



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Uso de adsorbentes para la depuración de aguas

Grado en Ingeniería Mecánica

ALUMNO: Gonzalo Senent Capote

DIRECTORES: Rosa Devesa Rey
Santiago Urréjola Madriñán

CURSO ACADÉMICO: 2014-2015

Universida_{de}Vigo



Centro Universitario de la Defensa en la Escuela Naval Militar

TRABAJO FIN DE GRADO

Uso de adsorbentes para la depuración de aguas

Grado en Ingeniería Mecánica
Intensificación en Tecnología Naval
Cuerpo General

Universida_{de}Vigo

RESUMEN

En este Trabajo de Fin de Grado, se ha abordado el estudio del uso de adsorbentes en la depuración de aguas. Concretamente, se ha estudiado el uso de determinados adsorbentes en la eliminación de compuestos coloreados y de suelo de un agua contaminada.

Para ello, el estudio estuvo inspirado en la inmovilización de adsorbentes en alginato cálcico, una línea de investigación que ha dado muy buenos resultados y en la que los adsorbentes probados habían sido el carbón activo y la turba, entre otros. Aquí, el adsorbente elegido fue una mezcla de hierro y tierra de diatomeas. Estos dos componentes habían sido escasamente estudiados hasta el momento como adsorbentes, lo que supone la apertura del campo de investigación a nuevos materiales que pueden ser usados como adsorbentes.

Estos adsorbentes son respetuosos con el medio ambiente, por lo que su utilización tiene incidencias en la preservación del medio ambiente al considerar el desarrollo de tecnologías orientadas hacia una transformación sostenible de los recursos naturales.

El estudio de la utilización de estos adsorbentes fue llevado a cabo en el laboratorio de Química de la Escuela Naval Militar y el método realizado estuvo basado en la optimización de Box-Behnken.

PALABRAS CLAVE

Adsorción, biopolímeros, color, optimización, Box-Behnken

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quisiera agradecer a mis directores, Dra. Rosa Devesa Rey y Dr. Santiago Urréjola Madriñán, sin cuya inestimable ayuda, predisposición y entrega, nunca podría haber visto la luz este Trabajo.

A mis compañeros de “fatigas”, Daniel González-Aller Joly, Fernando Méndez San Martín y Enrique Díaz Zuaza, con los que compartí muchas horas de laboratorio y que me han echado una mano en cualquier momento, hiciera lo que hiciese falta.

Al CC Luis Felipe Carrascosa, el Sgto. 1º Don David Rico y la Cabo Lorena Iglesias, del destino de Mantenimiento de la Escuela Naval Militar, que me ayudaron en los primeros compases de este TFG y que han estado en todo momento a nuestra disposición para lo que necesitáramos.

A mis compañeros de la Quinta Brigada, con los que llevo cinco años compartiendo un sinfín de experiencias y que estarán siempre a mi lado.

A mis padres, sin los que no podría ni tan siquiera estar ahora mismo escribiendo estas líneas.

Y por último, a todos aquellos (que sé que son muchos) que no aparecen en esta breve reseña y a los que tengo tanto que agradecer.

CONTENIDO

Contenido	1
Índice de Figuras	2
Índice de Tablas.....	3
1 Introducción.....	4
1.1 Justificación y objetivos.....	4
1.2 Introducción	5
1.3 Contaminantes presentes en las aguas residuales	5
1.3.1 Compuestos coloreados	5
1.3.2 Otros contaminantes	6
1.4 Tipos de procesos para el tratamiento de aguas	7
1.4.1 Tratamientos físicos.....	7
2 Estado del arte	10
2.1 Uso de carbón activado como adsorbente para la eliminación de compuestos coloreados en aguas residuales procedentes de la industria vinícola.....	10
2.2 Uso de turba inmovilizada en esferas de alginato cálcico para la eliminación de colorantes presentes en vinazas.....	11
2.3 Nanocomposites de diferente naturaleza.....	12
3 Desarrollo del TFG.....	13
3.1 Material y métodos.....	13
3.1.1 Materiales y reactivos	13
3.1.2 Métodos	13
4 Resultados y Discusión	19
4.1 Evaluación estadística de los datos obtenidos.....	19
5 Conclusiones y líneas futuras	29
5.1 Conclusiones	29
5.2 Líneas futuras	29
6 Bibliografía.....	30

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3-1 Adsorbente recién colado para separarlo de la disolución.....	15
Figura 3-2 Muestra del adsorbente inmovilizado en esferas de alginato cálcico, contenido en un vaso de precipitado de 100 ml de capacidad.....	16
Figura 3-3 Diferentes muestras de los adsorbentes después de su utilización, donde se pueden observar las diferentes tonalidades que presentan	16
Figura 3-4 Adsorbentes después de su utilización donde se puede observar la oxidación del hierro y los restos del material adsorbido.....	17
Figura 4-1 Muestra de agua para su paso por la prueba de turbidez	19
Figura 4-2 Gráficos de Pareto para variables y_1 a y_4 (turbidez sin filtrar y filtrado en la fila superior y color a 535 y 480 en la fila inferior).	22
Figura 4-3 Gráfico que muestra la relación existente entre los valores observados experimentalmente y los predichos por el modelo (de arriba a abajo: turbidez, turbidez sin filtrado, color a 535 nm y color a 480 nm).	23
Figura 4-4 Gráfico tridimensional (arriba) y bidimensional (abajo) que nos da la relación entre la turbidez (eje z) y las concentraciones de de las variables independientes (ejes x e y) según una relación de colores	25
Figura 4-5 Gráfico tridimensional (arriba) y bidimensional (abajo) que nos da la relación entre la turbidez después de la filtración (eje z) y las concentraciones de de las variables independientes (ejes x e y) según una relación de colores	26
Figura 4-6 Gráfico tridimensional (arriba) y bidimensional (abajo) que nos da la relación entre la disminución de color a 535 nm (eje z) y las concentraciones de de las variables independientes (ejes x e y) según una relación de colores	27
Figura 4-7 Gráfico tridimensional (arriba) y bidimensional (abajo) que nos da la relación entre la disminución de color a 480 nm (eje z) y las concentraciones de de las variables independientes (ejes x e y) según una relación de colores	28

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1 Aplicaciones a utilizar según el material a utilizar más óptimo, y sus propiedades	12
Tabla 3-1 Variables que se han usado para la realización del experimento.....	14
Tabla 4-1 Variables independientes usadas para llevar a cabo el experimento	20
Tabla 4-2 Variables dependientes consideradas en el estudio.....	20
Tabla 4-3 Condiciones operacionales consideradas en este estudio (expresadas en términos de variables codificadas independientes) y los resultados experimentales obtenidos en las variables dependientes de y_1 a y_4	21
Tabla 4-4 Coeficientes de regresión y su significancia estadística para las variables de y_1 a y_4	21

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Justificación y objetivos

Muchas de las industrias como por ejemplo, textil, papel, plástico, cuero, cosmética y alimentaria, consumen grandes volúmenes de agua y generan gran cantidad de agua contaminada que pueden presentar elevadas concentraciones de compuestos fenólicos, bajos valores de pH, aguas muy salinas, elevados contenidos de materia orgánica o metales, entre otros.

Uno de los contaminantes típicamente presentes en el agua, son los compuestos coloreados. Muchas de las industrias anteriormente citadas utilizan tintes para colorear sus productos y también consumen grandes volúmenes de agua. Como resultado, producen grandes cantidades de aguas residuales con compuestos coloreados (Crini, 2006). Estos compuestos coloreados son altamente fitotóxicos, la mayoría de las veces, como por ejemplo las vinazas procedentes de la industria vitivinícola (Vecino et al., 2012). Además, algunos de estos compuestos son perceptibles a concentraciones menores de 1 ppm, lo que produce un impacto visual muy negativo. Estos compuestos son altamente hidrofílicos, lo que explica su alta presencia en aguas industriales. Muchos de ellos son carcinogénicos y pueden afectar a ecosistemas acuáticos. La mayoría son además, recalcitrantes, no biodegradables y estables a la luz, al calor así como a agentes oxidantes (Vecino et al., 2012). Son, por lo tanto, compuestos altamente perniciosos en muy diversos campos, por lo que su eliminación debe ser primordial para la conservación del medio ambiente.

En muchos trabajos anteriores a éste, se plantea la inmovilización de carbón activo en esferas de alginato cálcico, material biodegradable ampliamente utilizado en la inmovilización de células microbianas, con lo que se pretende obtener un adsorbente con gran espectro de aplicación en la depuración de aguas residuales con alta presencia de compuestos coloreados. El carbón activado es un material de carbón que se prepara en la industria para que tenga una elevada superficie interna y así poder adsorber (retener sobre su superficie) una gran cantidad de compuestos muy diversos, tanto en fase gaseosa como en disolución.

En este trabajo se propone la utilización de un adsorbente embebido en una matriz de alginato cálcico para la eliminación de contaminantes en agua. Este método presenta ventajas frente al uso del adsorbente granulado o en polvo: por un lado permite su recuperación del medio de forma sencilla, mediante una etapa de filtración, por lo que puede ser utilizado en corrientes acuosas o incluso en ambientes más abiertos (ríos, mares) si se utiliza dentro de una red de malla fina. Este aspecto amplía su utilización a fenómenos de contaminación puntual que puedan ocasionarse en el medioambiente por vertidos ocasionales. Por otro lado, la utilización del gel de alginato supone una ventaja adicional ya que se ha comprobado que el propio alginato presenta una cierta capacidad de retención, que puede sumarse al efecto del adsorbente encapsulado.

Así, el objetivo global del proyecto es el de analizar la eficacia de una matriz de alginato cálcico conteniendo un adsorbente de hierro y tierra de diatomeas. Se definen para ello una serie de experimentos cuya finalidad principal es la de comprobar la eficacia en la retención de contaminantes de las esferas de alginato cálcico, identificando las condiciones óptimas en las que se produce la adsorción. Se evaluará, para comprobar la eficacia del nuevo adsorbente, valores de turbidez a varios tiempos y valores de color a longitudes de onda en las que suelen encontrarse picos debidos a materia orgánica (535 nm y 480 nm). Todo ello será de utilidad para establecer las condiciones de uso del nuevo adsorbente y su futura aplicación en diferentes ambientes.

1.2 Introducción

La contaminación en las aguas residuales es un problema muy común en países industrializados (Sanghi & Verma, 2013). Uno de los problemas más graves es la presencia de contaminantes peligrosos y tóxicos en aguas residuales industriales. La existencia de numerosos tipos de contaminantes como, tintes, metales pesados, fenoles, pesticidas y productos farmacéuticos es la principal problema a solucionar (Kyzas & Kostoglou, 2014).

Estos contaminantes pueden ser eliminados de muy diversas formas. Algunos de ellos, que se dividen a su vez en métodos biológicos, físicos y químicos, son la filtración, coagulación-floculación, biodegradación, oxidación química, ozonización, ósmosis inversa, el intercambio iónico o la adsorción (Crini, 2006).

La adsorción es la operación básica más utilizada para el tratamiento de aguas residuales con elevado contenido en compuestos coloreados (Jain et al., 2003; Ho & McKay, 2003; Derbyshire et al., 2001).

En la mayoría de procesos se usa carbón activo (Satyawali & Balakrishnan, 2007; Sessa & Palmquist, 2008), el cual ha sido considerado como uno de los mejores productos del mercado por la Agencia de Protección del Medio Ambiente americana. A pesar de esto, presenta ciertos inconvenientes como son su elevado precio y costes de obtención, obturación de membranas y difícil manejo (Vecino, 2014). Como consecuencia de estos inconvenientes, se viene desarrollando una abundante investigación en la búsqueda de ecoadsorbentes de bajo coste que proporcionen las mismas prestaciones que el carbón activo (Sharma et al., 2011).

1.3 Contaminantes presentes en las aguas residuales

1.3.1 Compuestos coloreados

Un gran número de industrias como por ejemplo, textil, papel, plástico, cuero, cosmética y alimentaria, utilizan tintes para colorear sus productos y consumen enormes volúmenes de agua. Debido a esto, generan grandes cantidades de aguas residuales con compuestos coloreados (Crini, 2006).

El color es el contaminante que salta a la vista más rápidamente (Banat et al., 1996). La presencia de muy pequeñas cantidades de colorantes (menos de 1 ppm para algunos) es altamente visible (Robinson et al., 2001).

Existen más de 100.000 colorantes comerciales y anualmente se producen más de 7×10^5 toneladas de agua con compuestos coloreados (McMullan et al., 2001).

Estos compuestos son altamente hidrofílicos, lo que explica su alta presencia en aguas industriales (Devesa-Rey et al., 2012). Para hacernos una idea de la dimensión del problema, se puede ver el hecho de que el 2% de los tintes que son producidos, se descargan al efluente acuoso (Robinson et al., 2001). Debido a que cada vez existen más restricciones sobre el contenido de compuestos orgánicos en efluentes industriales, resulta necesario eliminar los tintes del agua antes de verterla (Crini, 2006).

Muchos de estos compuestos, además, son cancerígenos y pueden afectar a ecosistemas acuáticos debido al hecho de que absorben la luz solar afectando a la cantidad de luz absorbida por las higrófitas y fitoplancton, lo que reduce la fotosíntesis y provoca la disminución de oxígeno (Rangabhashiyam et al., 2013). Los efluentes con tintes conllevan una gran dificultad a la hora de ser tratados debido a los enormes volúmenes con los que hay que lidiar y los compuestos coloreados son moléculas orgánicas recalcitrantes, resistentes a la digestión aeróbica y estables a la luz, al tratamiento térmico y a agentes oxidantes (Sun & Yang, 2003).

1.3.1.1 Composición

Las moléculas de los colorantes están compuestas por dos grupos funcionales: el cromóforo y el auxocromo. Un cromóforo es la parte de una molécula electro-aceptora y la que controla el control del tinte. Un auxocromo es un sustituyente donador de electrones que puede intensificar el color del cromóforo en la síntesis de colorantes (Vecino, 2014).

1.3.1.2 Clasificación

Los colorantes se suelen clasificar según su estructura química, color y aplicación (Clarke & Anliker, 1980).

En base a su estructura química los clasificamos en (Yagub et al., 2014):

- Colorantes azoicos (e.g., naranja de metilo)
- Colorantes de antraquinona (e.g., azul reactivo 4)
- Colorantes indigoides (e.g., ácido tánico)
- Colorantes nitrosos (e.g., verde ligero)
- Nitrocolorantes (e.g., carmín)
- Colorantes de triarilmetano (e.g., básico rojo 9)
- En base a su aplicación (Demirbas, 2009):
- Ácido: compuestos aniónicos solubles en agua.
- Básico: solubles en agua, son tintes muy brillantes.
- Directo: compuestos aniónicos solubles en agua que se aplican directamente sobre el material celulósico sin necesidad del mordiente.
- Disperso R: no soluble en agua.
- Reactivo: clase más abundante de tintes.
- compuestos orgánicos que contienen azufre o sulfuro de sodio.
- Tina: insoluble en agua; tintes más antiguos y químicamente más complejo.
- Los colorantes se pueden clasificar también según su carga tras la disolución como:
- Catiónicos: colorantes básicos.
- Aniónicos: directos, ácidos y reactivos.
- No iónicos: colorantes dispersos.
- En las aguas industriales pueden existir a su vez compuestos coloreados de origen natural tales como los antocianos, taninos y pigmentos. Estos, a pesar de ser de origen natural, presentan un carácter altamente fitotóxico (Moldes et al., 2008).

1.3.2 Otros contaminantes

Un agua contaminada puede contener, además, microorganismos patógenos, desechos orgánicos, sustancias químicas inorgánicas, compuestos de naturaleza no biodegradable, sustancias radiactivas, sedimentos y materiales suspendidos y nutrientes vegetales inorgánicos (Vecino et al., 2014).

De entre ellos, mencionar estos últimos, ya que un exceso de nutrientes vegetales puede dar lugar a eutrofización.

Puede parecer que un agua repleta de nutrientes es algo beneficioso pero nada más lejos de la realidad. Cuando un agua sufre eutrofización crecen en exceso plantas y otros organismos que cubren la superficie del agua, impidiendo que la luz solar llegue a las capas inferiores, provocando la muerte de la vegetación. Al no producirse oxígeno, las aguas dejan de ser aptas para la mayor parte de los seres vivos y el ecosistema se destruye.

Los nutrientes más influyentes en este proceso son los nitratos y fosfatos.

1.4 Tipos de procesos para el tratamiento de aguas

Los procesos aplicados en el tratamiento de aguas se dividen en: tratamientos físicos, químicos y biológicos (Robinson et al., 2001). Aquí nos centraremos en los procesos físicos, más relacionados con la adsorción y con el estudio que nos atañe.

1.4.1 Tratamientos físicos

Entre éstos se encuentran la utilización de membranas de filtración y los procesos de adsorción. La utilización de membranas presenta la desventaja de que estas tienen una vida útil limitada, como consecuencia del ensuciamiento de la membrana (Vecino et al., 2014). La adsorción es uno de los métodos más populares para la eliminación de contaminantes en aguas residuales y produce un efluente tratado de alta calidad (Vecino et al., 2014).

1.4.1.1 Adsorción

El fenómeno de adsorción es el proceso por el cual átomos o moléculas de una sustancia que se encuentra en una determinada fase, son retenidas en la superficie de otra sustancia, que se encuentra en otra fase. A diferencia de la absorción, donde los átomos o moléculas pasan de una primera fase a otra incorporándose al volumen de la segunda fase.

Como resultado de este proceso, se forma una capa de líquido o gas en la superficie de una sustancia sólida o líquida.

Existen tres tipos de adsorción según que la atracción entre el soluto y el adsorbente sea de tipo eléctrico, de Van der Waals o de naturaleza química (Vecino, 2014). La adsorción del primer tipo se refiere al intercambio iónico y también es llamada adsorción por intercambio, que es un proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie.

La adsorción que tiene lugar debido a las fuerzas de Van der Waals se da en llamar, por lo general, adsorción física. En este caso, la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino más es libre de trasladarse dentro de la interfase. Este tipo de adsorción se suele dar a temperaturas bajas. La adsorción de la mayoría de los compuestos orgánicos en agua con carbón activado se considera de naturaleza física.

Si el adsorbato sufre una interacción química con el adsorbente, el fenómeno es llamado quimisorción o adsorción química. Esta adsorción suele darse a temperaturas elevadas. La mayor parte de los procesos de adsorción son combinaciones de las tres formas de adsorción y, de hecho, es difícil distinguir entre adsorción física y química.

La adsorción no produce sustancias nocivas y es mejor que otras técnicas en términos de flexibilidad y simplicidad de diseño, coste inicial, falta de sensibilidad a los contaminantes tóxicos y facilidad de operación (Crini, 2006).

1.4.1.2 Carbón activo

El carbón activo es un material de carbón que se prepara en la industria para que tenga una elevada superficie interna y así poder retener sobre su superficie una gran cantidad de compuestos muy diversos.

Las características fundamentales en las que se basan las aplicaciones del carbón activo son: elevada capacidad de eliminación de sustancias y baja selectividad de retención (Rodríguez-Reinoso, 2005).

La elevada capacidad de eliminación de sustancias es gracias a su alta superficie interna, al igual que su porosidad y distribución de tamaño de poros. Gracias a su naturaleza apolar y por el tipo de fuerzas implicadas en el proceso de adsorción, es ideal para la retención de moléculas apolares y de alto volumen molecular, véase hidrocarburos, fenoles y colorantes.

El carbón activo se encuentra en el mercado en forma granular o en forma de polvo. Este último presenta una mayor efectividad en los procesos de adsorción debido a su elevada área superficial (Vecino, 2014).

1.4.1.3 Nuevas formas de uso de adsorbentes

La tendencia actual en la formulación de adsorbentes se basa en la elaboración de nuevos materiales mezclados heterogéneamente, formando un compuesto al que se le denomina "composite". Estos composites pueden formarse gracias a distintas matrices de polisacáridos, siendo el alginato el más usual (Vecino, 2014).

1.4.1.4 Alginato

El alginato es un polisacárido lineal, formado por uniones de (1-4) β -D-manuronato y α -L-guluronato. El alginato se suele extraer de la pared celular de las algas marinas pardas (Sirvio et al., 2014), también es factible la producción por fermentación microbiana (Draget & Taylor, 2011).

Es posible utilizar alginato para la formulación de adsorbentes inmovilizados (Vecino, 2014). Devesa-Rey et al. (2011) propuso la inmovilización de carbón activo en esferas de alginato cálcico con muy buenos resultados. Estos procesos hacen que el adsorbente sea más resistente y mejora las propiedades de adsorción y hacen mucho más fácil la retirada del adsorbente del agua, una vez finalizado el proceso (Vecino, 2014).

2 ESTADO DEL ARTE

El objetivo fundamental del tratamiento de aguas contaminadas es la eliminación de las sustancias no deseadas del agua. Para ello, un tratamiento mediante membranas proporciona una barrera física para aquellos constituyentes que superan un determinado tamaño. Por otro lado, para aquellos componentes de pequeño tamaño, el otro gran objetivo del tratamiento de aguas es la eliminación mediante adsorción. Por lo tanto, uno de los mayores retos en el desarrollo de nuevas membranas para el tratamiento de aguas es la mejora en cuanto a selectividad y permeabilidad. En este apartado se comentarán algunos avances en el desarrollo de nuevos materiales para el tratamiento de aguas relacionados con la adsorción.

2.1 Uso de carbón activado como adsorbente para la eliminación de compuestos coloreados en aguas residuales procedentes de la industria vinícola

Los fenoles son los causantes del color del vino tinto. Concretamente, estos fenoles son los no-flavonoides y los flavonoides. La proporción de estos compuestos coloreados en el vino tinto es 5 veces mayor que en los vinos blancos, por lo que su eliminación resulta más importante y a la vez más ardua. La eliminación de estos fenoles puede ser lograda mediante diferentes procesos, como la fotooxidación, como la reportada por Lucas et al. (2008) que fue capaz de reducir un 34,7% la concentración de ácido gálico, y el 95,6% cuando los procesos de oxidación se combinaron con fuentes de radiación. De un modo similar, Mosteo et al. (2008) logró una biodegradación del 90% usando un tratamiento de fotoFenton, después de una degradación de materia orgánica con peróxido de hidrógeno. También, los tratamientos anaeróbicos pueden alcanzar una biodegradación del fenol del 100%, en 10 días, con una concentración de 210 mg l⁻¹ (Donoso et Bravo et al., 2009), cuya eficacia puede ser mejorada añadiendo micro y macronutrientes (Co⁺³ y Fe⁺³) mejorando la eliminación del fenol hasta un 92% y 65%, respectivamente (Melamane et al., 2007). Quintelas et al. (2010) consiguieron una supresión del 99,5-93,4% utilizando *Arthrobacter viscosus* y carbón activado.

El carbón activado es ampliamente utilizado en procesos industriales gracias a su habilidad para adsorber un gran número de diferentes sustancias, como los compuestos coloreados, metales pesados y sustancias orgánicas (Mudoga et al., 2008) que provocan un gran impacto medioambiental cuando son descargadas al entorno. El carbón activado suele encontrarse en forma de polvo o de grano en el mercado. El carbón en polvo presenta una mayor capacidad de adsorción gracias a su gran área superficial. A pesar de esto, el carbón activado presenta algunos inconvenientes que van en detrimento de su gran área superficial. Para evitar estos inconvenientes, Devesa-Rey et al. (2012) proponen su inmovilización para mejorar su uso, regeneración y almacenaje.

Los estudios acerca del uso de carbón activo inmovilizado son escasos. Yong Xiang et al. (1994) empleó gotas de alginato que contenían carbón activado para incrementar el flujo de transferencia de

masa por difusión superficial. Massalha et al. (2010) testó la inmovilización de microorganismos para degradar los residuos de fenol, pero incluyendo carbón activado y/o arcilla como base porosa con las gotas de alginato cálcico. Descubrieron que la mayor adsorción de fenol se produjo usando carbón activado sin arcilla en esferas de 4 mm. Estos investigadores descubrieron que al añadir carbón activado a la base se incrementa el flujo de transferencia de masa en las gotas inmovilizadas, aunque la difusión dentro de las esferas es más favorable cuando se usan microorganismos, únicamente. Jodra et Mijangos (2003) evaluaron también el uso de "composites" de alginato cálcico con carbón activo en la adsorción de fenoles de disoluciones acuosas, encontrando un efectivo uni-difusor coeficiente de fenol en la fase gel.

En el estudio de Devesa-Rey et al. (2012), la inmovilización de carbón activado en esferas de alginato cálcico tuvo como fin evaluar su eficiencia en la eliminación de compuestos coloreados procedentes de la aguas residuales de la industria vinícola. La principal hipótesis de esta investigación fue la posibilidad de fabricar esferas estables que contuvieran carbón activado, fáciles de usar y con alta capacidad de eliminar compuestos coloreados. Las principales complicaciones surgieron de la elección de la óptima concentración de carbón activado, que podría haber convertido las bolas demasiado inestables o demasiado compactas, haciendo difícil la eliminación de sustancias contaminantes. Por lo tanto, en este estudio un diseño factorial incompleto de 15 experimentos fue llevado a cabo. Las variables óptimas independientes fueron: concentración de cloruro cálcico (0,050-0,900 M), concentración de carbón activado (0,5-2%) y concentración de alginato de sodio (1-5%).

Más concretamente, con este experimento se probó que el carbón activado y el cloruro cálcico fueron las variables más importantes en la eliminación de los compuestos coloreados. Incluso se llegó a unas reducciones del color del 100% demostradas en la longitud de onda. Este porcentaje se alcanzó empleando 2% de carbón activado, 5% de alginato sódico y concentraciones intermedias de cloruro de calcio (0,475 M).

También se comprobó que bajo otras concentraciones de estos compuestos, como 2% de carbón activado, 4% de alginato de sodio y 0,580 M de cloruro de calcio pueden dar también reducciones cercanas al 100%.

2.2 Uso de turba inmovilizada en esferas de alginato cálcico para la eliminación de colorantes presentes en vinazas

La turba sin procesar está compuesta principalmente por lignina, celulosa y ácido fúlvico y húmico. Estos compuestos, especialmente la lignina y el ácido húmico, tienen grupos polares funcionales como los alcoholes, aldehidos, ketones, ácidos carboxílicos, hidróxidos fenólicos y éteres que pueden estar involucrados en enlaces químicos.

Las partículas inorgánicas presentes en la turba pueden ser agrupadas en dos categorías basadas en su origen: partículas procedentes del polvo del aire y minerales autógenos que originan el lodo (Smieja-Król et al. 2010). La composición exacta de la turba depende de tan diversos factores como la vegetación, clima regional, acidez del agua, etc. (Brown et al. 2000).

Algunos estudios han resaltado la capacidad de la turba para adsorber metales disueltos, nutrientes, sólidos en suspensión, materia orgánica, aceites y olores de efluentes domésticos e industriales, al igual que aceite vertido o aguas contaminadas de aceite (Brown et al. 2000). La estructura celular de la turba la convierte en un adsorbente ideal (Anjaneyulu et al. 2005).

La turba es abundante en la naturaleza, barata y fácilmente disponible (Brown et al. 2000), por lo tanto al ser un producto respetuoso con la naturaleza lo convierte en un apropiado adsorbente.

Se pudo observar que la turba es propensa a tener una alta capacidad para el intercambio catiónico y que es un adsorbente efectivo en la eliminación de colorantes. Crini (2006) observó fehacientemente que la turba puede eliminar colorantes en disolución.

Además, Zhou et al. (2012) estudiaron la aplicación de turba modificada como natural bioadsorbente en la eliminación de bisfenol A en disoluciones acuosas, y descubrieron que la capacidad de sorción de la turba se incrementó notablemente hasta un nivel incluso mayor que el del carbón activado, después de modificarla con un surfactante de amonio.

Sin embargo, cuando se usa la turba pura como adsorbente, existen una gran cantidad de limitaciones: La turba natural tiene una débil fuerza mecánica, pobre estabilidad química, tendencia a encogerse y/o hincharse y a filtrar ácido fúlvico y es altamente hidrófila. Un pre-tratamiento químico y el desarrollo de bolas de biomasa inmovilizada puede producir un medio más robusto para su uso. Como con otros adsorbentes, los procesos químicos son también utilizados para mejorar las propiedades de sorción. Por ejemplo, Sun et Yang (2003) prepararon una resina de turba modificada por la mezcla de turba en estado de oxidación con alcohol polivinílico y formaldehído.

Vecino et al. (2012) propusieron el uso de carbón activo inmovilizado en la eliminación de compuestos coloreados, pero la utilización de turba en lugar de carbón posee la ventaja de que la turba no requiere una activación previa, y el coste es menor (Anjaneyulu et al. 2005). En este trabajo de fin de grado, el uso de hierro y diatomea en lugar de carbón activado posee la misma ventaja que la turba, pues no hay que activar ninguno de ellos.

En un estudio posterior, Vecino et al. (2012) usaron un diseño de factorial incompleto para obtener la condición más óptima para la inmovilización de la turba en esferas de alginato cálcico con el fin de eliminar las sustancias coloreadas de la aguas residuales procedentes de la industria del vino.

2.3 Nanocomposites de diferente naturaleza

Un tipo de adsorbentes de gran especificidad puede lograrse desarrollando membranas ultra finas con varios compuestos (polímeros, cerámicos ó metales) (Cloete et al., 2010; Li and Xia, 2004). Se obtienen de esta forma nanomateriales con una elevada área superficial y porosidad que, además, pueden funcionalizarse inmovilizando formas químicas concretas (p.ej. óxidos) y, por lo tanto, pueden destinarse a aplicaciones específicas.

Una de las funcionalidades más avanzadas que pueden darse en este tipo de membranas es la inclusión de componentes antimicrobianos, como nanopartículas de plata, que se ha estudiado que reduce el crecimiento de bacterias y la formación de biofilms (Zodrow et al., 2009).

En la siguiente tabla se resumen potenciales aplicaciones de nanoadsorbentes para el tratamiento de aguas (Qu et al., 2013):

Aplicaciones	Nanomaterial	Propiedades deseables	Tecnología deseada
Adsorción	Nanotubos de carbón Óxidos metálicos	Elevada área superficial Sitios de adsorción Magnetismo	Preconcentración de contaminantes Adsorción de contaminantes
Procesos de membrana	Nano-zeolitas Nano-plata	Anti corrosión Baja toxicidad	Membranas anticorrosión
Catálisis	Nano-TiO ₂	Actividad fotocatalítica en el visible	Reactores fotocatalíticos Sistemas de desinfección solar

Tabla 2-1 Aplicaciones a utilizar según el material a utilizar más óptimo, y sus propiedades

3 DESARROLLO DEL TFG

3.1 Material y métodos

El estudio se centrará en el estudio del uso de adsorbentes de hierro y tierra de diatomeas, inmovilizados con alginato cálcico. No se conocen estudios en los que se haya inmovilizado tierra de diatomeas en esferas de alginato cálcico como adsorbente, por lo que estos experimentos cobran mayor relevancia.

Se probará la eficacia del adsorbente en agua contaminada con colorantes procedentes de vinazas y con suelo.

3.1.1 Materiales y reactivos

Los materiales que se han utilizado son los siguientes:

- Material de laboratorio (Matraz, vaso de precipitado, colador, matraz Erlenmeyer, probeta,...)
- Agitador magnético
- Turbidímetro (Eutech Instruments TN-100)
- Espectrofotómetro (UV/VIS doble Haz. Marca Unico, modelo SQ4802)

Los reactivos que se han usado para realizar la experimentación, son:

- Alginato sódico
- Hierro en polvo
- Tierra de diatomeas
- Agua destilada
- Colorantes del vino tinto
- Suelo de granulometría fina E-10

3.1.2 Métodos

En este apartado se describe el proceso seguido para la realización de la parte experimental.

3.1.2.1 Inmovilización del adsorbente en esferas de alginato cálcico

Para empezar, se prepararon tres disoluciones de cloruro cálcico, cada una con una concentración diferente, pero todas con volumen total de 500 ml. La de concentración más baja fue de 0,05M, la de intermedia de 0,475M y la de mayor concentración de 0,9M.

Una vez que estuvieron listas las disoluciones de cloruro, se prepararon las disoluciones de alginato sódico con la tierra de diatomeas, diatomeas y hierro o, solo hierro. Cada experimento requería una concentración diferente de alginato y de los demás compuestos, por lo que se hizo una disolución diferente para cada experimento.

Las disoluciones de alginato, mezcladas con hierro y tierra de diatomeas mezcladas en diferentes proporciones, se añadieron gota a gota desde una jeringuilla de 5 ml a una disolución de cloruro de calcio, que se utilizó como disolución de cambio. El alginato cálcico formado presenta baja solubilidad en agua, por lo que precipita en forma de pequeñas esferas, conteniendo el adsorbente en su interior. Se consigue de esta forma la inmovilización del hierro y de la diatomea mediante la conversión del alginato sódico en alginato cálcico. Mediante este paso, se consiguieron obtener unas pequeñas bolas que luego serían las que se utilizarían como adsorbente (figura 3.1).

Con el objetivo de estudiar la mejor proporción de componentes, que proporcione a las esferas de alginato las mejores propiedades mecánicas y elevada estabilidad, se probaron diferentes concentraciones de adsorbente (hierro y tierra de diatomeas), alginato de sodio y cloruro de calcio y la proporción óptima se determinó con un diseño factorial de tipo Box-Behnken.

Para la realización se siguió la tabla siguiente, que refleja las concentraciones usadas según el experimento.

Exp	x1	x2	x3
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

Tabla 3-1 Variables que se han usado para la realización del experimento

En la tabla anterior (Tabla 3-1 Variables que se han usado para la realización del experimentoTabla 3-1), x_1 se refiere al alginato, x_2 se refiere a la diatomea y al hierro, y x_3 se refiere a la disolución de CaCl_2 .

En cuanto al alginato, un -1 corresponde a una concentración de 1g por cada 100ml de H_2O ; un 0 corresponde a una concentración de 3g de alginato por cada 100ml de H_2O ; y un 1 quiere decir que la concentración de alginato es de 5g por cada 100ml de H_2O .

En cuanto a la diatomea y al hierro, el -1 se refiere a 2g de diatomea por cada 100ml de H₂O; el 0 corresponde a 1g de diatomea y 1g de hierro por cada 100ml de H₂O; y el 1 corresponde a 2g de Fe por cada 100ml de H₂O.

En las concentraciones de la disolución de CaCl₂, un -1 quiere decir que la concentración de CaCl₂ es de 1,375g por cada 500ml de agua destilada; el 0 corresponde a una disolución con 13,06g por cada 500ml de agua; y el 1 son 24,75g de CaCl₂ por cada 500ml de H₂O.



Figura 3-1 Adsorbente recién colado para separarlo de la disolución

3.1.2.2 Realización del experimento de adsorción

Para llevar a cabo el proceso de adsorción, se hicieron 15 experimentos. En cada experimento, se contaminaron 40 ml de H₂O con colorante y tierra. Se utilizaron en cada experimento 0,5 g de tierra y 5ml de colorante.

Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo en matraces Erlenmeyer de 250 ml con agitación a temperatura ambiente. Las mezclas de agua contaminada se mezclaron con el adsorbente inmovilizado en una relación 1:1 (volumen de adsorbente inmovilizado:volumen de agua contaminada), siguiendo las instrucciones de cada uno de los 15 experimentos del diseño Box-Behnken. Pasados 10 minutos de agitación y otros 10 minutos de reposo, se midió la turbidez y el color a 535 nm y 480 nm en las muestras filtradas y sin filtrar.



Figura 3-2 Muestra del adsorbente inmovilizado en esferas de alginato cálcico, contenido en un vaso de precipitado de 100 ml de capacidad

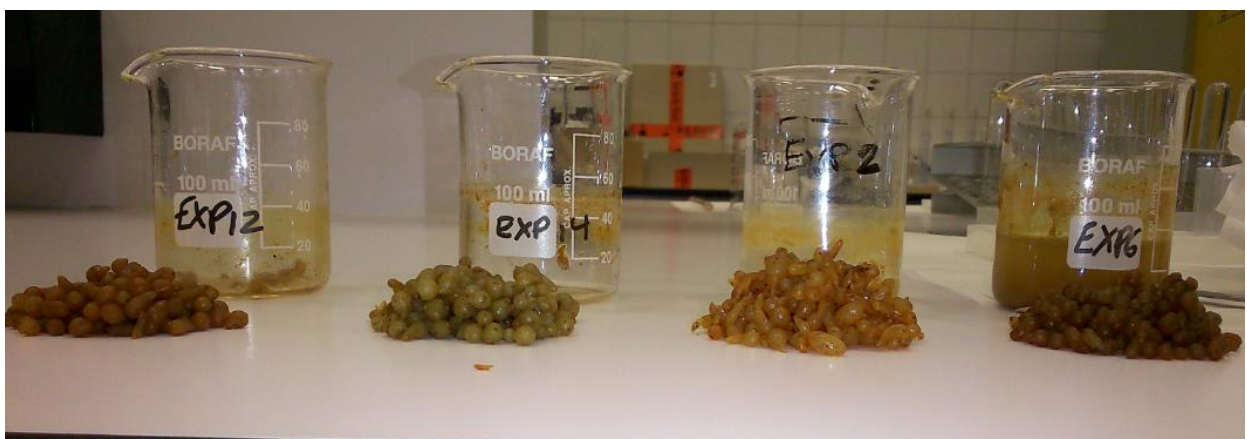


Figura 3-3 Diferentes muestras de los adsorbentes después de su utilización, donde se pueden observar las diferentes tonalidades que presentan



Figura 3-4 Adsorbentes después de su utilización donde se puede observar la oxidación del hierro y los restos del material adsorbido

3.1.2.3 Diseño experimental: Optimización de Box-Behnken

El método de reacción superficial consiste en un grupo de técnicas matemáticas y estadísticas basadas en modelos empíricos que adecúan los datos obtenidos experimentalmente en relación al diseño experimental. Los diseños de Box-Behnken son un tipo de rotatables o casi rotatables diseños de segundo orden basados en diseños factoriales incompletos de tres niveles. El número de experimentos (N) requeridos para un diseño Box-Behnken completo vienen dados por la fórmula $N = 2k(k-1) + C_0$, donde k es el número de factores y C_0 es el número de puntos centrales. La ecuación más simple que describe una función lineal es descrita por la ecuación 1.

$$y = \beta_0 \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \varepsilon \quad eq. (1)$$

donde β_0 es el factor constante; β_i representa los coeficientes de los parámetros lineales; k es el número de variables; x_i representa las variables, y ε es el factor residual asociado con los experimentos. Cuando los datos experimentales no se adecúan a una ecuación lineal, es deseable incluir niveles en las variables introducidas. En este caso, un polinomio de reacción superficial debe ser generado. Los diseños experimentales Box-Behnken fueron construidos para situaciones en las que es deseable encajar un modelo de segundo orden (ecuación 2).

$$y = \beta_0 \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j \geq i}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad \text{eq. (2)}$$

donde β_{ij} representa los coeficientes de los parámetros de interacción. Estos diseños incluyen un punto central utilizado para determinar la curvatura, y las condiciones óptimas o críticas son deducidas por la ecuación de segundo orden de abajo por la inclusión en ésta de términos cuadráticos (ecuación 3).

$$y = \beta_0 \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j \geq i}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad \text{eq. (3)}$$

donde β_{ii} representa los coeficientes de los términos cuadráticos. Por lo tanto, los datos experimentales permiten el desarrollo de modelos empíricos que describen la interrelación que existe entre variables operacionales y experimentales en las ecuaciones, incluyendo términos lineales y de segundo grado, e interacción.

Por lo tanto, la función cuadrática obtenida de las tres variables es descrita en la ecuación 4.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 \quad \text{eq. (4)}$$

Donde y es la variable dependiente, β se refiere a los coeficientes de regresión (calculado de los los datos experimentales con multiples regresiones usando el método de los mínimos cuadrados) y x denota las variables independientes.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Evaluación estadística de los datos obtenidos

En este trabajo se trató un agua contaminada, con compuestos coloreados y materia orgánica en suspensión, con un adsorbente formado por hierro metálico y tierra de diatomeas inmovilizado en esferas de alginato cálcico. Son varias las circunstancias que deben evaluarse para producir el mejor adsorbente que pueda descontaminar un agua. Por un lado, la relación de alginato sódico y cloruro de calcio es clave para formar unas esferas de alginato con la suficiente consistencia para que no sufran fracturas durante los experimentos de adsorción y, por otro lado, las esferas deben contener una cantidad de adsorbente necesario para producir una adsorción óptima. Para encontrar la relación óptima de adsorbente, junto con la relación alginato/cloruro de calcio, se fijaron los mínimos y máximos de concentración para cada variable, se ensayaron diversas concentraciones escogidas aleatoriamente a lo largo del intervalo escogido para cada una de ellas y finalmente se interpoló la superficie de respuesta para observar la respuesta en condiciones no estudiadas.



Figura 4-1 Muestra de agua para su paso por la prueba de turbidez

Las variables independientes escogidas fueron: concentración de hierro: tierra de diatomeas, concentración de alginato sódico y concentración de cloruro cálcico. Las variables dependientes

ensayadas fueron: disminución de la turbidez sin filtrar (y_1), disminución de la turbidez con filtrado de las muestras (y_2), color a 535 nm (y_3) y color a 480 nm (y_4). El rango de variables dependientes e independientes estudiado está incluido en las Tabla 4-1 Tabla 4-2

<i>a) Variables independientes</i>			
Variable	Nomenclatura	Unidades	Rango de variación
Concentración de alginato sódico	[Alginato]	%	0,5-2,5
Concentración de adsorbente	[Ads]	%	2,5-7,5
Concentración de cloruro cálcico	[CaCl ₂]	g/l	0-100
<i>b) Variables codificadas, adimensionales</i>			
Variable	Nomenclatura	Unidades	Rango de variación
Concentración de alginato sódico, adimensional	x_1	([Alginato] - 3)/1,5	(-1,1)
Concentración de adsorbente, adimensional	x_2	([Ads] - 10)/5	(-1,1)
Concentración de cloruro cálcico	x_3	([CaCl ₂] - 100)/50	(-1,1)

Tabla 4-1 Variables independientes usadas para llevar a cabo el experimento

<i>Variables dependientes</i>		
Variable	Nomenclatura	Unidades
Turbidez	y_1	NTU
Turbidez, filtrada	y_2	NTU
Color, 535 nm	y_3	nm
Color, 480 nm	y_3	nm

Tabla 4-2 Variables dependientes consideradas en el estudio

A continuación, se realizó un diseño factorial 3^3 donde se ensayaron las variables dependientes escogidas. En la Tabla 4-3 se recogen las condiciones experimentales utilizadas así como los resultados obtenidos para las variables dependientes utilizadas. Las variables independientes evaluadas (expresadas como variables codificadas) fueron la disminución de turbidez (y_1), turbidez con filtración previa (y_2), color a los 535 nm (y_3) y color a 480 m (y_4).

Exp.	Variables independientes			Variables dependientes			
	x ₁	x ₂	x ₃	y ₁	y ₂	y ₃	y ₄
1	0	-1	-1	811	14,29	0,032	0,049
2	0	1	-1	659	6,62	0,037	0,05
3	0	-1	1	987	11,06	0,04	0,054
4	0	1	1	394	13,05	0,049	0,064
5	-1	-1	0	634	10,65	0,032	0,047
6	-1	1	0	251	6,15	0,029	0,039
7	1	-1	0	338	11,16	0,041	0,044
8	1	1	0	304	12,37	0,051	0,061
9	-1	0	-1	537	9,58	0,04	0,054
10	-1	0	1	332	5,47	0,035	0,041
11	1	0	-1	543	24,2	0,057	0,075
12	1	0	1	233	2,9	0,023	0,038
13	0	0	0	254	8,27	0,043	0,045
14	0	0	0	544	7,13	0,042	0,048
15	0	0	0	435	7,45	0,041	0,044

Tabla 4-3 Condiciones operacionales consideradas en este estudio (expresadas en términos de variables codificadas independientes) y los resultados experimentales obtenidos en las variables dependientes de y₁ a y₄

	y ₁	p _{y1}	y ₂	p _{y2}	y ₃	p _{y3}	y ₄	p _{y4}
b ₀	477,7	0,004917*	10,63	0,00025*	0,038833	0,000055*	0,051333	0,000137*
b ₁	-23,25	0,508285	4,251	0,0104*	0,011167	0,004426*	0,009333	0,026541*
b ₁₁	-198,71	0,022474*	-0,87	0,104	0,00225	0,049555*	0,000083	0,945687
b ₂	-186,25	0,023573*	-2,04	0,043*	0,004667	0,024574*	0,004833	0,089442
b ₂₂	102,8	0,076999	-1,59	0,035*	0,0015	0,102242	-0,00217	0,183503
b ₃	-22,25	0,524571	-7,93	0,0031*	-0,00967	0,005893*	-0,0135	0,012953*
b ₃₃	132,3	0,048668*	-2,04	0,022*	0,001	0,194613	-0,00642	0,027340*
b ₁₂	87,25	0,095635	-0,59	0,039*	0,0065	0,022860*	0,0125	0,026630*
b ₁₃	-37,5	0,458541	-8,59	0,0033*	-0,0065	0,011628*	-0,00025	0,880761
b ₂₃	82	0,184648	4,83	0,0144*	0,00175	0,131757	0,0005	0,76645

Tabla 4-4 Coeficientes de regresión y su significancia estadística para las variables de y₁ a y₄

La efectividad del hierro:tierra de diatomeas inmovilizado se midió en base a la disminución de la turbidez en las muestras (y₁), turbidez con filtración (y₂), disminución de color medido a 535 nm (y₃) y a 480 nm (y₄). Para estas cuatro variables la variable independiente más influyente, en el rango ensayado, fue la concentración de hierro:tierra de diatomeas (x₂), y la concentración de cloruro de calcio (x₃), mientras que la concentración de alginate fue la variable menos influyente. Para el estudio de superficie se probaron interacciones lineales y cuadráticas entre factores, aunque no todos los

factores ensayados son significativamente inluyentes en el proceso de adsorción, descartando aquellos factores cuyo valor p es superior a 0,05 (Tabla 4-4).

La validez del modelo se estudió con los coeficientes de correlación para cada una de las variables dependientes ensayadas. La Figura 4-3 muestra el ajuste de los datos obtenidos de acuerdo al modelo ensayado, mostrando un buen ajuste en todos los casos.

Los datos experimentales fueron analizados por el método de reacción superficial en el programa Statistica 7.0.

Los coeficientes y el valor estadístico de cada coeficiente (valores-p) para las variables y_1 a y_4 se muestran en la Tabla 4-4. Los gráficos de Pareto que se muestran en las figuras e indican de forma gráfica las variables que ejercen mayor peso en la reducción de turbidez y color.

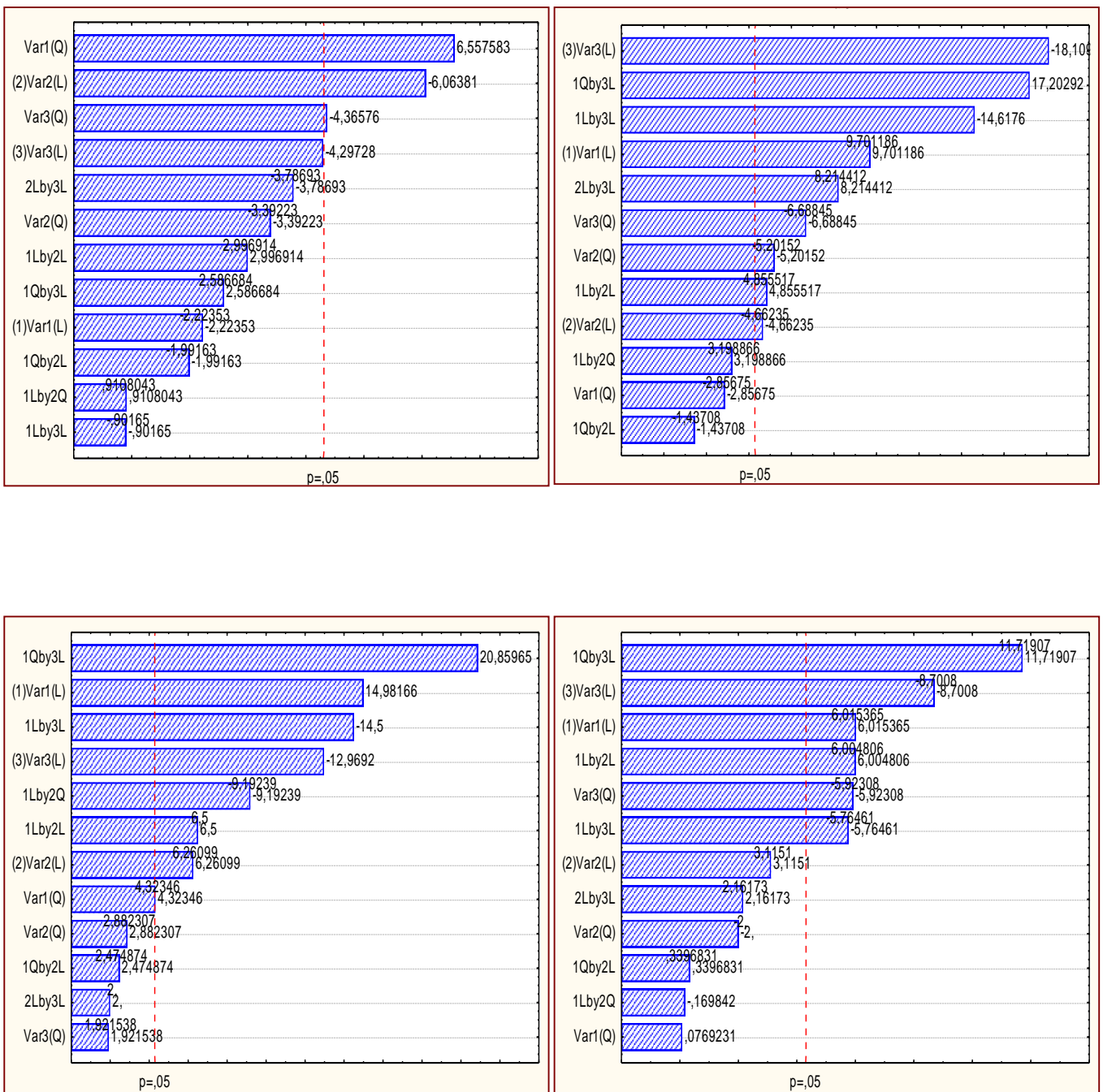


Figura 4-2 Gráficos de Pareto para variables y_1 a y_4 (turbidez sin filtrar y filtrado en la fila superior y color a 535 y 480 en la fila inferior).

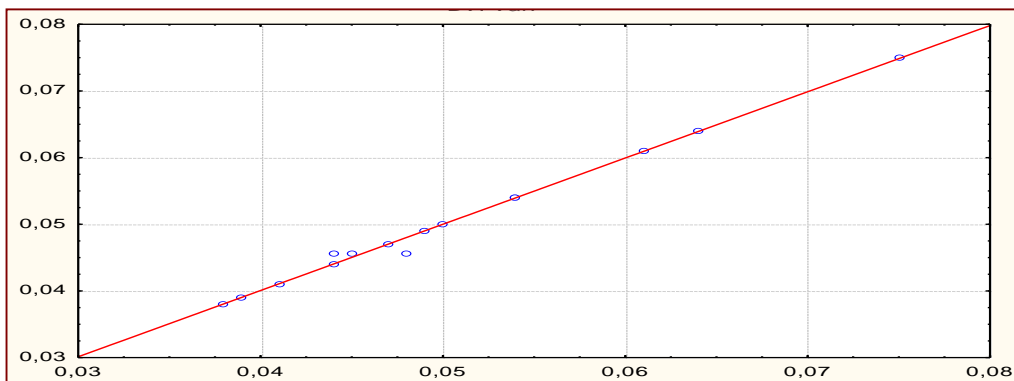
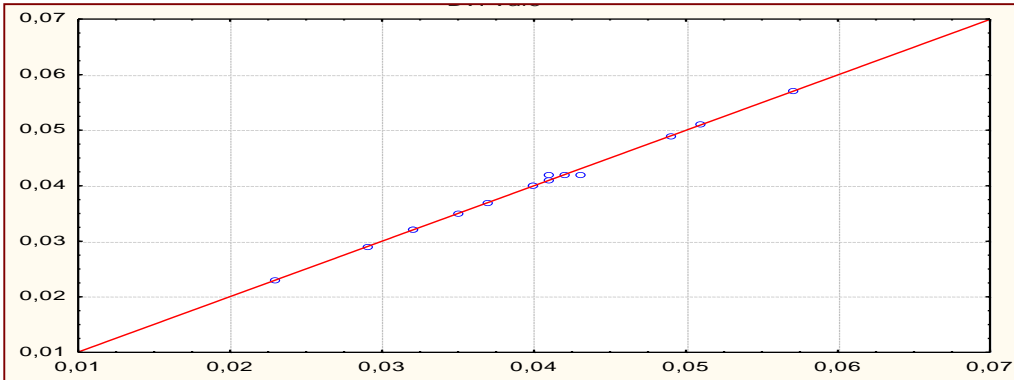
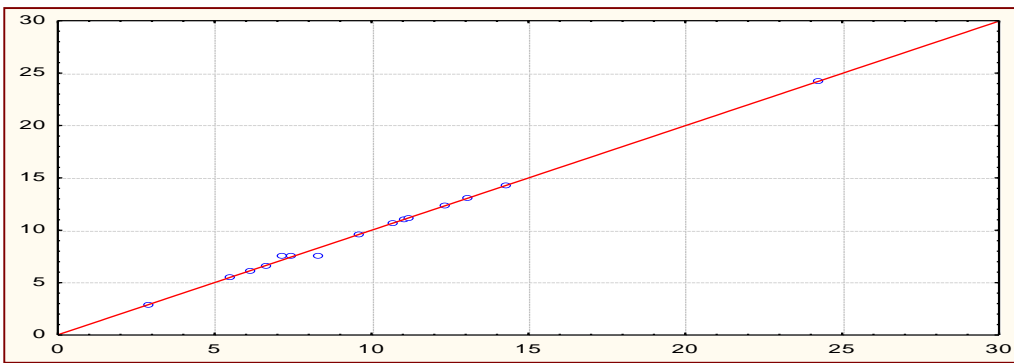
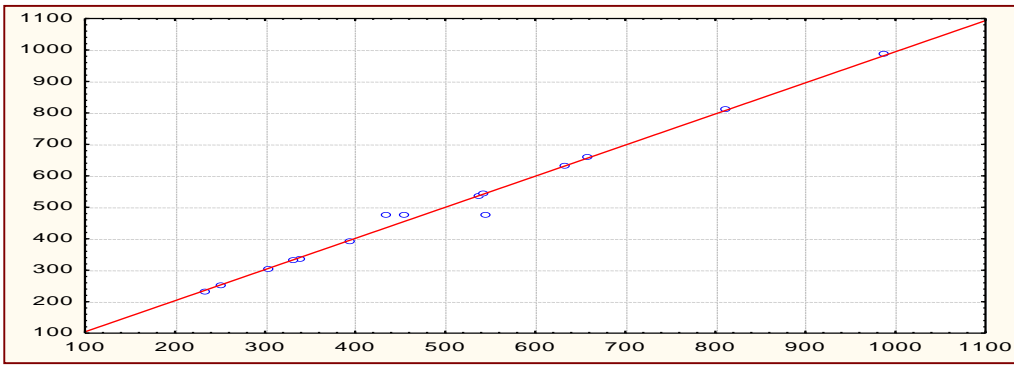


Figura 4-3 Gráfico que muestra la relación existente entre los valores observados experimentalmente y los predichos por el modelo (de arriba a abajo: turbidez, turbidez sin filtrado, color a 535 nm y color a 480 nm).

En consecuencia, teniendo en cuenta la validez del modelo, y las variables que realmente influyen en la disminución de turbidez y color, pueden establecerse unas ecuaciones que sirvan para predecir la reducción de turbidez, reducción de turbidez con filtrado, reducción de color a 535 y 480 nm. Los coeficientes con $p > 0,05$ han sido ignorados en estas ecuaciones.

$$[\text{Turbidez}] = 477,7 - 198,7[\text{Alg}]^2 - 186,2[\text{Ads}] + 132,3[\text{CaCl}_2] \quad \text{eq (1)}$$

$$[\text{Turbidez}]_{\text{filtrado}} = 10,6 + 4,3[\text{Alg}] - 2,04[\text{Ads}] - 1,6[\text{Ads}]^2 - 7,9[\text{CaCl}_2] - 2,0[\text{CaCl}_2]^2 - 0,6[\text{Alg}][\text{Ads}] - 8,6[\text{Alg}][\text{CaCl}_2] + 4,8[\text{Ads}][\text{CaCl}_2] \quad \text{eq (2)}$$

$$[\text{Color}]_{535\text{nm}} = 0,04 + 0,01[\text{Alg}] + 0,02[\text{Alg}]^2 + 0,01[\text{Ads}] - 0,01[\text{CaCl}_2] + 0,01[\text{Alg}][\text{Ads}] - 0,01[\text{Alg}][\text{CaCl}_2] \quad \text{eq (3)}$$

$$[\text{Color}]_{480\text{nm}} = 0,051 + 0,093[\text{Alg}] - 0,013[\text{CaCl}_2] - 0,0064[\text{CaCl}_2]^2 + 0,0125[\text{Alg}][\text{Ads}] \quad \text{eq (4)}$$

Donde [Alg] es la concentración de alginato, [Ads] es la concentración de hierro y tierra de diatomeas empleado y [CaCl₂] es la concentración de cloruro de calcio empleado.

La figura Figura 4-4 muestra la evolución de la turbidez en función de la concentración de adsorbente y el alginato. Puede observarse, que el modelo predice que pueden obtenerse valores de turbidez menores de 200 NTU combinando valores altos de adsorbente y mínimos de alginato. También pueden alcanzarse valores de <200 NTU con valores más bajos de adsorbente, aunque en este caso es necesario alcanzar valores más altos de alginato. Puesto que el alginato es una matriz polimérica, se deduce que el efecto combinado de los dos ejerce como adsorbente, de manera que la disminución de la cantidad de hierro:diatomea puede compensarse añadiendo más alginato a la matriz.

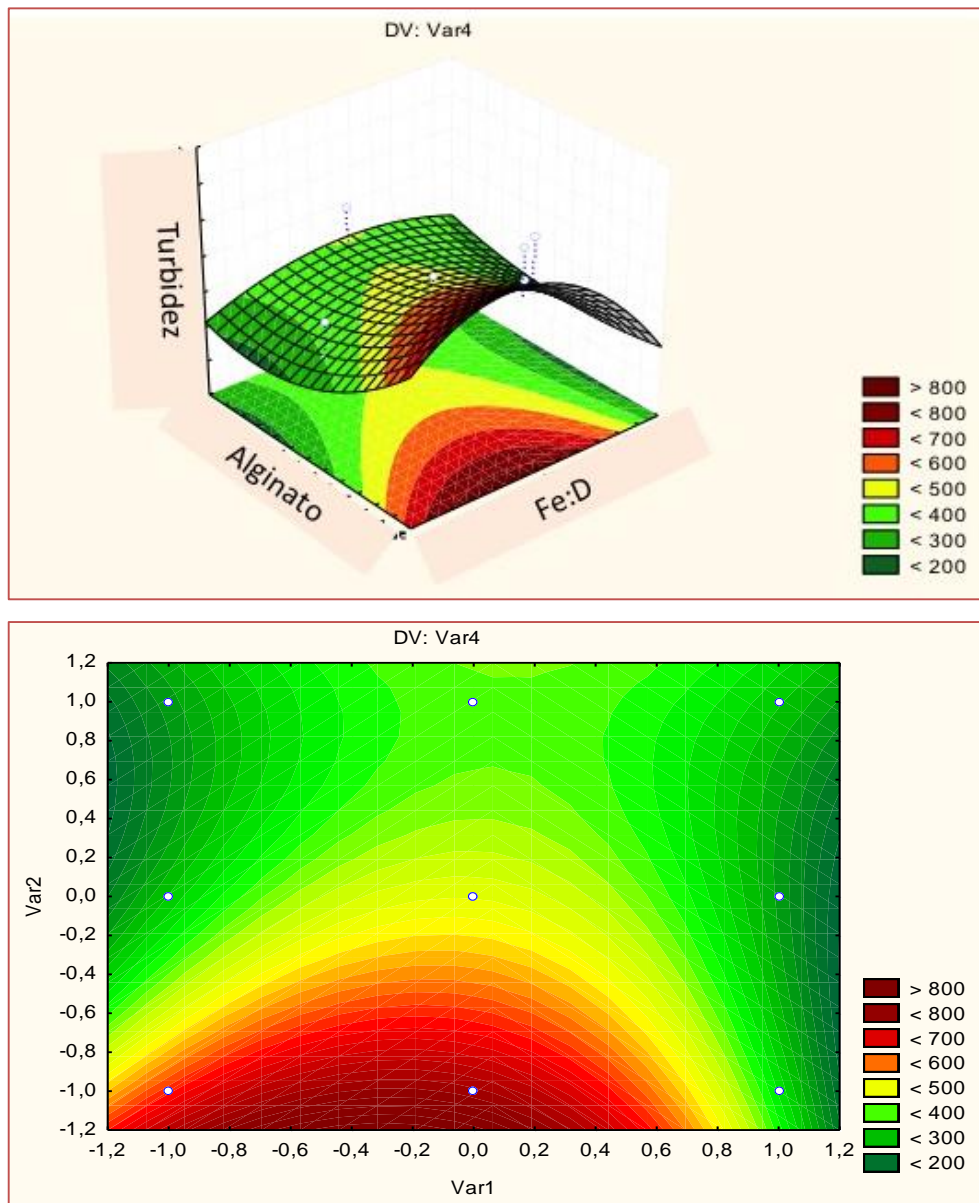


Figura 4-4 Gráfico tridimensional (arriba) y bidimensional (abajo) que nos da la relación entre la turbidez (eje z) y las concentraciones de de las variables independientes (ejes x e y) según una relación de colores

Cuando las muestras se filtran tras el proceso de adsorción, el modelo predice que podrán obtenerse valores de turbidez < 6 NTU a concentraciones intermedias del adsorbente y bajas del alginato. En este caso, el proceso de filtrado favorece el proceso de depuración del agua y consiguen obtenerse valores de turbidez permisibles para el agua potable, que se califica como “agua apta para el consumo en redes de distribución” cuando su valor no supera las 5 NTU.

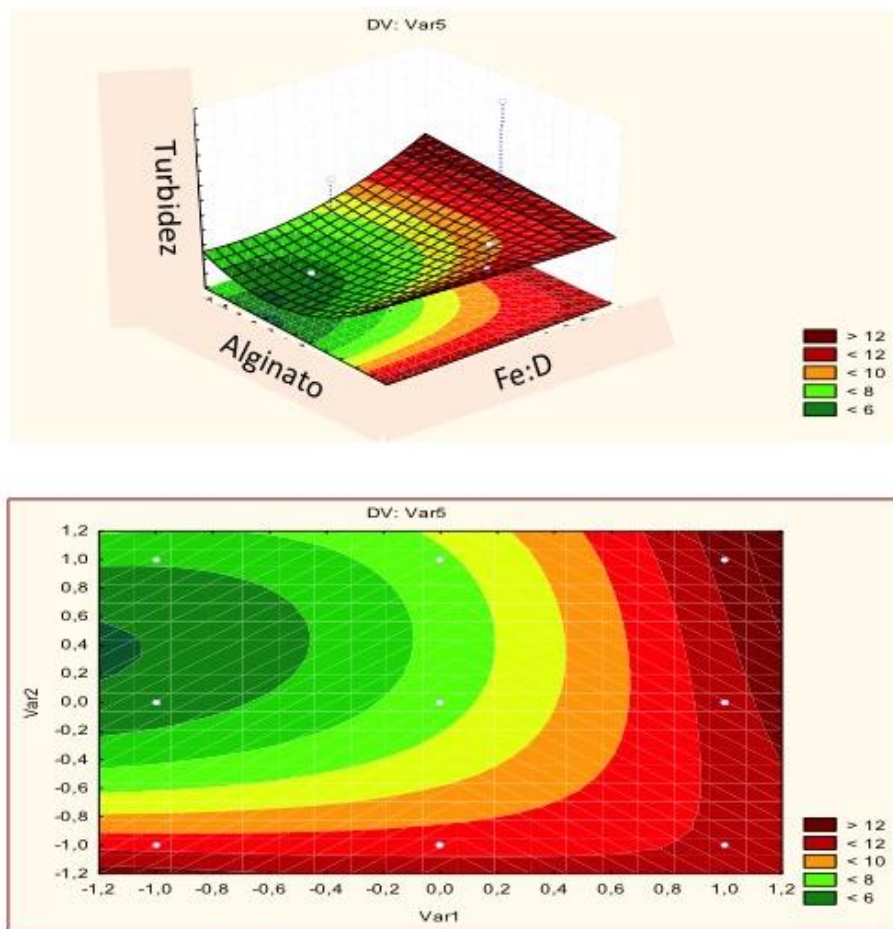


Figura 4-5 Gráfico tridimensional (arriba) y bidimensional (abajo) que nos da la relación entre la turbidez después de la filtración (eje z) y las concentraciones de de las variables independientes (ejes x e y) según una relación de colores

En la Figura 4-6 se puede observar que los mejores resultados en el estudio del color a 535 nm, se producen con las menores concentraciones de alginato y con las menores y mayores concentraciones de adsorbente.

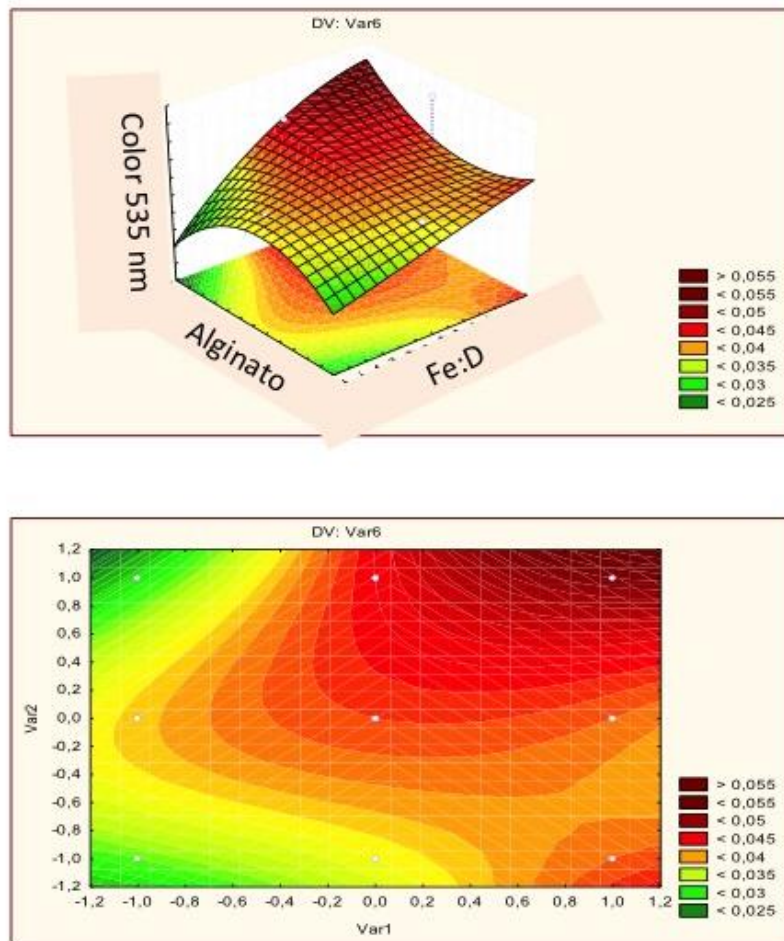


Figura 4-6 Gráfico tridimensional (arriba) y bidimensional (abajo) que nos da la relación entre la disminución de color a 535 nm (eje z) y las concentraciones de de las variables independientes (ejes x e y) según una relación de colores

En el estudio del color a 480 nm, los mejores resultados se registraron con las mayores concentraciones de cloruro cálcico y cuando las concentraciones de alginato eran las mayores, o las menores.

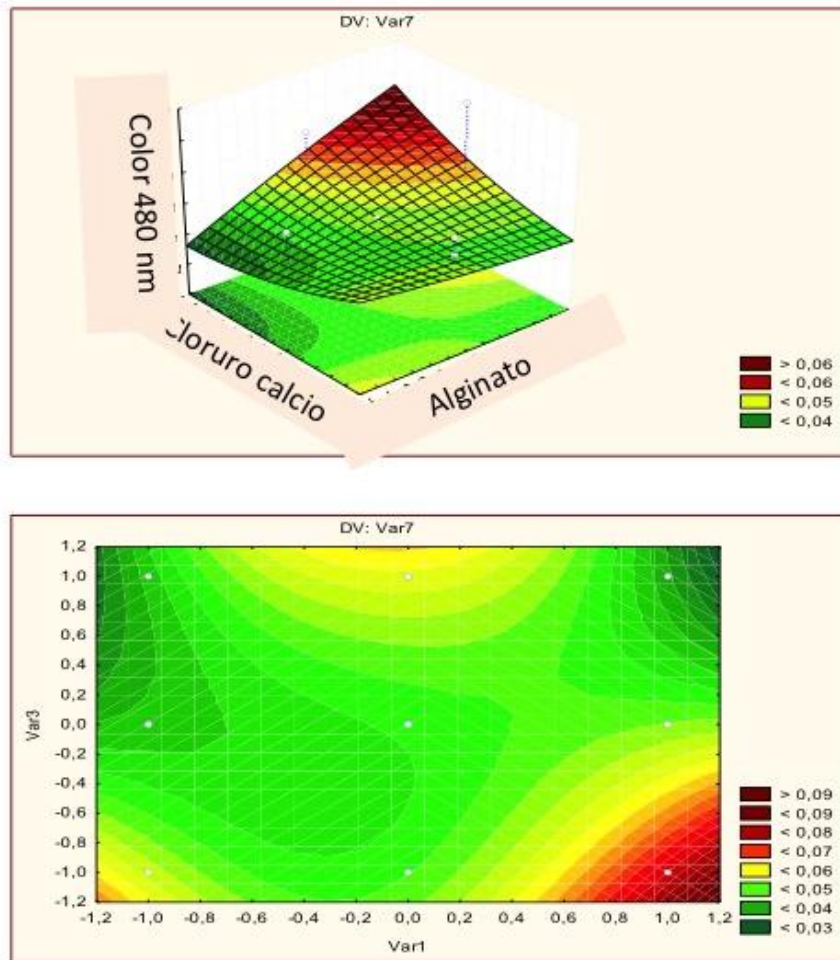


Figura 4-7 Gráfico tridimensional (arriba) y bidimensional (abajo) que nos da la relación entre la disminución de color a 480 nm (eje z) y las concentraciones de de las variables independientes (ejes x e y) según una relación de colores

A modo de conclusión, resaltar los resultados tan óptimos obtenidos en la turbidez después del filtrado, en algunos casos obteniendo un agua apta para el consumo en algunas pruebas. También es digna de mención la similitud entre los valores que el modelo previó y los obtenidos experimentalmente.

5 CONCLUSIONES Y LÍNEAS FUTURAS

5.1 Conclusiones

A la vista de los resultados obtenidos en la experimentación y de su posterior análisis, se han podido llegar a las siguientes conclusiones:

Que habiendo abierto una nueva línea de investigación con el uso del hierro y la tierra de diatomeas como adsorbentes, se han alcanzado unos resultados por encima de los esperados cuando se planteó el presente Trabajo de Fin de Grado.

Que en relación con la conclusión anterior, con el uso de estos adsorbentes se ha llegado a pasar de un agua con una turbidez de cerca de los 1000 NTU a una turbidez por debajo de lo que marca la Ley por la que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua como “apta para el consumo en red de distribución” (<5 NTU).

5.2 Líneas futuras

De acuerdo con las conclusiones anteriormente citadas y después de haber realizado este estudio, se proponen las siguientes líneas de investigación:

Uno de los fenómenos que se apreciaron durante la realización de la parte experimental fue que el hierro experimentó una tendencia a la oxidación. Esta oxidación podría afectar a su capacidad de adsorción. Por esta razón, se propone el estudio de este fenómeno y su repercusión en su capacidad de adsorción.

Otra línea de investigación futura posible es la continuación del estudio de otros posibles adsorbentes que podrían dar óptimos resultados.

6 BIBLIOGRAFÍA

Anjaneyulu, Y., Sreedhara, Chary N., Samuel Suman Raj, D., 2005. Decolourization of industrial effluents – Available methods and emerging technologies-A review. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 4, 245e273.

Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D., Marchant, R., 1996. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review. *Bioresource Technology*, 58, 217e227.

Brown, P.A., Gill, S.A., Allen, S.J., 2000. Metal removal from wastewater using peat. *Water research*, 34, 3907e3916.

Clarke, E., Anliker, R., 1980. Organic dyes and pigments. *The Handbook of Environmental Chemistry*, 3, 181e215.

Cloete, T.E., Kwaadsteniet, M.d., Botes, M., Lopez-Romero, J.M., 2010. *Nanotechnology in Water Treatment Applications*. Caister Academic Press.

Crini G., 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, 97, 1061e1085.

Demirbas, A., 2009. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 167, 1e9.

Derbyshire, F., Jagtoyen, M., Andrews, R., Rao, A., Martin-Gullon, I., Grulke, E., 2001. Carbon materials in environmental applications. In: Radovic, L.R. (Ed.), *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 27. Marcel Dekker, New York, 1e66.

Devesa-Rey, R., Vecino, X., Varela-Alende, J.L., Barral, M.T., Cruz, J.M., Moldes, A.B., 2011. Optimisation of entrapped activated carbón conditions to remove coloured compounds from winery wastewaters. *Bioresource Technology*, 102, 6437e6442.

Donoso-Bravo, A., Rosenkranz, F., Valdivia, V., Torrijos, M; Ruiz-Filippi, G., Chamy, R., 2009. Anaerobic sequencing batch reactor as an alternative for the biological treatment of wine distillery effluents. *Water Sci. Technol.* 60 (5), 1155e1160.

Draget, K.I., Taylor, C., 2011. Chemical, physical and biological properties of alginates and their biomedical implications. *Food Hydrocolloids*, 25, 251e256.

Ho, Y.S., Mckay G., 2003. Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents. *Process Biochemistry*, 38, 1047e1061.

Jain, A.K., Gupta, V.K., Bhatnagar, A., Suhas., 2003. Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes. *Journal of Hazardous Materials*, 101, 31e42.

Kyzas, G.Z., Kostoglou, M., 2014. Green adsorbents for wastewaters: A critical review, 7(1), 333e364.

Li, D., Xia, Y.N., 2004. Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel? *Advanced Materials*, 16 (14), 1151e1170.

Li, Y., Du, Q., Liu, T., Sun, J., Wang, Y., Wu, S., Wang, Z., Xia, Y., Xia, L., 2013. Methylene blue adsorption on graphene oxide/calcium alginate composites. *Carbohydrate Polymers*, 95, 501e507.

Lucas, M.S., Dias, A.A., Bezerra, R.M., Peres, J.A., 2008. Gallic acid photochemical oxidation as a model compound of winery wastewaters. *J. Environ. Sci. Health A*, 43 (11), 1288e1295.

Massalha, N., Shaviv, A., Sabbah, I., 2010. Modelling the effect of immobilization of microorganisms on the rate of biodegradation of phenol under inhibitory conditions. *Water Res.*, 44 (18), 5252e5259.

McMullan, G., Meehan, C., Conneely, A., Kirby, N., Robinson, T., Nigam, P., Banat, I.M., Marchant, R., Smyth, W.F., (2001). Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 56, 81e87.

Melamane, X.L., Tandlich, R., Burgess, J.E., 2007. Treatment of wine distillery wastewater by high rate anaerobic digestion. *Water Sci. Technol.*, 56 (2), 9e16.

Moldes, A.B., Vázquez, M., Domínguez J.M., Díaz-Fierros, F., Barral, M.T., 2008. Negative effect of discharging vinification lees on soils. *Bioresource Technology*, 99, 5991e5996.

Mosteo, R., Sarasa, J., Ormad, M.P., Ovelleiro, J.L., 2008. Sequential solar photofenton-biological system for the treatment of winery wastewaters. *J. Agric. Food Chem.*, 56 (16), 7333e7338.

Mudoga, H., Yucel, H., Kincal, N., 2008. Decolorization of sugar syrups using commercial and sugar beet pulp based activated carbons. *Bioresour. Technol.*, 99 (9), 3528e3533.

Qu, X., Álvarez, P., Li, Q. (2013). Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Research*, 47: 3931-3946.

Quintelas, C., Silva, B., Figueiredo, H., Tavares, T., 2010. Removal of organic compounds by a biofilm supported on GAC: modelling of batch and column data. *Biodegradation*, 21 (3), 379e392.

Rangabhashiyam, S., Anu, N., Selvaraju, N., 2013. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 629e641.

Real Decreto 140/2003, de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, Anexo 1, AeB.

Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77, 247e255.

Rodríguez-Reinoso, F., 2005. Carbón activado: estructura, preparación y aplicaciones. *Revista Uniandes*, 66e69.

Sanghi, R., Verma, P., 2013. Decolorisation of aqueous dye solutions by low-cost adsorbents: a review. *Coloration Technology*, 129, 85e108.

Satyawali, Y., Balakrishnan, M., 2007. Removal of color from biomethanated distillery spentwash by treatment with activated carbons. *Bioresource Technology*, 98, 2629e2635.

Sessa, D.J., Palmquist, D.E., 2008. Effect of heat on the adsorption capacity of an activated carbon for decolorizing/deodorizing yellow zein. *Bioresource Technology*, 99, 6360e6364.

Sharma, P., Kaur, H., Sharma, M., Sahore, V., 2011. A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste. *Environmental Monitoring and Assessment*, 183, 151e196.

Sirviö, J.A., Kolehmainen, A., Liimatainen, H., Niinimäki, J., Hormi, O.E.O., 2014. Biocomposite cellulose-alginate films: Promising packaging materials. *Food Chemistry*, 151, 343e351.

Smieja-Król B., Fialkiewicz-Koziel, B., Sikorski, J., Palowski, B., 2010. Heavy metal behaviour in peat-A mineralogical perspective. *Science of the Total Environment*, 408, 5924e5931.

Sun, Q., Yang, L., 2003. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle. *Water Research*, 37, 1535e1544.

Vecino, X., 2014. Avances hacia un desarrollo sostenible mediante el tratamiento y revalorización de residuos: Estudio de la aplicación industrial de los productos obtenidos.

Vecino, X., Devesa-Rey, R., Cruz, J.M., Moldes, A.B., 2012. Proceso para la preparación de turba inmovilizada. *Oficina española de patentes y marcas*.

Yong-Xiang, G., Zhong-Cheng, H., Korus, R.A., 1994. Effects of adsorption on mass transfer in immobilization matrices. *Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J.* 54 (1), B1-B8.

Zhou, Y., Lu, P., Lu, J., 2012. Application of natural biosorbent and modified peat for bisphenol a removal from aqueous solutions. *Carbohydrates Polymer*, 88 (2), 502e508.

Zodrow, K., Brunet, L., Mahendra, S., Li, D., Zhang, A., Li, Q.L., Alvarez, P.J.J., 2009. Polysulfone ultrafiltration membranes impregnated with silver nanoparticles show improved biofouling resistance and virus removal. *Water Research*, 43 (3), 715e723.

