,125 g de HDL calcinada (2,5 mg/ml) mientras que a la otra 0,0625 g (1,25 mg/ml). El proceso a seguir es el mismo que el indicado anteriormente, solo que en esta ocasión se toman medidas en el intervalo de 0 – 20 min cada 5 min. Además, antes de introducir las diferentes muestras en las celdas de medición, son filtradas mediante la utilización de jeringuillas con filtro, eliminando así la HDL y consiguiéndose valores de absorbancia más estables.

En lo que respecta a la lámpara de rayos UV, se realizó una disolución de 200 ml con una concentración de 20 mg/L, dejándose ésta en el interior de la lámpara durante un periodo total de 12 horas durante el cual se tomaron diferentes medidas para así determinar la variación de la absorbancia a lo largo del tiempo.

Finalmente, para el caso del peróxido de hidrógeno, se preparó una disolución de 25 ml con una concentración de 20 mg/L a la que se le añadió un 5 % de H_2O_2 (1,25 mL). Siguiendo el mismo proceso que en el caso de la hidrotalcita, se le introdujo una barra agitadora y se colocó el matraz sobre un agitador magnético, a 200 rpm durante 24 horas tomándose diferentes mediciones en el espectrofotómetro con una longitud de onda de valor 465 nm.

3.4.3 Diseño experimental Box-Behnken

Una vez obtenidos todos los resultados de los experimentos explicados en el apartado anterior, se procede a combinarlos entre sí mediante el método de diseño Box-Behnken (Figura 3-8) con el objetivo de determinar la combinación de los tratamientos más eficiente para reducir al máximo la concentración del colorante en cuestión.

El diseño, inventado por Box y Behnken en 1960, consiste en una familia de diseños experimentales eficientes, para factores con dos o tres niveles que permiten un ajuste con modelos cuadráticos [79]. Una de sus principales aplicaciones es en la optimización de procesos químicos y físicos, ya que ellos dependen de un gran número de variables así que, haciendo únicamente un número determinado de experimentos, se pueden estimar los resultados de todos los experimentos posibles en los que participarían las variables combinadas.

En base a este diseño, para poder determinar la influencia de 3 variables independientes en un rango de valores concreto, se deben realizar 15 experimentos que combinen 3 valores de dichas variables.

Independent variables			
Exp.	x_1	x_2	x_3
1	0	-1	-1
2	0	1	-1
3	0	-1	1
4	0	1	1
5	-1	-1	0
6	-1	1	0
7	1	-1	0
8	1	1	0
9	-1	0	-1
10	-1	0	1
11	1	0	-1
12	1	0	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

Figura 3-8 Experimentos a desarrollar mediante el diseño Box-Behnken [80]

Para este proyecto en concreto, nuestras 3 variables son la HDL calcinada (mg/ml), lámpara de rayos UV (tiempo) y el peróxido de sodio (% volumétrico). En base a los experimentos preliminares, los valores a estudiar de cada variable serían los siguientes (Tabla 3-1):

	-1	0	+1
HDL (X_1)	0	2,5 mg/mL	5 mg/mL
UV (X_2)	0	1 h	2 h
H_2O_2 (X_3)	0	5 %	10 %

Tabla 3-1 Combinación de los diferentes tipos de adsorbentes a estudiar

Es necesario aclarar que todos los experimentos se han llevado a cabo a temperatura ambiente y con una concentración inicial de naranja de metilo de 20 mg/L. En los casos en los que no se ha utilizado la lámpara UV (valor -1), el experimento se realizó con agitación a 200 rpm, durante 10 min y con un volumen de 25 ml. Los experimentos con lámpara UV se realizaron con un volumen de 100 ml. Los 15 experimentos a realizar han quedado distribuidos de la siguiente forma (Tabla 3-2):

Exp	X ₁	X ₂	X ₃	HDL (mg/mL)	UV (h)	H ₂ O ₂ (% Vol)
1	0	-1	-1	2,5	0	0
2	0	1	-1	2,5	2	0
3	0	-1	1	2,5	0	10
4	0	1	1	2,5	2	10
5	-1	-1	0	0	0	5
6	-1	1	0	0	2	5
7	1	-1	0	5	0	5
8	1	1	0	5	2	5
9	-1	0	-1	0	1	0
10	-1	0	1	0	1	10
11	1	0	-1	5	1	0
12	1	0	1	5	1	10
13	0	0	0	2,5	1	5
14	0	0	0	2,5	1	5
15	0	0	0	2,5	1	5

Tabla 3-2 Experimentos realizados mediante el procedimiento Box-Behnken

3.5 Experimentos de eliminación de Violeta Cristal

3.5.1 Disolución patrón de Violeta Cristal

Al igual que ocurrió con el caso del Naranja de Metilo, lo primero de todo es la obtención de la recta de calibrado, realizándose para ello una serie de disoluciones con distintas concentraciones, siguiéndose el mismo procedimiento que el explicado en el epígrafe 3.4.1.

Para comenzar, se preparó un litro de disolución con una concentración de 50 mg/L, pero la absorbancia que detectó el espectrofotómetro era mucho mayor a 2,5 por lo que se fue diluyendo progresivamente hasta llegar a una concentración 10 mg/L y volumen 1 L, obteniéndose un valor en el espectrofotómetro de 2,15 para una longitud de onda de 590 nm (Figura 3-9).

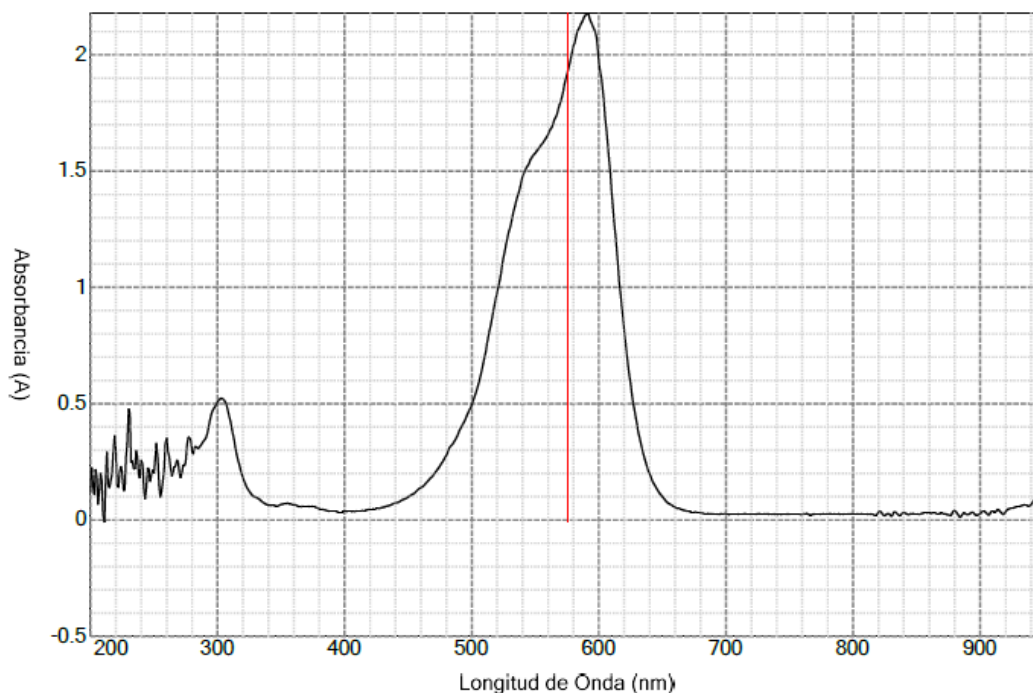


Figura 3-9 Absorbancia del Violeta Cristal según la longitud de onda

Teniendo ya esta longitud de onda donde la absorbancia es mayor, se procede a la realización de diferentes mediciones con distintas concentraciones para determinar la recta de regresión, siendo las siguientes:

- 7,5 mg/L (a partir de 10 mL de 10 mg/L y 3,33 mL de agua destilada)
- 5 mg/L (a partir de 10 mL de 10 mg/L y 10 mL de agua destilada)
- 2,5 mg/L (a partir de 5 mL de 10 mg/L y 15 mL de agua destilada)
- 1 mg/L (a partir de 2 mL de 10 mg/L y 18 mL de agua destilada)
- 0,5 mg/L (a partir de 1 mL de 10 mg/L y 19 mL de agua destilada)

Una vez obtenidos los resultados, mediante la utilización del Excel, se obtuvo la representación gráfica junto con su recta de regresión como se verá en el apartado 4.2.1.

3.5.2 Experimentos preliminares con hidrotalcita, lámpara UV y H_2O_2

Para la realización del experimento mediante HDL calcinada, es necesario filtrar la muestra antes de medirla en el espectrofotómetro igual que ocurría con el naranja de metilo, solo que esta vez el filtro de $0,45\ \mu\text{m}$ (S25-CA45-G) es capaz de eliminar parte del colorante (23 %) por lo que su utilización no es viable, pasándose a usar el filtro de $0,22\ \mu\text{m}$ (SFMC-122-100) cuya eliminación es prácticamente despreciable (8 %). Esto se debe a que su área de filtrado es cuatro veces menor que el primer filtro, por lo que una vez agotada su capacidad de filtrado, deja de hacerlo, eliminándose así menor cantidad de colorante. Sus características son:

- S25-CA45-G [81]:
 - Tamaño del poro: $0,45\ \mu\text{m}$

- Diámetro: 25 mm
- Área de filtrado: 4,08 cm²
- Material: acetato de celulosa

- SFMC-122-100 [82]:
 - Tamaño del poro: 0,22 μm
 - Diámetro: 13 mm
 - Área del filtrado: 1,09 cm²
 - Material: acetato de celulosa y nitrato de celulosa (MCE)

En el caso de la prueba preliminar con HDL, se prepararon dos disoluciones de 50 ml respectivamente con una concentración de colorante de 10 mg/ml. Una de ellas cuenta con 0,125 g de HDL calcinada (2,5 mg/ml) mientras que a la otra se le introdujeron 0,0625 g (1,25 mg/ml). La duración total del experimento para cada una de las disoluciones es de 60 min tomándose medidas cada 20 min. Como se puede comprobar, las concentraciones de HDL son las mismas que en el caso del naranja de metilo, con el fin de comparar los resultados y poder detectar las posibles diferencias. Además, se dejó la muestra durante 12 horas sedimentando la HDL para también comprobar si a lo largo del tiempo seguía absorbiendo o por el contrario solo lo hacía en un primer momento.

Respecto a la lámpara de rayos UV, el volumen de la disolución es de 100 ml con una concentración de 10 mg/L, con una duración total del estudio de 60 min tomándose medidas cada 30 min. El por qué de esta duración es debido a que como se puede observar en la Tabla 4-6, para el naranja de metilo la lámpara de rayos UV durante los primeros 30 min no afecta en la disolución prácticamente nada, por lo que se pretende ver si en esta ocasión ocurre lo mismo o no.

Finalmente, en el caso del peróxido de hidrógeno, se han preparado dos disoluciones de 25 ml cada una de ellas con una concentración de 10 mg/L, con un 5 % de H₂O₂ (1,25 ml) y con un 10 % de H₂O₂ (2,5 ml) respectivamente para comprobar si al duplicar la concentración se consigue un mayor porcentaje de eliminación del colorante o por el contrario no afecta. Al igual que con la HDL, se le se le introdujo una barra agitadora y se colocó el matraz sobre un agitador magnético, a 200 rpm durante 60 min tomándose medidas cada 30 min. En esta ocasión, la duración de 60 min y las concentraciones de H₂O₂ también está basada en la intención de comparar los datos con los del naranja de metilo (Tabla 4-7), para ver si el peróxido se comporta de la misma forma.

3.5.3 Diseño experimental Box-Behnken

De la misma forma que con el Naranja de Metilo a continuación, se procede a combinar entre sí la HDL calcinada (mg/ml), lámpara de rayos UV (tiempo) y el peróxido de hidrógeno (% volumétrico), aunque en base a los resultados de los experimentos preliminares realizados para el violeta de cristal, los valores a estudiar serían los siguientes (Tabla 3-3):

	-1	0	+1
HDL (X ₁)	0	5 mg/ml	10 mg/ml
UV (X ₂)	0	30 min	60 min
H ₂ O ₂ (X ₃)	0	5 %	10 %

Tabla 3-3 Combinación de los diferentes tipos de adsorbentes a estudiar

Es necesario aclarar que todos los experimentos se han llevado a cabo a temperatura ambiente y con una concentración inicial de violeta cristal de 10 mg/L. En los casos en los que no sea ha utilizado la lámpara UV (valor -1), el experimento se realizó con agitación a 200 rpm, durante 30 min y con un volumen de 25 ml. Los experimentos con lámpara UV se realizaron con un volumen de 100 ml. Los 15 experimentos a realizar han quedado distribuidos de la siguiente forma (Tabla 3-4):

Exp	X ₁	X ₂	X ₃	HDL (mg/ml)	UV (h)	H ₂ O ₂ (% Vol)
1	0	-1	-1	5	0	0
2	0	1	-1	5	60	0
3	0	-1	1	5	0	10
4	0	1	1	5	60	10
5	-1	-1	0	0	0	5
6	-1	1	0	0	60	5
7	1	-1	0	10	0	5
8	1	1	0	10	60	5
9	-1	0	-1	0	30	0
10	-1	0	1	0	30	10
11	1	0	-1	10	30	0
12	1	0	1	10	30	10
13	0	0	0	5	30	5
14	0	0	0	5	30	5
15	0	0	0	5	30	5

Tabla 3-4 Experimentos realizados mediante el procedimiento Box-Behnken

3.6 Reutilización y recuperación de la hidrotalcita

Con la intención de saber la capacidad de adsorción que tiene la HDL a lo largo del tiempo, se han realizado 10 experimentos iguales utilizando en cada uno de ellos siempre la misma HDL. Debido a que ésta solo es efectiva de forma aislada con el Naranja de Metilo, para la realización de los experimentos solo se utiliza este colorante.

Las disoluciones son de 50 ml con una concentración de 20 mg/L, a las que se le añaden 0,125 g de HDL (2,5 mg/ml). A continuación, se les introduce una barra agitadora y se coloca la disolución en un agitador magnético, a 200 rpm durante 10 minutos.

Una vez finalizadas las 10 mediciones, se introduce la HDL en una mufla a 600 °C durante 30 minutos. Tras esto, se vuelve a preparar otra disolución de iguales características que las anteriores y se le vuelve a añadir la HDL, a 200 rpm durante 10 minutos, para comprobar si efectivamente se ha efectuado la quema del colorante y si esto permite recuperar la eficacia de la HDL.

4 RESULTADOS

4.1 Eliminación de Naranja de Metilo

4.1.1 Recta de calibrado

Una vez preparadas las disoluciones de naranja de metilo y previa configuración del espectrofotómetro con una longitud de onda de 465 nm, se introdujeron (por orden de concentración) cada una de las celdas en el espectrofotómetro obteniéndose los siguientes resultados:

Muestra	Volumen (ml)	Concentración (mg/L)	Absorbancia
1	1000	50	> 2,5
2	1250	40	2,353
3	13	30	1,759
4	10	20	1,409
5	10	15	1,050
6	20	10	0,633
7	10	5	0,241
8	10	2	0,115

Tabla 4-1 Datos de disoluciones de Naranja de Metilo

Mediante los datos representados en la tabla anterior Tabla 4-1 (salvo el correspondiente a 50 mg/L por encontrarse fuera del rango de medida de equipo), se obtiene la recta de calibrado correspondiente, con una ecuación de ajuste: $y = 16,506X - 0,3484$, como se puede ver en la Figura 4-1. Respecto al parámetro estadístico R^2 , el valor obtenido es de 0,9866 estando muy cercano al 1, lo que nos indica que los valores de la recta son muy cercanos a los que habría en la realidad. Concretamente, la interpretación de este parámetro indica que existe una mínima desviación de la recta de ajuste con respecto a los puntos experimentales medidos en laboratorio: esto se conoce como la bondad del ajuste y se considera satisfactorio cuando se acerca a 1. Por consiguiente, a partir de ahora si se quiere saber la absorbancia de una concentración en concreto se utilizará esta ecuación y no se realizará la medición real.

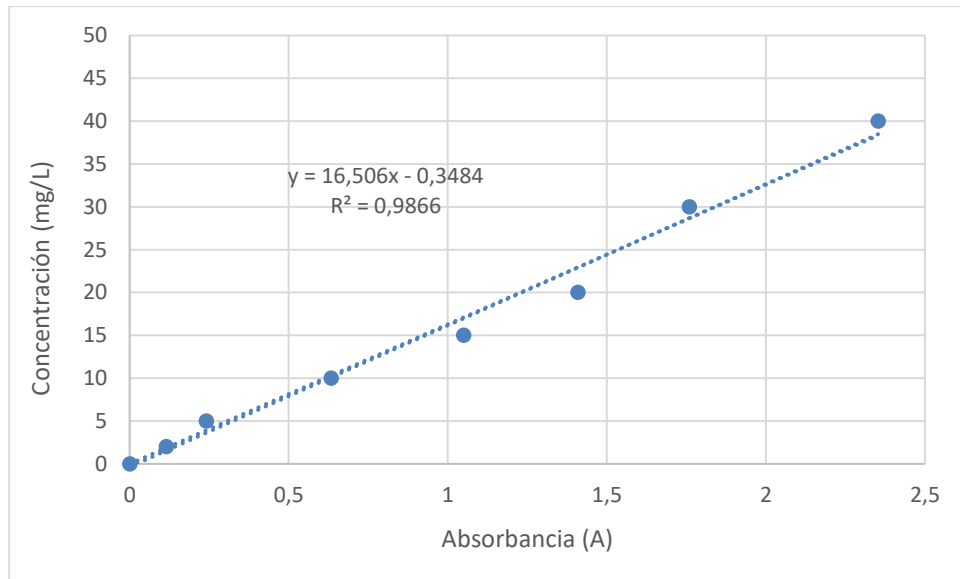


Figura 4-1 Recta de calibrado de Naranja de Metilo

4.1.2 Eliminación mediante hidrotalcita calcinada

Para la realización del experimento de adsorción de naranja de metilo mediante HDL calcinada, se partió de concentración de 20 mg/L de colorante y 5 mg/ml de HDL. A continuación, se puso la muestra en agitación concretamente a 200 rpm, realizándose medidas en el espectrofotómetro a los 30 min, 60 min y 24 horas, obteniéndose los resultados (sin filtrar) representados en la Tabla 4-2.

Además, los valores obtenidos de absorbancia en el espectrofotómetro serán ahora introducidos en la fórmula de la recta de calibrado para así poder ver las concentraciones finales que se obtienen en cada caso. Teniendo en cuenta la ecuación de la recta ($y = 16,506x - 0,3484$), somos capaces de obtener las concentraciones que había en cada una de las diferentes mediciones. Introduciendo los valores de absorbancia en la “y”, despejaremos los valores de la “x”.

Tiempo de exposición (min)	Valor absorbancia	Eliminación (%)	Concentración final colorante (mg/L)
0	1,350	0	20,00
30	0,188	86	2,75
60	0,170	87	2,45
24 h	0,129	91	1,78

Tabla 4-2 Resultados de las diferentes mediciones aplicando HDL calcinada (5 mg/ml)

Como se puede observar, los resultados obtenidos son muy satisfactorios no solo por la concentración final, sino por la rapidez con la que se ha llegado a ella. Por consiguiente, se realiza un segundo experimento mucho más específico con una duración máxima de 20 min (tomando medidas en intervalos de 5 min) y con dos concentraciones diferentes de HDL calcinada. Además, en esta ocasión antes de introducir las muestras en las celdas de medición, se filtran mediante una jeringuilla con filtro ya que así los valores de absorbancia son más específicos al no verse alterados por la HDL en suspensión. Los datos son los siguientes (Tabla 4-3):

Disolución con 0,0625 g HDL (1,25 mg/ml)		Disolución con 0,125 g HDL (2,5 mg/ml)	
Tiempo de exposición (min)	Valor absorbancia	Tiempo de exposición (min)	Valor absorbancia
0	1,369	0	1,346
5	0,441	5	0,211
10	0,165	10	0,137
15	0,107	15	0,120
20	0,046	20	0,013

Tabla 4-3 Datos obtenidos en el espectrofotómetro para diferentes cantidades de HDL

Al igual que en el caso anterior, vamos a calcular el porcentaje de disminución de absorbancia y la concentración final que queda para cada una de las mediciones tanto para el caso de 0,0625 g (Tabla 4-4) como para 0,125 g (Tabla 4-5):

Disolución con 0,0625 g HDT (1,25 mg/ml)			
Tiempo de exposición (min)	Valor absorbancia	Eliminación (%)	Concentración final (mg/L)
0	1,369	0	20
5	0,441	68	6,93
10	0,165	88	2,37
15	0,107	93	1,4
20	0,046	97	0,4

Tabla 4-4 Concentración final de cada una de las mediciones con una concentración de 1,25 mg/ml de HDL calcinada

Disolución con 0,125 g HDT (2,5 mg/ml)			
Tiempo de exposición (min)	Valor absorbancia	Eliminación (%)	Concentración final (mg/L)
0	1,346	0	20
5	0,211	84	3,13
10	0,137	90	1,91
15	0,120	92	1,63
20	0,013	99	0,13

Tabla 4-5 Concentración final de cada una de las mediciones con una concentración de 2,5 mg/ml de HDL calcinada

Una comparación gráfica sería la siguiente (Figura 4-2):

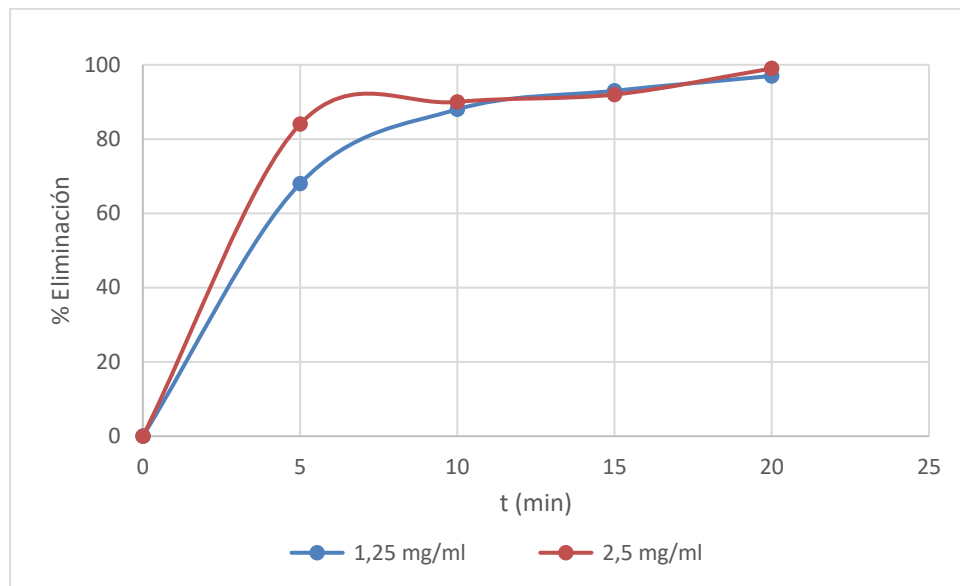


Figura 4-2 Comparación absorbancia Naranja de Metilo con diferente concentración de HDL

Como se puede observar, para ambos casos a los 10 minutos ya se ha obtenido prácticamente una absorbancia del 90 % por lo que se fija este tiempo como límite para futuros experimentos en los que esté presente la HDL calcinada. Como era de esperar, una mayor concentración de HDL conlleva que el porcentaje de eliminación de colorante sea mayor durante un tiempo de aplicación menor, viéndose reflejado con claridad en los datos obtenidos a los 5 min. Por lo que únicamente tendría sentido aumentar la cantidad de HDL en el caso de que se busque rapidez.

4.1.3 Eliminación mediante luz UV

El experimento consiste en la introducción de la disolución en el interior de la lámpara con el fin de disminuir la absorbancia de ésta, lo que conlleva la depuración del agua.

Concretamente, la disolución utilizada tiene un volumen de 200 ml con una concentración de 20 mg/L, con la que se obtuvieron los siguientes resultados (Tabla 4-6):

Tiempo de exposición	Valor absorbancia	Eliminación (%)	Concentración final (mg/L)
0 min	1,297	0	20,00
5 min	1,296	0	19,95
10 min	1,295	0	19,90
20 min	1,297	0	20,00
30 min	1,271	2	19,80
6,5 h	0,782	40	12,55
12 h	0,442	66	6,94

Tabla 4-6 Datos obtenidos en el espectrofotómetro para rayos UV

En esta ocasión, no se observa una eliminación reseñable hasta mínimo las 6,5 horas cuando se consigue reducir la concentración de la disolución un 44 %, llegándose a la conclusión de que su eficiencia es mucho menor que la de la HDL calcinada.

4.1.4 Eliminación mediante H_2O_2

Respecto a la eliminación de naranja de metilo mediante peróxido de hidrógeno, se ha realizado un experimento con una disolución de 25 ml con una concentración de 20 mg/L junto a un 5 % de peróxido de hidrógeno (1,25 ml). A continuación, se puso la muestra en agitación a 200 rpm, realizándose una serie de mediciones en el espectrofotómetro, obteniéndose lo siguiente (Tabla 4-7):

Tiempo de exposición (h)	Valor absorbancia	Eliminación (%)	Concentración final (mg/L)
0	1,265	0	20,00
0,5	1,222	3	19,80
1	1,174	7	19,10
16	0,873	31	14,06
24	0,767	39	12,30

Tabla 4-7 Datos obtenidos en el espectrofotómetro para peróxido de hidrógeno

Comparando resultados con los dos métodos anteriores, se ve claramente que éste ha sido el menos efectivo ya que el máximo porcentaje de reducción que se ha conseguido obtener ha sido del 39 % a las 24 horas, mientras que para el caso de los rayos UV era del 66 % a las 12 horas y respecto a la HDL calcinada era del 90 % a los 10 minutos. Por lo que se considera, que aumentar la concentración de dicho compuesto puede suponer mejoras en los resultados.

4.1.5 Eliminación combinando hidrotalcita calcinada, luz UV y H_2O_2

Según las combinaciones de adsorbentes obtenidos de la Tabla 3-1, los resultados de los experimentos son los siguientes (Tabla 4-8):

	Tratamiento realizado	Absorbancia inicial	Absorbancia final	Eliminación (%)	Concentración final (mg/L)
1	2,5 mg/ml HDL	1,480	0,065	95	0,72
2	2,5 mg/ml HD y 2 h UV	1,438	0,031	98	0,16
3	2,5 mg/ml HDL y 10 % H ₂ O ₂	1,307	0,519	60	8,21
4	2,5 mg/ml HDL, 2 h UV y 10 % H ₂ O ₂	1,419	0,083	94	1,02
5	5 % H ₂ O ₂	1,459	1,435	2	19,62
6	2 h UV y 5 % H ₂ O ₂	1,476	0,355	76	5,51
7	5 mg/ml HDL y 5 % H ₂ O ₂	1,504	0,031	98	0,16
8	5 mg/ml HDL, 2 h UV y 5 % H ₂ O ₂	1,481	0,043	97	0,36
9	1 h UV	1,397	1,321	6	18,79
10	1 h UV y 10 % H ₂ O ₂	1,570	0,239	85	3,59
11	5 mg/ml HDL y 1 h UV	1,496	0,056	96	0,57
12	5 mg/ml HDL, 1 h UV y 10 % H ₂ O ₂	1,508	0,152	90	2,16
13	2,5 mg/ml HDL, 1 h UV y 5 % H ₂ O ₂	1,444	0,136	90	1,89
14	2,5 mg/ml HDL, 1 h UV y 5 % H ₂ O ₂	1,513	0,136	91	1,89
15	2,5 mg/ml HDL, 1 h UV y 5 % H ₂ O ₂	1,416	0,225	84	3,36

Tabla 4-8 Resultados del diseño Box-Behnken

A continuación, se representa un Diagrama de Pareto de Efecto Estandarizado (Figura 4-3), que nos indica si las combinaciones de las diferentes variables (HDL, UV y H₂O₂) son significativas a la hora de realizar un experimento o por el contrario no lo son, y en qué proporción.

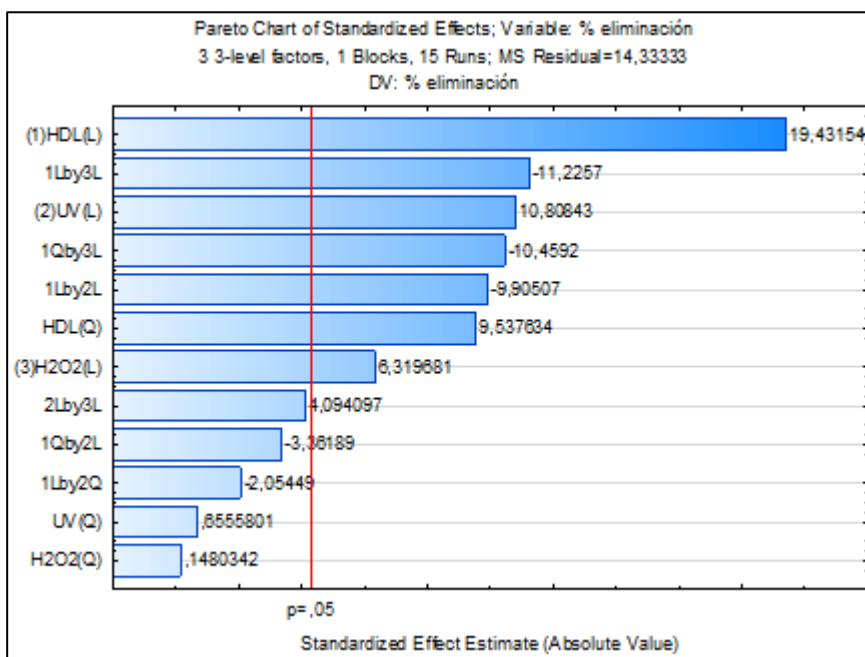


Figura 4-3 Diagrama de Pareto de efecto estandarizado

Para que las variables tengan un impacto significativo en la eliminación, su valor tiene que estar a la derecha de la línea roja que depende del parámetro estadístico p , que nos marca un nivel de significatividad del 5%. El que más afecta positivamente es la HDL de manera lineal (L), ya que como se ha podido observar durante la realización de los diferentes experimentos, es el método que más colorante es capaz de absorber. A continuación, sería la lámpara UV también de forma lineal, HDL en forma cuadrática (Q) y H_2O_2 en lineal. Respecto a los que afectan negativamente, encontramos como más desfavorable la aplicación combinada de HDL con H_2O_2 (1Lby3L), ya que siempre que se le añadía H_2O_2 a la disolución junto con HDL el rendimiento de adsorción disminuía considerablemente. Y también se encuentran HDL cuadrática con H_2O_2 (1Qby3L) y HDL con lámpara UV (1Lby2L).

En la siguiente gráfica (Figura 4-4) se representa el porcentaje de colorante eliminado en función de la combinación entre lámpara UV y HDL con un 0 % de H_2O_2 .

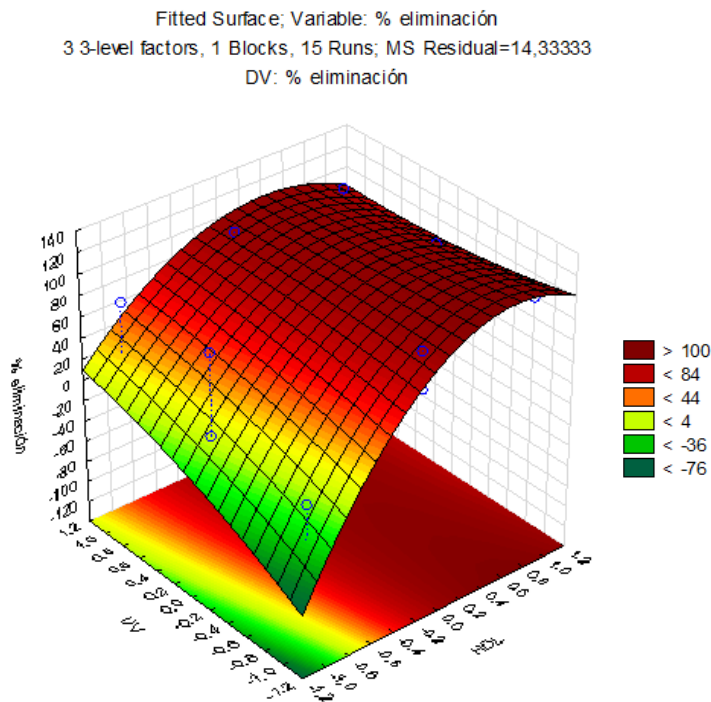


Figura 4-4 Superficie de contorno para la eliminación de naranja de metilo, combinando luz UV y HDL, sin H_2O_2 (0%)

Antes de todo, es necesario indicar que, tanto en el caso de la HDL como la luz UV, los valores que hay que tener en cuenta son los comprendidos entre -1 (0 mg/ml HDL y 0 h UV) y 1 (5 mg/ml HDL y 2 h UV). Respecto al porcentaje de eliminación, solo serían válidos los valores entre el 0 % y el 100 %, siendo un error del programa la representación de aquellos menores al 0 % (indican que no hay eliminación) y los mayores al 100 % (indican que la eliminación ha sido completa).

Como se puede comprobar, se obtiene prácticamente el 100 % de eliminación al 0,6 de utilización de la HDL total (4 mg/ml), sin influir prácticamente en nada la utilización de la lámpara UV ya que se obtiene el mismo porcentaje en el caso de que se utilice como en el que no se utilice. Como era de esperar, cuando sólo se utiliza la lámpara UV, los porcentajes de eliminación son mucho menores, disminuyendo del 50% al 0% en función del tiempo de exposición.

Por lo que se puede deducir que cuando únicamente se use la lámpara UV y la HDL, ésta última es la responsable principal de la eliminación pudiéndose descartar el uso de la lámpara, ya que no influye en aumentar la eficiencia del sistema.

En la siguiente gráfica (Figura 4-5) se representa el porcentaje de colorante eliminado en función de la combinación entre lámpara UV y HDL con un 5 % de H_2O_2 .

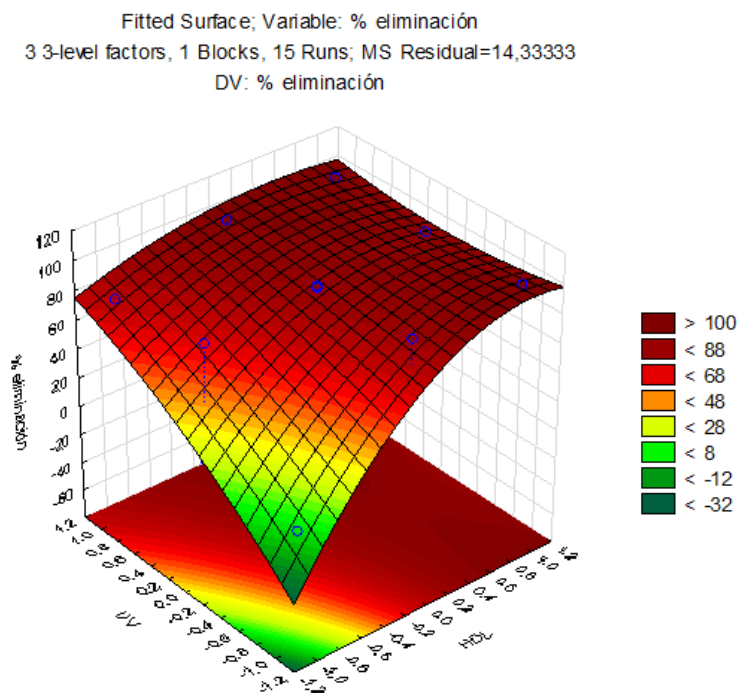


Figura 4-5 Superficie de contorno para la eliminación de naranja de metilo, combinando luz UV y HDL, y fijando la variable H_2O_2 (5%)

En esta ocasión, se observan dos ideas. La primera de ellas es que el H_2O_2 no modifica prácticamente nada la eficacia de la HDL, ya que sigue lográndose el 100 % de eliminación de colorante con un 0,6 de la utilización total de ésta (4 mg/ml). Por el contrario, si únicamente se usa la lámpara UV y H_2O_2 , se ve aumentado su rendimiento considerablemente, pasando de una eliminación del 20 % en la gráfica anterior (Figura 4-4), a un 80 % en la actual. También se puede observar que con un menor tiempo de aplicación de la lámpara UV, en esta ocasión se consigue eliminar más colorante.

Por consiguiente, deducimos que el H_2O_2 funciona muy bien con la lámpara UV, pero respecto a la HDL no se observan cambios significativos. Pudiéndose deducir que podrían ser utilizados dos métodos en este caso, únicamente HDL o por el contrario luz UV con un 5 % de H_2O_2 . Siendo el primer caso mucho más rápido (10 min) y con mayor porcentaje de eliminación, que el segundo (entre 1,2 h a 2 h) con una oscilación entre el 40 % y el 80 %.

En la siguiente gráfica (Figura 4-6) se representa el porcentaje de colorante eliminado en función de la combinación entre lámpara UV y HDL con un 10 % de H_2O_2 .

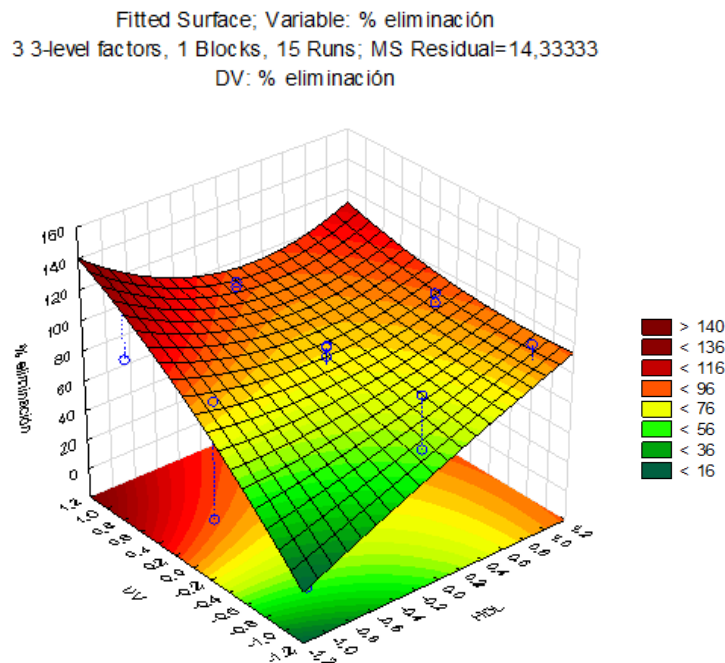


Figura 4-6 Superficie de contorno para la eliminación de naranja de metilo, combinando luz UV y HDL, y fijando la variable H_2O_2 (10%)

En esta ocasión se aprecia una disminución considerable de la eficacia de la HDL necesitándose ahora que se aplique en su totalidad para lograr eliminar el 100 % del colorante. Y lo segundo es que ahora con una aplicación de 0,6 de la lámpara UV (1,6 h) ya se logra el 100 % de eliminación.

Por lo tanto se deduce que al sobrepasar el 5 % de H_2O_2 la eficiencia de la HDL disminuye mientras que respecto a la luz UV, el efecto es el inverso, aumentando aún más su eficacia.

La conclusión a la que se llega es la misma que en el caso anterior, los métodos a utilizar sería la HDL sola o luz UV con H_2O_2 al 10 %, teniendo de desventaja el elevado tiempo de aplicación que le es necesario para lograr el 100 % de eliminación.

A continuación, se comprueba si los datos obtenidos empíricamente se corresponden con las predicciones que hace el programa (Figura 4-7).

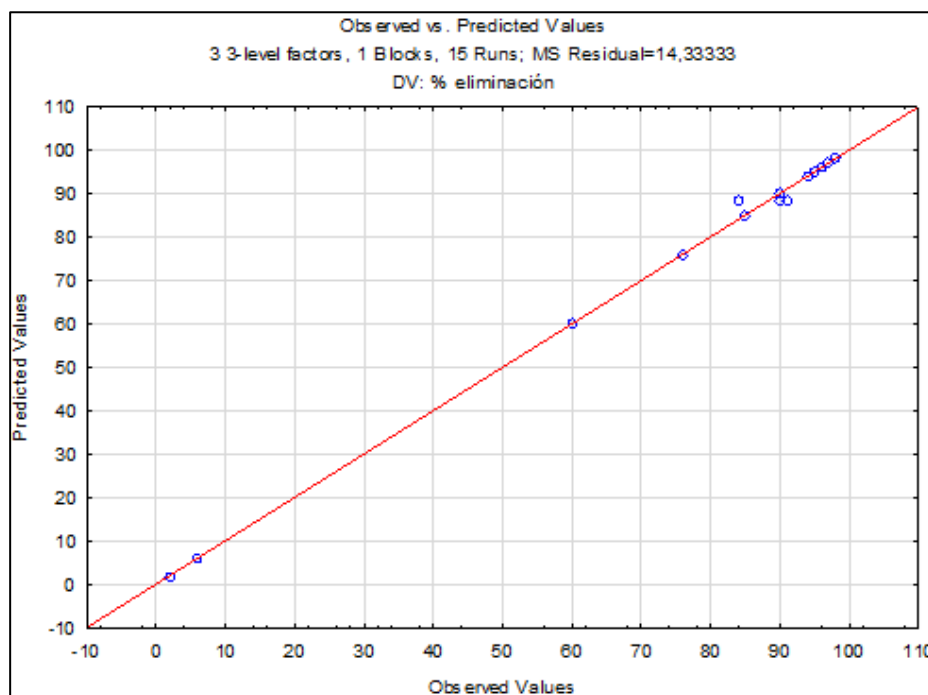


Figura 4-7 Resultados predichos vs. Resultados observados

La línea roja nos indica los valores que predice el programa que se obtendrían de todos los experimentos posibles en los que se combinan HDL, lámpara UV y H_2O_2 en diferentes proporciones. Mientras que los puntos azules son los resultados de los distintos experimentos que se han realizado empíricamente, por lo que cuanto más se acerquen a la línea roja, significa que el modelo está bien ajustado y que el error cometido es menor.

Como se puede observar, exceptuando tres puntos que están muy cerca de la línea roja, el resto están sobre ella. Llegándose a la conclusión de que el error cometido es mínimo y que la predicción de resultados realizados por el programa es muy exacta por lo que estos se corresponden con la realidad.

Sin embargo, para lograr obtener esos resultados predichos, utiliza una fórmula en la que tiene en cuenta los valores de Regressn con un valor de “p” menor a 0,05 (los resultados en negro) de la siguiente tabla (Tabla 4-9), y el porcentaje que se utiliza de cada una de las diferentes variables que son:

- A = % eliminación
- X = HDL
- Y = UV
- Z = H_2O_2

Por lo que finalmente la ecuación sería:

$$A = 88,33 + 23,75X - 18,79X^2 + 9,25Y - 9,75Z - 18,75XY - 21,25XZ + 28X^2Z$$

Ecuación 4-1 Predicción resultados para eliminación de Naranja de Metilo

Regr. Coefficients; Var.:% eliminación; R-sqr=,99793; Adj:,98552 (3 factor Box-Behnken design, 1 block , 15 runs (Spreadsheet1) in Gráficas Naranja de Metilo)					
Factor	Regressn	Std.Err.	p	-95,%	+95,%
Mean/Interc.	88,33	2,18	0,000612	78,93	97,74
(1) HDL (L)	23,75	1,89	0,006293	15,60	31,89
HDL (Q)	-18,79	1,97	0,010815	-27,27	-10,31
(2) UV (L)	9,25	1,89	0,039420	1,10	17,39
UV (Q)	-1,29	1,97	0,579427	-9,77	7,18
(3) H2O2 (L)	-9,75	1,89	0,035689	-17,89	-1,60
H2O2 (Q)	-0,29	1,97	0,895893	-8,77	8,18
1L by 2L	-18,75	1,89	0,010039	-26,89	-10,60
1L by 2Q	5,50	2,68	0,176286	-6,02	17,02
1Q by 2L	9,00	2,68	0,078235	-2,52	20,52
1L by 3L	-21,25	1,89	0,007842	-29,39	-13,10
1Q by 3L	28,00	2,68	0,009018	16,48	39,52
2L by 3L	7,75	1,89	0,054802	-0,39	15,89

Tabla 4-9 Datos para la obtención de la ecuación generadora de resultados

4.1.6 Validación del comportamiento predicho mediante Box-Behnken y comparación con otros estudios

Lo primero de todo es comprobar que efectivamente el programa predice bien los resultados tal y como se indica anteriormente (Figura 4-7). Para ello, se ha cogido una muestra de 25 ml con una concentración de 20 mg/L con 0,03125 g de HDL (1,25 mg/ml) y 1,875 ml de H₂O₂, correspondiendo con X₁ = -0.5, X₂ = -1 y X₃ = 0,5 dando un resultado de (Tabla 4-10):

Valor absorbancia inicial	Valor absorbancia final	Eliminación (%)	Concentración final (mg/L)
1,521	0,855	44	13,76

Tabla 4-10 Resultados de eliminación de Naranja de Metilo

Si metemos los datos en la fórmula, nos da un valor del 57 % habiendo una diferencia del 13 % dándose por válida la predicción ya que estas variaciones son asumibles dentro del margen de error.

Además, se ha realizado una comparación entre los datos obtenidos por el procedimiento Box-Behnken y los que proporciona la Ecuación 4-1 siendo los siguientes (Tabla 4-11):

Exp	X ₁	X ₂	X ₃	% Eliminación experimental	% Eliminación predicción
1	0	-1	-1	95	89
2	0	1	-1	98	107
3	0	-1	1	60	69
4	0	1	1	94	88
5	-1	-1	0	2	17
6	-1	1	0	76	74
7	1	-1	0	98	103
8	1	1	0	97	84
9	-1	0	-1	6	6
10	-1	0	1	85	85
11	1	0	-1	96	96
12	1	0	1	90	90
13	0	0	0	90	88
14	0	0	0	91	88
15	0	0	0	84	88

Tabla 4-11 Comparación resultados experimentales con resultados predichos

La mayoría de los resultados son bastantes parecidos y coherentes, aunque haya algunos con variaciones entorno al 15 %, pudiéndose dar el sistema por válido.

También hay que corroborar que todos los datos obtenidos son coherentes y coinciden en su mayor parte con otros estudios realizados de forma similar. Comenzando con la efectiva eliminación mediante la utilización de H₂O₂ y la lámpara UV, los siguientes estudios [9] y [10] indican que con un tiempo entre 30 y 60 min se puede llegar a eliminar más del 70 % del colorante, aumentando el rendimiento cuanto más cantidad de H₂O₂ (más efectivo) y mayor intensidad de rayos UV, coincidiendo con los resultados obtenidos en el laboratorio.

Respecto a los altos porcentajes de eliminación de Naranja de Metilo con la HDL calcinada, también coinciden con el estudio [11] el cual llega a las mismas conclusiones, obteniendo una eliminación del colorante entre un 97-98 %. Es importante reseñar que la HDL utilizada en el estudio es la misma que la descrita en el presente proyecto, además de haber sido creada mediante el mismo procedimiento. Respecto a las concentraciones de Naranja de Metilo utilizadas, que oscilan entre 45 mg/L y 2 mg/L, se les añade siempre la misma cantidad de HDL (2 mg/ml), manteniendo la disolución en agitación durante 30 minutos. A continuación, se deja en reposo 24 h para la realización posterior de la medición de absorbancia, siendo filtrada con anterioridad por un microfiltro de tamaño de poro 0,45 µm.

Además, hay que indicar que no se han encontrado otros estudios en los que se aplique conjuntamente HDL con luz UV y H₂O₂.

4.2 Eliminación de Violeta Cristal

4.2.1 Recta de calibrado

Una vez listas las disoluciones de violeta cristal y previa configuración del espectrofotómetro con una longitud de onda de 590 nm, se introdujeron (por orden de concentración) cada una de las celdas en el espectrofotómetro obteniéndose los siguientes resultados (Tabla 4-12):

Muestra	Volumen (ml)	Concentración (mg/L)	Absorbancia
1	1000	50	> 2,5
2	1250	40	> 2,5
3	1000	20	> 2,5
4	1000	10	2,15
5	13,33	7,5	1,602
6	20	5	0,931
7	20	2,5	0,483
8	20	1	0,173
9	20	0,5	0,121

Tabla 4-12 Datos de disoluciones de Violeta Cristal

Mediante los datos representados en la tabla anterior (Tabla 4-12), se obtiene la recta de calibrado correspondiente, con una ecuación de ajuste: $y = 4,6484X + 0,16$, como se puede ver en la Figura 4-8. Respecto al parámetro estadístico R^2 , el valor obtenido es de 0,9957 siendo prácticamente 1, por lo que el ajuste de los valores experimentales a la regresión lineal es muy bueno. Así que a partir de ahora si se quiere saber la absorbancia de una concentración en concreto se utilizará esta ecuación.

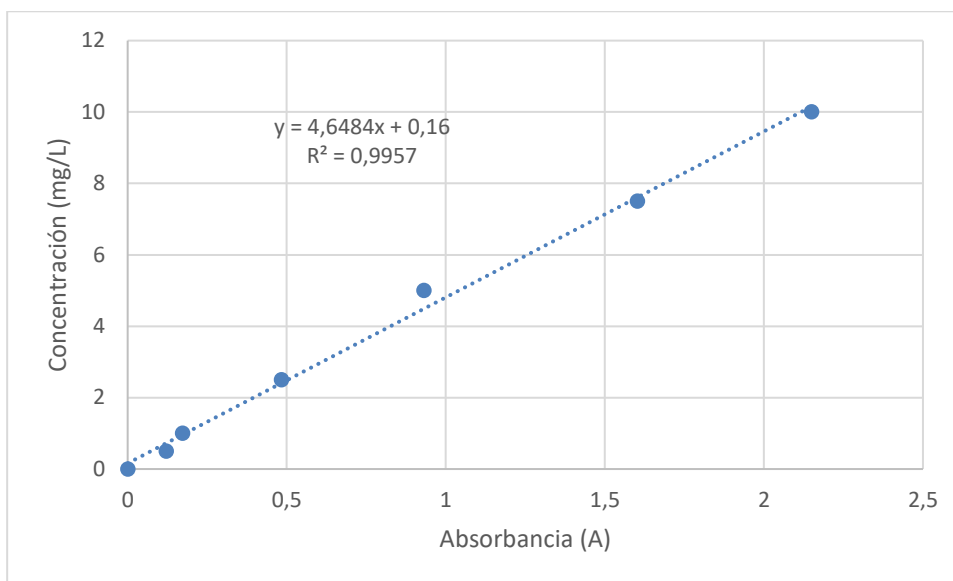


Figura 4-8 Recta de calibrado de Violeta Cristal

4.2.2 Eliminación mediante hidrotalcita calcinada

Los resultados obtenidos en el tratamiento del colorante (10 mg/L) con dos concentraciones diferentes de HDL son los siguientes (Tabla 4-13 y Tabla 4-14):

Disolución con 0,0625 g HDL (1,25 mg/ml)			
Tiempo de exposición (min)	Valor absorbancia	Eliminación (%)	Concentración final (mg/L)
0	2,152	0	10
20	1,725	20	8,17
40	1,627	24	7,72
60	1,498	30	7,12
12 h (sedimentando)	0,271	87	1,42

Tabla 4-13 Evolución temporal de la eliminación y concentración de Violeta Cristal tratado con un 1,25 mg/ml de HDL calcinada

Disolución con 0,125 g HDL (2,5 mg/ml)			
Tiempo de exposición (min)	Valor absorbancia	Eliminación (%)	Concentración final (mg/L)
0	2,235	0	10
20	1,738	22	8,24
40	1,624	27	7,71
60	1,458	35	6,94
12 h (sedimentando)	0,121	94	0,72

Tabla 4-14 Evolución temporal de la eliminación y concentración de Violeta Cristal tratado con un 2,5 mg/ml de HDL calcinada

Los resultados obtenidos no son muy satisfactorios (sin destacarse grandes variaciones entre ambas disoluciones) si los comparamos con los del naranja de metilo ya que aquí obtenemos porcentajes de adsorción entorno al 30-35 % a los 60 min mientras que con el otro colorante los valores eran del 98 % a los 20 min. Por lo que, para el diseño de futuros experimentos, se incrementará la concentración de HDL hasta 5 y 10 mg/mL con una duración máxima de 30 min, para así intentar aumentar la absorbancia durante un tiempo menor.

En las tablas anteriores se observa que tras 12 horas de sedimentación se alcanzan porcentajes de adsorción entorno al 87 % y 94 % respectivamente, es debido a la velocidad cinética de adsorción de la HDL. En esta ocasión, la velocidad cinética de adsorción es muy lenta ya que necesita un gran periodo de aplicación para absorber la mayor parte del colorante, mientras que en el caso del Naranja de Metilo ocurría todo lo contrario, teniendo una velocidad cinética de adsorción alta al eliminar casi la totalidad del colorante a los 20 min, y el 90 % en 10 min.

4.2.3 Eliminación mediante luz UV

La disolución utilizada en este tratamiento tiene un volumen de 100 ml con una concentración de 10 mg/L de colorante, con la que se obtuvieron los siguientes resultados (Tabla 4-15):

Tiempo de exposición (min)	Valor absorbancia	Eliminación (%)	Concentración final (mg/L)
0	2,19	0	10
30	1,848	16	8,75
60	1,703	22	8,07

Tabla 4-15 Evolución temporal de la eliminación y concentración de Violeta Cristal tratado con luz UV

Se puede observar que el porcentaje de eliminación de colorante no es muy elevado, aunque comparando con los resultados obtenidos en la utilización de HDL, éstos son mejores. Respecto al Naranja de Metilo en el que a los 30 min se observaba un 2 % de eliminación, aquí hay una gran mejoría por lo que con este colorante funciona mejor.

4.2.4 Eliminación mediante H_2O_2

Respecto a la eliminación de violeta cristal mediante peróxido de hidrógeno, se han realizado dos experimentos con una disolución de 25 ml con una concentración de 10 mg/L cada uno de ellos, junto a un 5 % de peróxido de hidrógeno (1,25 ml) y un 10 % (2,25 ml) respectivamente. A continuación, se puso la muestra en agitación a 200 rpm, realizándose una serie de mediciones en el espectrofotómetro a lo largo del tiempo, obteniéndose lo siguiente (Tabla 4-16 y Tabla 4-17):

Disolución con 5 % de H_2O_2 (1,25 ml)			
Tiempo de exposición (min)	Valor absorbancia	Eliminación (%)	Concentración final (mg/L)
0	2,176	0	10
30	1,878	14	8,89
60	1,509	30	7,17

Tabla 4-16 Datos obtenidos en el espectrofotómetro con un 5 % de peróxido de hidrógeno

Disolución con 10 % de H_2O_2 (2,5 ml)			
Tiempo de exposición (min)	Valor absorbancia	Eliminación (%)	Concentración final (mg/L)
0	2,213	0	10
30	1,708	23	8,1
60	1,688	25	8

Tabla 4-17 Datos obtenidos en el espectrofotómetro con un 10 % de peróxido de hidrógeno

Los primero de todo sería la comparación entre ambos casos, viéndose que, aunque en un primer momento (30 min) parece que con un 10 % de H_2O_2 el porcentaje de eliminación es mayor, a la larga (60 min) no es así. Mientras que con un 5 % de H_2O_2 con el paso del tiempo sí que se observa un mayor porcentaje de eliminación. De hecho, tras 60 min se alcanza una eficiencia de eliminación ligeramente mayor con un 5 %. De esto se obtiene como conclusión que, para posibles experimentos, la máxima cantidad de H_2O_2 utilizada no será mayor al 10 %.

Si comparamos estos resultados con los obtenidos con el Naranja de Metilo, son mucho mejores pasando de un 7 % en 1 h al entorno de un 30 %, siendo más efectivo en este caso.

Respecto a los dos métodos anteriores, se ve claramente que éste es el segundo método más efectivo ya que el máximo porcentaje de reducción que se ha conseguido obtener ha sido del 30 % a los 60 min, mientras que para el caso de los rayos UV era del 22 % y en referencia a la HDL calcinada era del 35%.

4.2.5 Eliminación combinando hidrotalcita calcinada, luz UV y H_2O_2

Según las combinaciones de las tecnologías de tratamiento obtenidos de la Tabla 3-3, los resultados de los experimentos son los siguientes (Tabla 4-18):

	Tratamiento realizado	Absorbancia inicial	Absorbancia final	Eliminación (%)	Concentración final (mg/L)
1	5 mg/ml HDL	2,167	1,548	28	7,35
2	5 mg/ml HD y 1 h UV	2,216	0,278	87	1,45
3	5 mg/ml HDL y 10 % H ₂ O ₂	2,198	0,18	92	0,99
4	5 mg/ml HDL, 1 h UV y 10 % H ₂ O ₂	2,057	0,335	84	1,72
5	5 % H ₂ O ₂	2,154	1,856	14	8,78
6	1 h UV y 5 % H ₂ O ₂	2,36	0,239	90	1,27
7	10 mg/ml HDL y 5 % H ₂ O ₂	2,071	0,11	95	0,67
8	10 mg/ml HDL, 1 h UV y 5 % H ₂ O ₂	2,104	0,005	99	0,18
9	0,5 h UV	2,16	1,818	16	8,61
10	0,5 h UV y 10 % H ₂ O ₂	2,198	0,483	78	2,4
11	10 mg/ml HDL y 0,5 h UV	2,177	0,259	88	1,36
12	10 mg/ml HDL, 0,5 h UV y 10 % H ₂ O ₂	2,153	0,059	97	0,43
13	5 mg/ml HDL, 0,5 h UV y 5 % H ₂ O ₂	2,156	0,011	99	0,21
14	5 mg/ml HDL, 0,5 h UV y 5 % H ₂ O ₂	2,198	0,007	99	0,19
15	5 mg/ml HDL, 0,5 h UV y 5 % H ₂ O ₂	2,132	0,01	99	0,2

Tabla 4-18 Resultados del diseño Box-Behnken

A continuación, se representa un Diagrama de Pareto de Efecto Estandarizado (Figura 4-9), que nos indica si la combinación de las diferentes variables (HDL, UV y H₂O₂) son significantes a la hora de realizar un experimento o por el contrario no lo son, y en qué proporción.

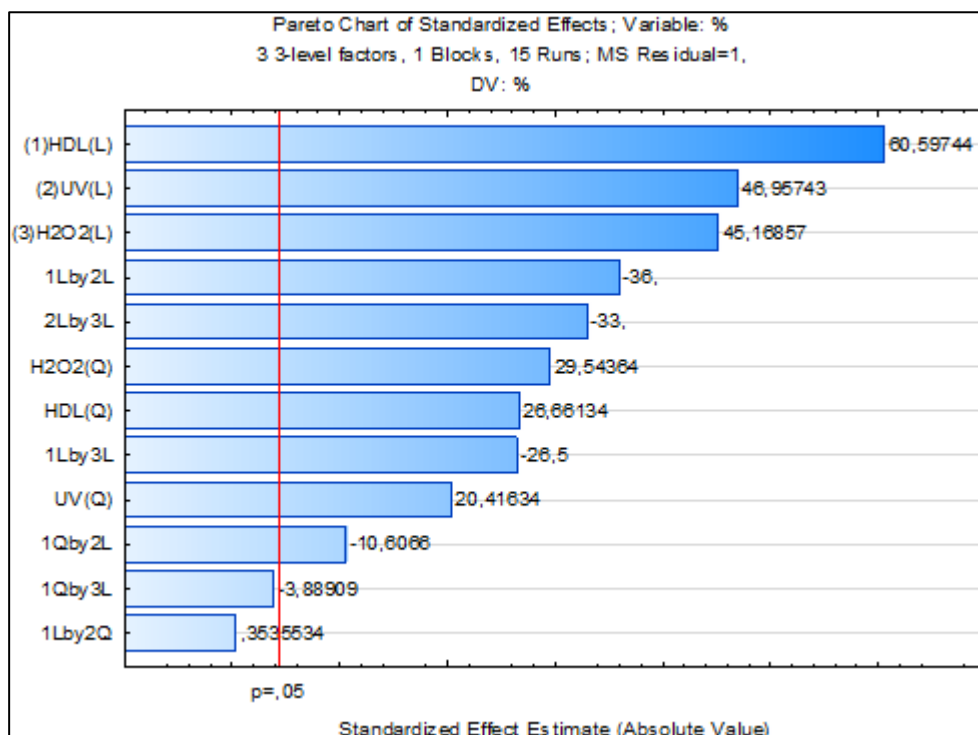


Figura 4-9 Diagrama de Pareto de Efecto Estandarizado

Al igual que ocurría con el naranja de metilo, para que sean significantes su valor tiene que estar a la derecha de la línea roja que depende del valor $p=0.05$, siendo en esta ocasión todos excepto la HDL cuadrática con H_2O_2 lineal (1Qby3L), y la HDL lineal junto a la lámpara UV en forma cuadrática (1Lby2Q). Del resto de opciones, la que más afecta positivamente es la HDL de manera lineal (L), mientras que al contrario la que más negativo es la HDL lineal con la luz UV también lineal (1Lby2L).

En la siguiente gráfica (Figura 4-10) se representa el porcentaje de colorante eliminado en función de la combinación entre lámpara UV y HDL con un 0 % de H_2O_2 .

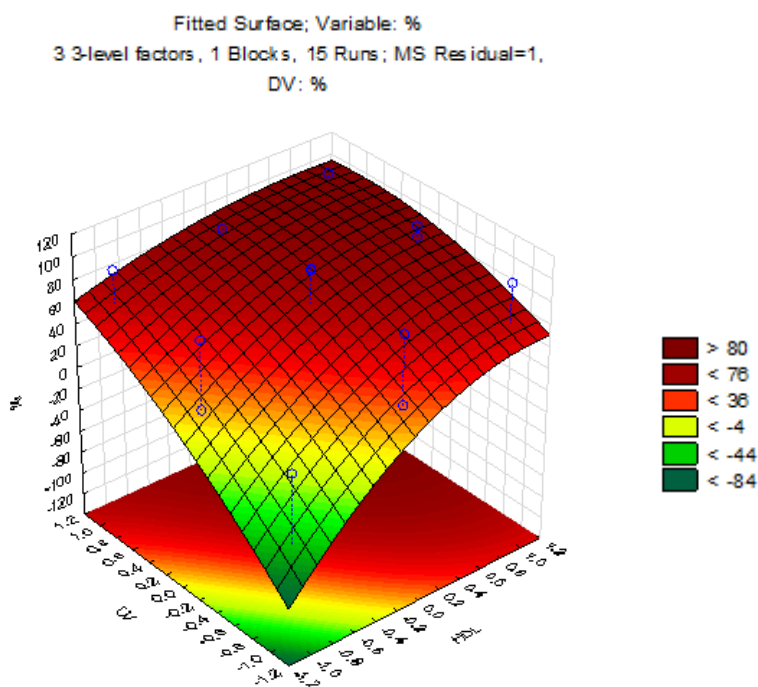


Figura 4-10 Superficie de contorno para la eliminación de naranja de metilo, combinando luz UV y HDL, y fijando la variable H_2O_2 (0%)

Como se puede comprobar, el 100 % de eliminación no se obtiene en ningún momento, aunque los porcentajes de eliminación comprendidos entre el 80 % y el 100 % sí que se alcanzan tras la aplicación de -0,2 de HDL (4 mg/ml) hasta 1 (10 mg/ml) junto a 0,4 le luz UV (42 min) como valor mínimo.

Por consiguiente, se puede deducir que cuando no se aplica H_2O_2 es necesaria la aplicación conjunta de HDL y luz UV si se quieren conseguir buenos rendimientos de eliminación de colorante.

En la siguiente gráfica (Figura 4-11) se representa el porcentaje de colorante eliminado en función de la combinación entre lámpara UV y HDL con un 5 % de H_2O_2 .

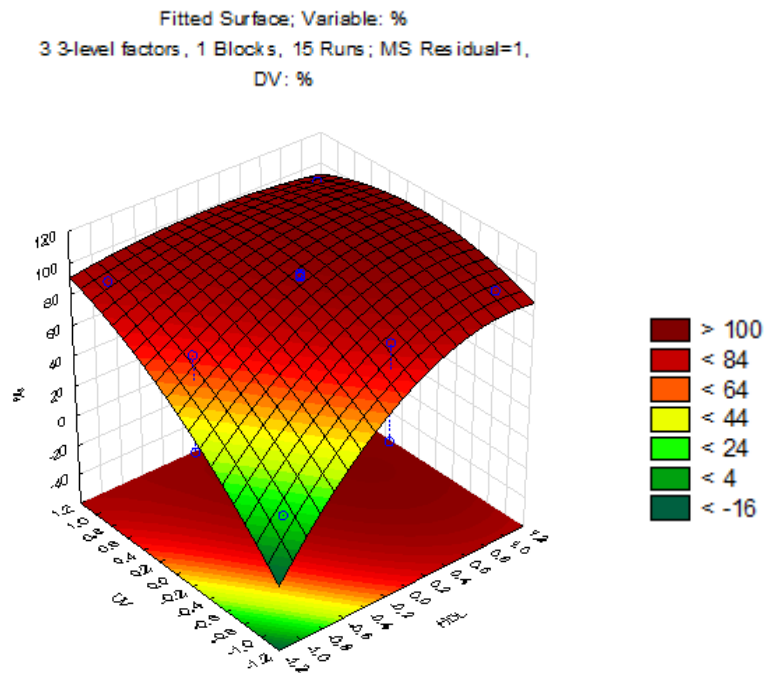


Figura 4-11 Superficie de contorno para la eliminación de naranja de metilo, combinando luz UV y HDL, y fijando la variable H_2O_2 (5%)

En esta ocasión se puede observar con claridad que la aplicación de H_2O_2 beneficia tanto a la HDL como a la luz UV ya que, si comparamos con el gráfico anterior, el intervalo de porcentaje de eliminación entre el 80 % y el 100 % se amplía y se consigue a partir del valor 0 tanto para el caso de HDL (5 mg/ml) como el de luz UV (30 min).

Respecto a quién le es más beneficioso, sería a la HDL puesto que a partir del valor 0,6 (8 mg/ml) ya se tienen rendimientos cercanos al 95 %, mientras para la luz UV son necesarios valores mayores de 0,8 (54 min).

En la siguiente gráfica (Figura 4-12) se representa el porcentaje de colorante eliminado en función de la combinación entre lámpara UV y HDL con un 10 % de H_2O_2 .

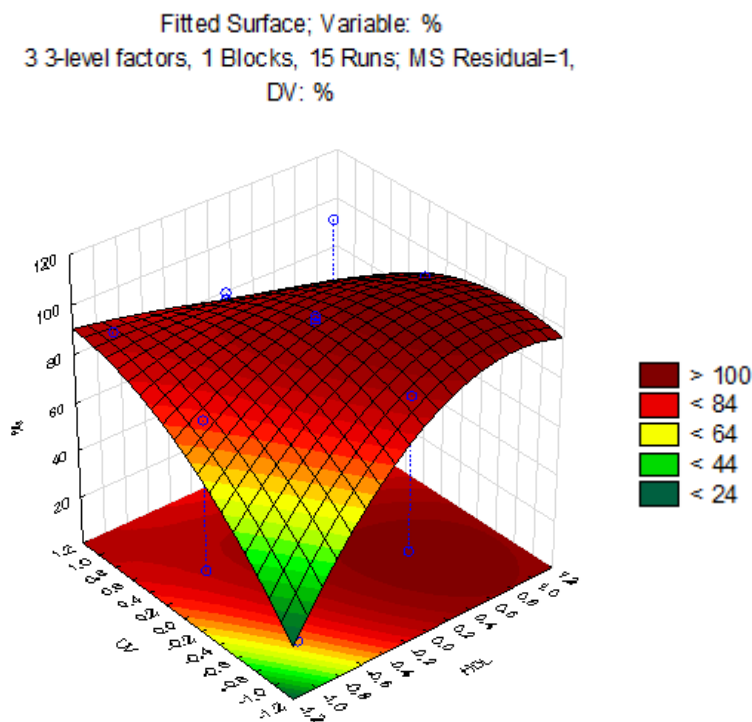


Figura 4-12 Superficie de contorno para la eliminación de naranja de metilo, combinando luz UV y HDL, y fijando la variable H_2O_2 (10%)

En esta gráfica se sigue cumpliendo que el H_2O_2 beneficia en ambos casos. Respecto la HDL obtiene un valor casi del 100 % a partir del 0,4 (7 mg/ml) cuando anteriormente era del 0,6 (8 mg/ml). Para el caso de la luz UV, ahora alcanza valores entorno al 90 % con valores superiores al 0,6 (48 min) cuando antes era al 0,8 (54 min).

Para el caso de usar conjuntamente las tres variables, hay que tener en cuenta que cuando sobrepasamos el valor 0 para la luz UV (30 min), el porcentaje de eliminación comienza a disminuir siempre que utilicemos más de 0 de HDL (> 5 mg/ml). Mientras que por el contrario si el valor de HDL es menos a 0 (< 5 mg/ml) sí que se puede aumentar el de la luz UV.

A continuación, se comprueba si los datos obtenidos empíricamente se corresponden con las suposiciones que hace el programa (Figura 4-13).

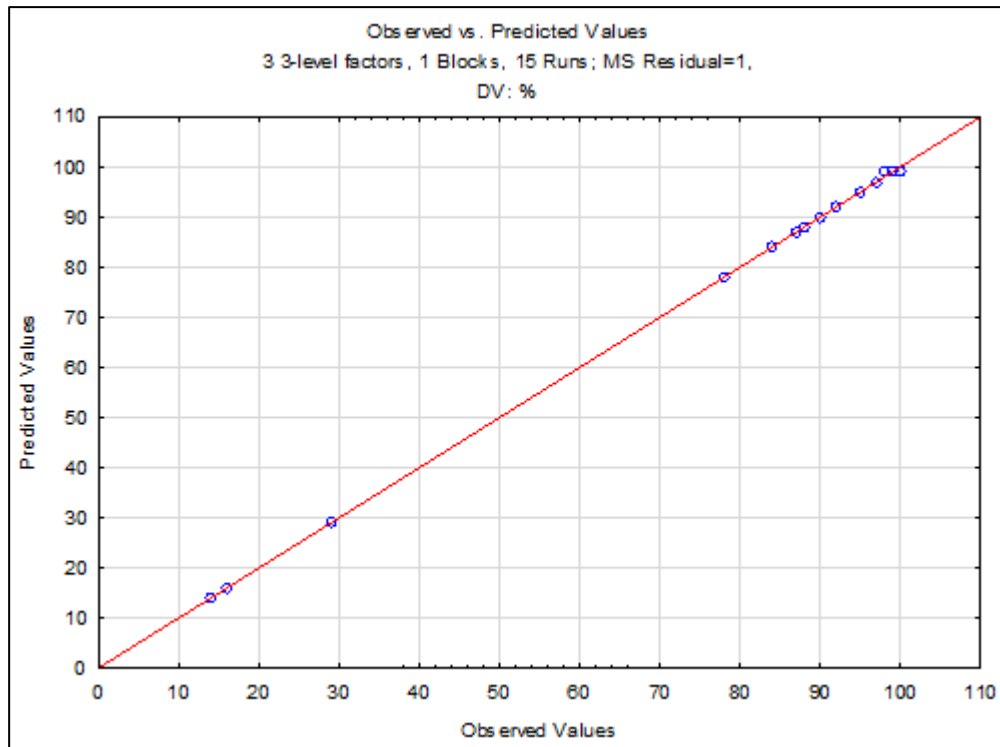


Figura 4-13 Resultados predichos VS Resultados observados

Como también ocurría para el caso del naranja de metilo, esta gráfica indica si el modelo está bien ajustado y que el error cometido a la hora de la realización de los experimentos sea bajo.

Los puntos azules están prácticamente todos sobre la línea roja exceptuando los tres del final que están un poco desplazados, por lo que se puede afirmar que el error cometido es mínimo y que la predicción de los resultados realizados por el programa corresponde con la realidad.

En esta ocasión también hay una fórmula que predice los resultados, teniendo en cuenta únicamente los valores de Regressn con un valor de “p” menores a 0,05 de la siguiente Tabla 4-19 utilizándose las siguientes variables:

- A = % eliminación
- X = HDL
- Y = UV
- Z = H_2O_2

Por lo que finalmente la ecuación sería:

$$A = 99 + 22,75X - 13,875X^2 + 12,5Y - 10,625Y^2 + 15Z - 15,375Z^2 - 18XY + 7,5X^2Y - 13,25XZ - 16,5YZ$$

Ecuación 4-2 Predicción resultados para eliminación de Violeta Cristal

Regr. Coefficients; Var.:% eliminación; R-sqr=,99793; Adj:,98552 (3 factor Box-Behnken design, 1 block , 15 runs (Spreadsheet1) in Gráficas Naranja de Metilo)					
Factor	Regressn	Std.Err.	p	-95,%	+95,%
Mean/Interc.	99,00	0,57	0,000034	96,51	101,48
(1) HDL (L)	22,75	0,50	0,000483	20,59	24,90
HDL (Q)	-13,87	0,52	0,001404	-16,11	-11,63
(2) UV (L)	12,50	0,50	0,001596	10,34	14,65
UV (Q)	-10,62	0,52	0,002390	-12,86	-8,38
(3)H2O2 (L)	15,00	0,50	0,001109	12,84	17,15
H2O2 (Q)	-15,37	0,52	0,001144	-17,61	-13,13
1L by 2L	-18,00	0,50	0,000771	-20,15	-15,84
1L by 2Q	-0,25	0,70	0,757464	-3,29	2,79
1Q by 2L	7,50	0,70	0,008772	4,45	10,54
1L by 3L	-13,25	0,50	0,001421	-15,40	-11,09
1Q by 3L	2,75	0,71	0,060207	-0,29	5,79
2L by 3L	-16,50	0,50	0,000917	-18,65	-14,34

Tabla 4-19 Datos para la obtención de la ecuación generadora de resultados

4.2.6 Validación del comportamiento predicho mediante Box-Behnken y comparación con otros estudios

Lo primero de todo es comprobar que efectivamente el programa predice bien los resultados tal y como se indica anteriormente (Figura 4-13). Para ello, se ha cogido una muestra de 100 ml con una concentración de 10 mg/L con 0,75 g de HDL (7,5 mg/ml) y 2,5 ml de H₂O₂ (2,5 %), correspondiendo con $X_1 = 0.5$, $X_2 = 1$ y $X_3 = -0.5$ dando un resultado de (Tabla 4-20):

Valor absorbancia inicial	Valor absorbancia final	Eliminación (%)	Concentración final (mg/L)
2,076	0,05	99	0,39

Tabla 4-20 Resultados de eliminación de Naranja de Metilo

Si metemos los datos en la fórmula, nos da un valor del 102 % refiriéndose a que se ha eliminado la totalidad del colorante coincidiendo con el resultado experimental.

Además, se ha realizado una comparación entre los datos obtenidos por el procedimiento Box-Behnken y los que proporciona la Ecuación 4-2 siendo los siguientes (Tabla 4-21):

Exp	X ₁	X ₂	X ₃	% Eliminación experimental	% Eliminación predicción
1	0	-1	-1	29	29
2	0	1	-1	87	87
3	0	-1	1	92	92
4	0	1	1	84	84
5	-1	-1	0	14	14
6	-1	1	0	90	90
7	1	-1	0	95	95
8	1	1	0	99	99
9	-1	0	-1	16	19
10	-1	0	1	78	75
11	1	0	-1	88	91
12	1	0	1	97	94
13	0	0	0	99	99
14	0	0	0	99	99
15	0	0	0	99	99

Tabla 4-21 Comparación resultados experimentales con resultados predichos

En esta ocasión ocurre lo mismo que con el Naranja de Metilo, ya que los resultados obtenidos de forma experimental y los predichos son muy parecidos entre sí. Teniendo como máxima variación un valor del 3 %, dándose por válido el método.

Respecto a la comparación de los resultados obtenidos con otros experimentos, no se ha podido realizar ya que no se han encontrado ejemplos que cumplan unas características comunes a las llevadas a cabo en el presente trabajo.

4.3 Reutilización y recuperación de la hidrotalcita

Las 10 disoluciones utilizadas son de 50 ml con una concentración de 20 mg/L, y 0,125 g de HDL (2,5 mg/ml) utilizando siempre la misma, a 200 rpm durante 10 minutos cada una de ellas, obteniéndose los siguientes resultados (Tabla 4-22):

	Valor absorbancia inicial	Valor absorbancia final	Eliminación (%)	Concentración final (mg/L)
1	1,414	0,095	93	1,22
2	1,487	0,084	94	1,04
3	1,278	0,012	99	0,15
4	1,555	0,043	97	0,36
5	1,473	0,081	95	0,99
6	1,531	0,025	98	0,21
7	1,576	0,018	99	0,17
8	1,529	0,048	97	0,44
9	1,507	0,091	94	1,15
10	1,525	0,136	91	1,89

Tabla 4-22 Resultados de adsorción mediante la misma HDL

Como se puede comprobar, no es hasta el octavo experimento cuando se observa una tendencia negativa en la efectividad de adsorción de la HDL, aunque ésta no deja de ser muy poco pronunciada. Por consiguiente, se llega a la conclusión de que la HDL tiene como mínimo 10 usos en los que su porcentaje de eliminación del colorante se mantiene por encima del 90 %.

Una vez introducida la HDL en la mufla a 600 °C durante 30 minutos, se observa que el colorante absorbido sobre ella se ha calcinado, pues visualmente desaparece el color naranja que previamente poseía la HDL. Con esta HDL se vuelve a realizar el mismo experimento de degradación de colorante obteniéndose lo siguiente (Tabla 4-23):

Valor absorbancia inicial	Valor absorbancia final	Eliminación (%)	Concentración final (mg/L)
1,485	0,084	94	1,22

Tabla 4-23 Resultados tras la desorción de la HDL

El resultado nos indica que se ha recuperado parte de la eficacia, ya que hemos pasado de un 91 % de eliminación de colorante a un 94 %.

5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

5.1 Conclusiones

La temática del presente trabajo es la eliminación de compuestos coloreados en aguas mediante la utilización de tres técnicas innovadoras: hidrotalcita (HDL), luz ultravioleta y peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

La selección de los colorantes a utilizar a lo largo de este Trabajo Fin de Grado, ha permitido concluir que el Naranja de Metilo y el Violeta Cristal son apropiados para el estudio, pues presentan estructuras muy diferentes entre sí, y las longitudes de onda donde absorben más luz están bien diferenciadas cubriéndose así un amplio rango del espectro. Además, se ha demostrado que poseen un comportamiento diferente frente a los tratamientos aplicados.

A partir de los experimentos por separado de las tres técnicas, se ha llegado a los siguientes resultados:

- Naranja de Metilo: la HDL es muy eficiente, consiguiéndose eliminaciones del colorante entorno al 90 % con tan solo 10 minutos de aplicación. Además, el hecho de aumentar su cantidad de aplicación únicamente influye en la reducción del tiempo en el que se elimina el colorante, y no en la cantidad final eliminada. Respecto a la luz UV y al H_2O_2 , no se logran porcentajes superiores al 70 % y al 40 % respectivamente, añadiendo el elevado tiempo de aplicación necesario (12 – 24 h), por lo que su aplicación de forma aislada no es recomendable.
- Violeta Cristal: al contrario que en el caso anterior, la HDL en bajos periodos de aplicación no es efectiva obteniéndose rendimientos entorno al 30 % tras 1 h de aplicación, mientras que si ésta la aumentamos a 24 h el rendimiento obtenido asciende a valores del 90 %. En el caso de la luz UV y del H_2O_2 , el porcentaje de eliminación no supera el 30 % pasada 1 h, concluyendo que para este colorante no se recomienda la utilización de ninguna técnica por separado debido a los bajos rendimientos y la necesidad de elevados tiempos de aplicación.

Acto seguido, se procede a la combinación de las tres técnicas mediante la utilización del método Box-Behnken que nos permite determinar el método óptimo y la predicción de resultados en condiciones no ensayadas.

- Naranja de Metilo: los métodos óptimos que se deben usar son únicamente HDL con 4 mg/ml para obtener una eliminación del 100 % en 10 minutos, pudiéndose aumentar ésta con el fin

de reducir el tiempo, o bien luz UV junto a H_2O_2 (10 % vol.) con una duración de aplicación mínima de 1,6 h para tener un 100 % de rendimiento.

- Violeta Cristal: los métodos óptimos que se deben usar son en primer lugar la HDL con H_2O_2 influyendo mucho éste en la capacidad de adsorción de la HDL, por lo que cuanto más H_2O_2 utilicemos menor cantidad de HDL será necesaria. Además, es conveniente indicar que el tiempo en el que se lleva a cabo la eliminación del colorante es muy reducida, llegando incluso a ser segundos. En segundo lugar, sería la aplicación conjunta de los tres métodos teniendo como valor límite la utilización de 30 min de la luz UV ya que si éste es mayor es contraproducente.

Además, se le realizan 10 experimentos utilizando Naranja de Metilo a la misma HDL para comprobar cómo varía su rendimiento de adsorción a lo largo del tiempo. Una vez finalizados todos ellos, los datos obtenidos muestran una reducción de eliminación del 8 %, pasando del 99 % al 91 %. Determinándose que la capacidad de reutilización de la HDL para numerosos procesos es elevada.

También se le realizó una desorción para comprobar si es posible su recuperación y así aumentar sus usos de aplicación, aumentando su capacidad de eliminación de un 3 % respecto al último experimento lo cual es positivo. Sin embargo, harían falta la realización de más experimentos para comprobar si la desorción ha sido parcial o total.

Finalmente, se llega a la conclusión de que únicamente existe una solución óptima para cada tipo de colorante. Esto se debe a que hay múltiples factores que afectan en gran medida al rendimiento de eliminación de las diferentes técnicas, como el valor del pH, tiempo de aplicación y estructura química del colorante entre otros. Sin embargo, si se tuviese que proporcionar una solución genérica en base a los dos colorantes con los que se ha experimentado, sería la aplicación conjunta de los tres métodos con unos valores en torno a 2,5 mg/ml de HDL, 30 minutos de luz UV y un 5 % volumen de H_2O_2 ya que en ambos casos se consigue una eliminación del colorante superior al 90 %. Respecto a una posible aplicación a escala industrial, considero que es posible ya que existen los medios y la tecnología para llevarla a cabo. Sin embargo, es necesaria la realización de muchos más experimentos en otros tipos de colorantes y con la combinación de estos.

5.2 Líneas futuras

Mediante el presente Trabajo de Fin de Grado se ha demostrado que existen combinaciones de hidrotalcita (HDL), luz ultravioleta y peróxido de hidrógeno (H_2O_2), con las que es posible obtener altos porcentajes de eliminación de colorantes. Por ello, se presentan las siguientes líneas futuras:

- Realizar experimentos utilizando únicamente HDL y comprobar cómo varía su absorbancia en función del pH.
- Realizar un mayor número de experimentos utilizando la misma HDL para ver la disminución en el rendimiento que sufre durante un tiempo más prolongado.
- Una vez se ha realizado la quema del colorante absorbido por la HDL, realizar más experimentos con ella para así comprobar con más certeza el porcentaje de recuperación de su eficacia.
- Llevar a cabo el mismo estudio realizado, pero sobre otros tipos de colorantes para comprobar diferencias y similitudes con los aquí expuestos. Y así poder deducir con mayor fiabilidad si existe un método común para cualquier tipo de colorante.

- Combinar varios colorantes y ver cómo se comportan las diferentes técnicas.
- Hacer un estudio de la viabilidad de aplicación industrial, escalado y estudio económico detallado para seleccionar la mejor técnica no solo en base al porcentaje de eliminación.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] «Causas y consecuencias de la contaminación del agua». <https://www.sostenibilidad.com/agua/causas-consecuencias-contaminacion-agua/> (accedido 5 de marzo de 2023).
- [2] J. L. Varela-Alende y R. Devesa-Rey, «ANÁLISIS DE LA NUEVA LEY DE RESIDUOS, 7/2022, DE 8 DE ABRIL Y SUS IMPLICACIONES EN LA CORRESPONSABILIDAD DE LA GESTIÓN DE RESIDUOS EN LA INDUSTRIA TEXTIL».
- [3] Y. P. Bautista, «EFECTOS AL AMBIENTE Y A TU SALUD DE LA INDUSTRIA TEXTIL», *Amhigo*. <https://amhigo.com/amhi-blog/70-expertos/1255-efectos-al-ambiente-y-a-tu-salud-de-la-industria-textil> (accedido 6 de marzo de 2023).
- [4] K. Schwab, *La cuarta revolución industrial*, 2016.^a ed. Editorial Debate, 2016.
- [5] «El impacto del sector textil y sus residuos en el medio ambiente», *Residuos Profesional*, 5 de enero de 2021. <https://www.residuosprofesional.com/impacto-sector-textil-sus-residuos/> (accedido 6 de marzo de 2023).
- [6] L. Castanares, «Tratamiento y reutilización de aguas residuales en la industria textil», 19 de octubre de 2021. [https://sigmadafclarifiers.com/tratamiento-y-reutilizacion-de-aguas-residuales-industria-textil/#:~:text=La%20Industria%20Textil%20es%20una,nylon%2C%20poli%C3%A9ster%2C%20etc.\)](https://sigmadafclarifiers.com/tratamiento-y-reutilizacion-de-aguas-residuales-industria-textil/#:~:text=La%20Industria%20Textil%20es%20una,nylon%2C%20poli%C3%A9ster%2C%20etc.)) (accedido 3 de marzo de 2023).
- [7] «Legislación». <https://www.miteco.gob.es/es/agua/legislacion/Default.aspx> (accedido 16 de marzo de 2023).
- [8] M. M. Vilaseca Vallvé, «Eliminación del color de las aguas residuales procedentes de la tintura con colorantes reactivos», Universidad Politécnica de Barcelona, 2015. [En línea]. Disponible en: <https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2117/95783/TMMVV1de1.pdf>
- [9] S.-F. Kang, H.-Y. Yen, C.-H. Liao, y Y.-C. Yao, «Decolorization and Mineralization of Textile Effluent by H₂O₂/Ultraviolet Processes», <https://home.liebertpub.com/ees>, 15 de abril de 2010. <https://www.liebertpub.com/doi/10.1089/ees.2009.0378> (accedido 5 de marzo de 2023).
- [10] «Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide», 28 de octubre de 2001. <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S014372080100078X?token=84CA34BFCC6C84252BFCFD1EC15180A2115E2AF702AF0F198665EED60D17355D602DF8BA04A8A0B0329B78458B1EACB0&originRegion=eu-west-1&originCreation=20230305092833> (accedido 5 de marzo de 2023).
- [11] M. Fernández Béjar, «SÍNTESIS DE HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES (HDL) Y SU APLICACIÓN A LA ELIMINACIÓN DE COLORANTES ANIÓNICOS EN DISOLUCIÓN ACUOSA - PDF Descargar libre», 2016. Accedido: 5 de marzo de 2023. [En línea]. Disponible en:

- <https://docplayer.es/72424237-Sintesis-de-hidroxidos-dobles-laminas-hdl-y-su-aplicacion-a-la-eliminacion-de-colorantes-anionicos-en-disolucion-acuosa.html>
- [12] «La contaminación del agua: cómo no poner en peligro nuestra fuente de vida». <https://www.iberdrola.com/sostenibilidad/contaminacion-del-agua#:~:text=Los%20principales%20contaminantes%20del%20agua,resulte%20invisible%20en%20muchas%20ocasiones.>
- [13] D. G. M. Jr y P. Chaudhary, «El río Ganges rebosa de bacterias peligrosas», *The New York Times*, 26 de diciembre de 2019. Accedido: 16 de marzo de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.nytimes.com/es/2019/12/26/espanol/ciencia-y-tecnologia/ganges-bacterias.html>
- [14] «¿Acabará la contaminación de India con el sagrado río Ganges?», 2016. <https://www.desdelaplaza.com/poder/internacionales/acabara-la-contaminacion-de-india-con-el-sagrado-rio-ganges/> (accedido 22 de febrero de 2023).
- [15] Puig Caldes, «Línea de tratamiento de aguas residuales domésticas», 26 de agosto de 2021. <http://blogdeagua.es/linea-de-tratamiento-de-aguas-residuales-domesticas/> (accedido 28 de febrero de 2023).
- [16] «Aguas industriales: Diferencias y tipos de tratamiento», 27 de abril de 2021. <https://telwesa.com/aguas-industriales/> (accedido 28 de febrero de 2023).
- [17] «Tipologías Aguas Residuales». <https://www.cyclucid.com/tecnologias-aguas-residuales/tipologias/#:~:text=Aguas%20residuales%20urbanas%3A%20Las%20aguas,Estaci%C3%B3n%20Depuradora%20de%20Aguas%20Residuales.> (accedido 28 de febrero de 2023).
- [18] «Contaminación del agua por materia orgánica y microorganismos», 8 de noviembre de 2007. <https://agua.org.mx/biblioteca/contaminacion-del-agua-por-materia-organica-y-microorganismos/#:~:text=Contaminaci%C3%B3n%20por%20materia%20org%C3%A1nica%20y,protozoarios%20y%20diversos%20organismos%20mayores.> (accedido 22 de febrero de 2023).
- [19] «DBO y DQO», 4 de junio de 2019. https://www.induanalisis.com/publicacion/detalle/dbo_y_dqo_31 (accedido 22 de febrero de 2023).
- [20] admin, «DQO: tratamientos para disminuirlo del agua residual», *GC Tratamiento*, 22 de febrero de 2021. <https://gctratamiento.mx/dqo-demanda-quimica-de-oxigeno/> (accedido 18 de marzo de 2023).
- [21] «Contaminación de nutrientes y proliferación de algas: causas y soluciones», 2023. <https://www.lgsonic.com/es/contaminacion-de-nutrientes-y-proliferacion-de-algas/#:~:text=Los%20principales%20nutrientes%20que%20afectan,efectos%20resultantes%20del%20cambio%20clim%C3%A1tico.> (accedido 22 de febrero de 2023).
- [22] «Mar Menor: eutrofización de intereses, anoxia científica», 25 de agosto de 2021. <https://ecomandanga.org/2021/08/25/mar-menor-eutrofizacion-de-intereses-anoxia-cientifica/> (accedido 22 de febrero de 2023).
- [23] S. Ríos-Tobón, R. Agudelo-Cadavid, y L. Gutiérrez-Builes, «Patógenos e indicadores microbiológicos de calidad del agua para consumo humano». 15 de febrero de 2017. Accedido: 23 de febrero de 2023. [En línea]. Disponible en: <http://www.scielo.org.co/pdf/rfnsp/v35n2/0120-386X-rfnsp-35-02-00236.pdf>
- [24] «CUALES SON LOS AGENTES PATÓGENOS DEL AGUA», 5 de marzo de 2019. <https://www.ecomol.es/tratamientos/cuales-son-los-agentes-patogenos-del-agua/> (accedido 23 de febrero de 2023).
- [25] J. P. S. Cabral, «Water Microbiology. Bacterial Pathogens and Water», 15 de octubre de 2010.
- [26] S. E. Pabón Guerrero, R. Benítez Benítez, R. A. Sarria Villa, y J. A. Gallo Corredor, «Contaminación del agua por metales pesados, métodos de análisis y tecnologías de remoción.» 15 de enero de 2020. Accedido: 23 de febrero de 2023. [En línea]. Disponible en: <http://www.scielo.org.co/pdf/ecei/v14n27/1909-8367-ecei-14-27-9.pdf>
- [27] «The Quality of Our Nation's Waters—Pesticides in the Nation's Streams». 2005. Accedido: 23 de febrero de 2023. [En línea]. Disponible en: https://pubs.usgs.gov/circ/2005/1291/pdf/circ1291_chapter1.pdf

- [28] «Impacto de los nitratos y pesticidas en el uso y calidad de las aguas». <https://www.miteco.gob.es/es/agua/temas/estado-y-calidad-de-las-aguas/proteccion-nitratos-pesticidas/impacto-calidad-agua/#:~:text=Llegan%20al%20medio%20acu%C3%A1tico%20a,humana%20a%20trav%C3%A9s%20del%20%C3%A9l>. (accedido 23 de febrero de 2023).
- [29] «Cómo quitar pesticidas del agua». <https://mx-espwaterproducts.glopalstore.com/how-to-remove-pesticide-from-water/> (accedido 23 de febrero de 2023).
- [30] M. Checa Artos, D. Sosa del Castillo, O. Ruiz Barzola, y M. Barcos-Arias, «Presencia de productos farmacéuticos en el agua y su impacto en el ambiente». 1 de junio de 2021. [En línea]. Disponible en: <https://revistabionatura.com/files/2021.06.01.27.pdf>
- [31] redaccion iAgua, «Alerta sobre aguas residuales: un estudio destaca el riesgo de resistencia a los antimicrobianos», *iAgua*, 28 de octubre de 2022. <https://www.iagua.es/noticias/redaccion-iagua/alerta-aguas-residuales-estudio-destaca-riesgo-resistencia-antimicrobianos> (accedido 18 de marzo de 2023).
- [32] P. K. Grace, K. P. Senthil, y R. P. Sundar, «Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies». 12/02019.
- [33] A. Cortazar Martínez, C. Coronel Olivares, A. Escalante Lozada, y C. González Ramírez, «Contaminación generada por colorantes de la industria textil». Accedido: 24 de febrero de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.uaeh.edu.mx/scige/boletin/prepa4/n3/e1.html>
- [34] «Medición de color y sus escalas de calificación», *Portal de productos del grupo PCC*. <https://www.products.pcc.eu/es/blog/medicion-de-color-y-sus-escalas-de-calificacion/> (accedido 18 de marzo de 2023).
- [35] L. Bachiller Soria, «El impacto de la industria textil sobre el agua», 16 de noviembre de 2021. <https://www.iagua.es/blogs/laura-bachiller-soria/impacto-industria-textil-agua-1> (accedido 3 de marzo de 2023).
- [36] «Métodos de separación de mezclas», 29 de enero de 2019. <https://metodosdeseparaciondemezclas.win/filtracion/> (accedido 24 de febrero de 2023).
- [37] «Métodos de separación de mezclas. La Sedimentación». <https://metodosdeseparaciondemezclas.com/sedimentacion/> (accedido 24 de febrero de 2023).
- [38] «¿Cómo se depuran las aguas residuales?» <https://www.fundacionaquae.org/wiki/depuracion-aguas-residuales/> (accedido 27 de febrero de 2023).
- [39] «Procesos de Flotación en depuración de aguas». <https://octimiza.com/aguas-limpias-y-residuales/127-procesos-de-flotacion-en-depuracion-de-aguas.html> (accedido 27 de febrero de 2023).
- [40] «Sistema de flotación por aire cavitado CAF». <https://www.nyfdecolombia.com/aguas-residuales/flotacion-por-aire-de-cavitaci%C3%B3n-caf> (accedido 27 de febrero de 2023).
- [41] «¿Qué es la flotación por aire disuelto o DAF?», 20 de noviembre de 2018. <https://www.iagua.es/noticias/toro-equipment/que-es-flotacion-aire-disuelto-o-daf#:~:text=La%20flotaci%C3%B3n%20por%20aire%20disuelto%20se%20basa%20en%20un%20proceso,velocidad%20de%20ascensi%C3%B3n%20muy%20r%C3%A1pida>. (accedido 27 de febrero de 2023).
- [42] «Carbón activo», *Adsorción en carbón activado para el tratamiento de aguas residuales*. <https://condorchem.com/es/blog/adsorcion-en-carbon-activado-para-el-tratamiento-de-aguas-residuales/> (accedido 3 de febrero de 2023).
- [43] «Resinas de intercambio iónico», *Resinas de intercambio iónico*. <https://condorchem.com/es/resinas-intercambio-ionico/> (accedido 3 de febrero de 2023).
- [44] «Tratamientos de aguas industriales», *Procesos hidráulicos*. <https://tratamientosydepuraciondelagua.com/aguas-industriales/> (accedido 3 de febrero de 2023).
- [45] «Resinas», *Resinas de intercambio iónico*. <https://www.lenntech.es/productos/-ion-exchange-resins.htm> (accedido 3 de febrero de 2023).

- [46] C. Astasio de la Iglesia, «Estudio del proceso de adsorción de fosfatos en hidróxidos dobles laminares». 2019. Accedido: 3 de febrero de 2023. [En línea]. Disponible en: https://oa.upm.es/56318/1/TFG_CARLOTA_ASTASIO_DE_LA_IGLESIA.pdf
- [47] C. Gallego Ramírez y A. Rubio-Clemente, «Remoción de colorantes en aguas procedentes de la industria textil mediante el uso de biocarbón». 7 de junio de 2021.
- [48] «Carbón Activo», *El carbón activo en el acuario*. <https://aquazensbd.com/carbon-activado/> (accedido 3 de febrero de 2023).
- [49] F. Castro, «Alúmina». Accedido: 6 de febrero de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.monografias.com/trabajos35/alumina/alumina>
- [50] «Zeolita Sintética», *Zeolita Sintética*. <https://www.sercalia.com/zeolita-sintetica/> (accedido 6 de febrero de 2023).
- [51] D. Martínez y G. Carbajal, «Hidróxidos dobles laminares: arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología». 2012. [En línea]. Disponible en: <https://www.redalyc.org/pdf/933/93322655011.pdf>
- [52] E. Durán Reina, «Arcillas y biocarbones para la eliminación de contaminantes de origen agrícola en aguas: ensayo en filtro a escala precomercial». 20 de noviembre de 2017. Accedido: 7 de febrero de 2023. [En línea]. Disponible en: https://digital.csic.es/bitstream/10261/161986/1/Arcillas_%20biocarbones_eliminacion_contaminantes_2017_tesis.pdf
- [53] F. Bruna González, «Aplicación de hidrotalcitas como adsorbentes para la reducción de la contaminación por plaguicidas de aguas y suelos». 2010. Accedido: 7 de febrero de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://digital.csic.es/bitstream/10261/66284/1/Aplicaci%C3%B3n%20de%20hidrotalcitas%20como%20adsorbentes.pdf>
- [54] «Precipitación química», *¿Qué es la precipitación química?* <https://www.ceupe.com/blog/que-es-la-precipitacion-quimica.html> (accedido 30 de enero de 2023).
- [55] E. Rama Huecas, «Cristalización/Estruvita», *Estruvita, el problema que se convirtió en solución*, 29 de enero de 2014. <https://www.iagua.es/blogs/elena-rama/estruvita-el-problema-que-se-convirtio-en-solucion> (accedido 30 de enero de 2023).
- [56] «Oxidación húmeda con peróxido frente a la contaminación», *TÉCNICA INDUSTRIAL*, 1 de enero de 2009. <https://www.tecnicaindustrial.es/oxidacion-humeda-con-peroxido-frente-a-la-con/> (accedido 18 de marzo de 2023).
- [57] «Agua Potable, Aguas Residuales y Ríos», *Peroxidos*. <https://www.peroxidos.com.br/es/aplicaciones/agua-potable-aguas-residuales-y-rios> (accedido 18 de marzo de 2023).
- [58] «Desinfección UV para Aguas Residuales - TrojanUV - ES». <https://www.trojanuv.com/es/aplicaciones/aguasresiduales> (accedido 18 de marzo de 2023).
- [59] Bluegold, «Luz ultravioleta aplicada al tratamiento de aguas residuales», *Blue Gold*, 1 de junio de 2021. <https://www.bluegold.es/luz-ultravioleta-para-la-purificacion-del-agua-residual/> (accedido 18 de marzo de 2023).
- [60] «Tratamiento biológico», *Tratamiento biológico de aguas residuales*. <https://condorchem.com/es/blog/tratamiento-biologico-de-aguas-residuales/> (accedido 30 de enero de 2023).
- [61] I. López Rayón, «Verde de metilo», Jalmek, Hoja técnica. Accedido: 23 de enero de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://jalmek.com/pdf/verde-de-metilo-416.pdf>
- [62] «Verde de metilo», Panreac, Ficha de datos de seguridad. Accedido: 24 de enero de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.javeriana.edu.co/documents/4486808/5015300/VERDE+DE+METILO.pdf/958079fa-233d-48c0-af5b-11a5966bb29c?version=1.0>
- [63] «Azul de bromotimol», EcuRed. Accedido: 24 de enero de 2023. [En línea]. Disponible en: http://www.ecured.cu/Azul_de_bromotimol

- [64] «Fucsina ácida al 0,5%», Roth, Ficha de datos de seguridad, oct. 2021. Accedido: 27 de enero de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.carlroth.com/medias/SDB-T128-ES-ES.pdf?context=bWFzdGVyfHNlY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wzMDU5NDd8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfHNlY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0cy9oMzAvaDYzLzkwNDYzNjI1ODcxNjYu cGRmfDJiZjI2NjI0NWJkN2Y0ZWYwMTZhYjFhYzdkZjgwNzdjZGI2Y2Y2MjYyM2QyMjhkNjA0YzY5MmJiMmQxMzRjNmQ>
- [65] «Fucsina Básica», *Biopack, your chemical support*. https://www.biopack.com.ar/ficha-especificaciones_295_fucsina-basica-repuesto-para-ziehl-neelsen-solucion (accedido 27 de enero de 2023).
- [66] «Negro eriocromo T», *Corporativo Químico Global*, 1 de septiembre de 2011. <https://quimicoglobal.mx/negro-eriocromo-t/> (accedido 27 de enero de 2023).
- [67] «Negro eriocromo T», Ficha de datos de seguridad, abr. 2022. Accedido: 27 de enero de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.carlroth.com/medias/SDB-K860-ES-ES.pdf?context=bWFzdGVyfHNlY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wyMzMxNjI8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfHNlY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0cy9oZDMvaDQxLzkwNjgzODQyMjMyNjIucGRmfDEwYjRkOGMxMmI3ZTg5NzFlYTZlMzgyOTU3ODA5MTMxYmFkODk2YzRjMzE3Mzc5MTg3ZTMwZTJlMTA4ZGI5N2U>
- [68] «Amarillo Titán», *Merck*. https://www.merckmillipore.com/ES/es/product/Titan-yellow-C.I.-19540,MDA_CHEM-101307?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F (accedido 27 de enero de 2023).
- [69] «Fluoresceína Sodio», dic. 2021. Accedido: 28 de enero de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.carlroth.com/medias/SDB-5283-ES-ES.pdf?context=bWFzdGVyfHNlY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wyMzcyMzV8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfHNlY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0cy9oNjMvaGE1LzkwNTI4NTI1NTE3MTAucGRmfDcwMTI0ZDA3YTYwZmI4Y2I4ZDU5YmEzOTM5ODY5MTVlNzJjMGM0M2IzM2VhMTc1NjhOGViZmM3MTI4ZDQ3Y2E>
- [70] «Fluoresceína sodio», prospecto para información al usuario, ago. 2016. Accedido: 29 de enero de 2023. [En línea]. Disponible en: https://cima.aemps.es/cima/pdfs/es/p/65458/65458_p.pdf
- [71] C. R. de los M. Seminario Arriaga y J. L. Torres Flores, «Influencia de la estructura del colorante-anaranjado de metilo en la intensificación de su color en presencia del quebracho», Universidad Nacional de Trujillo, Perú, 2019. Accedido: 29 de enero de 2023. [En línea]. Disponible en: https://dspace.unitru.edu.pe/bitstream/handle/UNITRU/13147/SeminarioArriaga_C%20-%20TorresFlores_J.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- [72] «Naranja de Metilo», ene. 2021. Accedido: 29 de enero de 2023. [En línea]. Disponible en: https://www.fishersci.es/chemicalProductData_uk/weracs?itemCode=10192050&lang=ES
- [73] L. A. Ramírez Llamas, A. Jacobo Azuara, y J. M. Martínez Rosales, «Adsorción del naranja de metilo en solución acuosa sobre hidróxidos dobles laminares», *Acta universitaria*, vol. 25, n.º 3, pp. 25-34, jun. 2015, doi: 10.15174/au.2015.778.
- [74] «Rojo Congo», Ficha de datos de seguridad, jul. 2020. Accedido: 29 de enero de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.uv.mx/pozarica/cq/files/2021/02/321.-Rojo-congo.pdf>
- [75] «Rojo congo», *Rojo Congo*. https://www.ecured.cu/Rojo_Congo#Tinci.C3.B3n_para_amiloide_mediante_Rojo_Congo_en_soluci.C3.B3n_alcoh.C3.B3lica (accedido 29 de enero de 2023).
- [76] «Violeta Cristal». https://www.merckmillipore.com/ES/es/product/Crystal-violet-C.I.-42555,MDA_CHEM-101408?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F (accedido 29 de enero de 2023).
- [77] «Cristal violeta», 3 de septiembre de 2022. <https://www.lifeder.com/cristal-violeta/> (accedido 29 de enero de 2023).
- [78] «Violeta cristal (C.I. 42555) CAS 548-62-9 | 101408». https://www.merckmillipore.com/ES/es/product/Crystal-violet-C.I.-42555,MDA_CHEM-101408 (accedido 19 de marzo de 2023).

- [79] A. C. Jaramillo, A. M. Echevarría, y A. Hormaza, «Diseño Box-Behnken para la optimización de la adsorción del colorante azul ácido sobre residuos de flores». 29 de abril de 2013.
- [80] R. Devesa Rey, «Optimization of the dose of calcium lactate as a new coagulant for the coagulation–flocculation of suspended particles in water». 2011.
- [81] «Filtro 0,22 μm ». Accedido: 8 de marzo de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://esp.labbox.com/wp-content/uploads/FT/PDS-204.pdf>
- [82] «Características filtros». Accedido: 8 de marzo de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://5.imimg.com/data5/SELLER/Doc/2020/9/OL/NT/TG/715294/ca-syringe-filters.pdf>

ANEXO I: IMPLICACIONES SOCIALES, Y/O ECONÓMICAS, Y/O AMBIENTALES

La correcta depuración de aguas residuales posee una serie de implicaciones sociales, económicas y ambientales que son las siguientes:

- Implicaciones sociales: que las aguas residuales lleguen al medio sin causarle ningún tipo de contaminación está intrínsecamente relacionado con la mejoría de la salud pública, ya que provoca la reducción de la propagación de enfermedades y por consiguiente protege a las personas puesto que los recursos hídricos son un bien fundamental para la vida.
- Implicaciones económicas: el hecho de tratar las aguas residuales, su transporte y el mantenimiento de las instalaciones conlleva unos gastos que la ciudadanía debe suplir, haciéndolo a través de los impuestos. Aunque en un principio se puede ver como algo negativo, a la larga es todo lo contrario ya que tener ríos, lagos o playas en buenas condiciones ambientales provoca la realización de actividades en ellas consiguiendo atraer turistas que es lo mismo que capital a la zona local. También nos costará menos depurarla, y un menor gasto en sanidad al no tener que tratar enfermedades derivadas. Además, también está relacionado con el aumento del valor de las propiedades, aumento de empresas que buscan su crecimiento y por consiguiente desarrollo económico.
- Implicaciones ambientales: la eliminación adecuada de los contaminantes tales como metales pesados, productos químicos tóxicos y colorantes entre otros, protege la calidad del agua y la vida silvestre, asegurando que los recursos hídricos sean utilizados de manera sostenible.

En general, la depuración de aguas residuales es un proceso crítico para garantizar la salud pública, proteger el medio ambiente y fomentar el desarrollo económico sostenible. Sin embargo, es importante abordar los desafíos sociales, económicos y ambientales asociados con la implementación de programas de depuración para garantizar su éxito a largo plazo.

ANEXO II: REFLEXIONES ÉTICAS Y SOCIALES

La depuración de aguas residuales plantea una serie de cuestiones éticas y sociales tales como:

- Acceso equitativo al agua: que cada vez el número de depuradoras de aguas residuales sea mayor conlleva que haya más personas con acceso a agua potable, reduciéndose las desigualdades sociales que existen hoy en día respecto a este asunto.
- Responsabilidad ambiental: cuidar el medio que nos rodea es un aspecto tanto ético como social que debe ser compartida por todos los actores involucrados, incluyendo las empresas, municipios y ciudadanos. Ya que debemos ser conscientes que es cosa de todos y por tanto debemos poner de nuestra parte desde obligar a que las aguas residuales sean depuradas hasta intentar que lleguen a la planta de depuración lo menos contaminada posible.
- Responsabilidad individual: cada individuo también tiene la responsabilidad de hacer su parte para garantizar que las aguas residuales sean tratadas adecuadamente. Es importante que los ciudadanos reduzcan su consumo de agua y eviten desechar productos químicos y otros contaminantes en los sistemas de alcantarillado, teniendo como ejemplo más típico el vertido de aceites de cocina por el desagüe.

En resumen, es fundamental asegurarse de que los procesos de depuración sean equitativos, sostenibles y socialmente responsables, y que todas las partes involucradas trabajen juntas para garantizar el acceso al agua limpia y segura para todos.