

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA TEXTIL Y PAPELERA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

**TRATAMIENTO DE AGUAS TEXTILES
INDUSTRIALES MEDIANTE FOTOCATÁLISIS
SOLAR Y REUTILIZACIÓN EN NUEVAS
TINTURAS**

TESIS DOCTORAL

Autor:

Julio Francisco Sanz Carbonell

Directores de Tesis:

Dr. Rafael Vicente Candela (U.P.V.)

Dr. Pablo Monllor Pérez (U.P.V.)

Octubre 2015

A Regina por su apoyo y ayuda incondicional.

Su comprensión ha hecho posible este trabajo.

AGRADECIMIENTOS

A mis directores en estos años los doctores Jaime Pey Clemente y posteriormente Rafael Vicente Candela y Pablo Monllor Pérez por la gran ayuda prestada y por su total disponibilidad en todo momento.

Al coordinador del programa de doctorado Francisco Javier Cases Iborra por la confianza que depositó en mí, por sus enseñanzas e indicaciones durante este periodo de investigación.

Al Departamento de Ingeniería Textil y Papelera que me ha permitido desarrollar el trabajo experimental en sus instalaciones de la Universidad Politécnica de Valencia, Campus de Alcoy.

A los componentes del Grupo de Procesos de Oxidación Avanzada Ana M^a Amat Payá, Antonio Arques Sanz, Rosa F. Vercher Pérez y Alicia Doménech Miró por el tiempo dedicado y los conocimientos transmitidos a lo largo de este proyecto de investigación.

A los componentes del Grupo de Investigación Gestión Integral en la Industria Textil - GIITEX- M^a Ángeles Bonet Aracil, Pablo Díaz García y Ignacio José Montava Seguí por su constante apoyo, dedicación y experiencia aportada durante la elaboración de la memoria.

A los compañeros Antonio Bernabéu García, Juan Gomis Vicéns, Eduardo Romero Senabre, Juan M. Soler Escoda, Sara García Ballesteros, Lucía Capablanca Francés, Ana Isabel del Río García y Javier Molina Puerto. A nuestro técnico Manuel Zamorano Cantó por la gran ayuda durante la fase experimental de la investigación y a Inmaculada de Mora Martí por su apoyo y asistencia.

A los profesores Bárbara Micó Vicent, Eva Bou Belda, Lucas Santos-Juanes, Joaquín Pérez Fuster y especialmente a Amparo Jordá Vilaplana, Margarita Mora Carbonell, Pau Miró i Martínez, y Jorge Jordán Núñez por la información, recomendaciones, consejos y valiosa ayuda durante la investigación, análisis y elaboración de esta memoria.

A las empresas que de forma desinteresada han facilitado las muestras de efluentes textiles industriales reales para la realización de la fase experimental con ejemplos auténticos de aguas residuales.

A todos aquellos que en algún momento de estos años me han prestado su tiempo y conocimientos, amigos, compañeros, técnicos y especialistas con muchos años de experiencia en la industria textil de ennoblecimiento que me han aconsejado y ayudado en momentos de indecisión como Miguel Clement Sarriá, Jorge del Águila Ruiz y Juan Fernández Losada.

Y especialmente agradecer a mi familia su firme confianza y apoyo durante todo el tiempo invertido en la realización de la investigación y memoria.

RESUMEN

Los efluentes generados por las industrias textiles de ennoblecimiento, también denominado “ramo del agua”, representan una amenaza potencial para el medioambiente en dos aspectos: el elevado consumo de agua como recurso natural, y el vertido de sus aguas residuales.

En las últimas décadas las empresas del sector han realizado un importante esfuerzo económico y tecnológico incorporando procesos de tratamiento de sus efluentes antes de ser liberados a cauces públicos o estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR). Los utilizados normalmente son de tipo primario (físico-químico), secundario (biológico) y en algunos casos terciario (ozonización, microfiltración, ultrafiltración, ósmosis inversa, etc.). Las aguas coloreadas generadas por estas industrias necesitan, en la mayoría de ocasiones, la aplicación de varios tratamientos consecutivos para lograr una decoloración y mineralización eficientes, por lo que conseguir un agua adecuada para su reutilización tiene un coste elevado.

Las técnicas conocidas como Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) son especialmente efectivas para la depuración de contaminantes en agua, tanto por su elevada reactividad como por su poca selectividad oxidativa. Entre los PAO, los procesos fotocatalíticos homogéneos foto-Fenton resultan adecuados y muy interesantes para el tratamiento de efluentes textiles coloreados, especialmente porque pueden utilizar la radiación solar como fuente de irradiación.

El presente trabajo de investigación se ha realizado buscando dos objetivos principales. Primeramente se ha estudiado la eficiencia de la fotocatalisis heterogénea y de la homogénea (procesos Fenton y foto-Fenton) para la decoloración y mineralización de los efluentes textiles de las industrias de ennoblecimiento. En particular se ha investigado su aplicación a diferentes tipos de efluentes de los procesos de tintura y acabado: aguas de tintura, efluentes homogeneizados y efluentes tratados en plantas depuradoras en las empresas.

Posteriormente, como segundo objetivo se investigó la reutilización de los efluentes textiles industriales tratados mediante proceso foto-Fenton para la realización de nuevas tinturas de laboratorio, proceso con las mayores exigencias de calidad del agua. Para ello se comprobó su aplicación sobre las materias textiles más comunes y utilizando diversas familias de colorantes en formato comercial. Los resultados conseguidos demuestran las posibilidades de reutilización de dichos efluentes en la tintura de diferentes fibras, cumpliendo con las exigencias para diferencias de color normalizadas.

La aplicación de la fotocátalisis solar homogénea para el tratamiento de efluentes textiles industriales se presenta como un reto interesante que aporta ventajas económicas a las empresas de ennoblecimiento. Mediante la reutilización de efluentes en las mismas empresas, éstas podrán reducir el consumo de agua, así como también disminuir el canon que abonan por sus vertidos. Además, aunque la conductividad de los efluentes tratados no disminuye, con su reutilización en la tintura de fibras celulósicas se consigue reducir el consumo de sales utilizadas en estas tinturas. Si su aplicación es como un pre-tratamiento parcial, es decir, únicamente a los efluentes con mayor coloración y carga orgánica, se consigue eliminar ésta y disminuir la carga del efluente homogeneizado. De este modo se incrementa la efectividad del proceso biológico utilizado habitualmente y se eliminan los problemas de coloración actuales.

Las empresas que apliquen este tratamiento a sus efluentes, bien como proceso único o en combinación con los existentes, aparte de mejorar su imagen corporativa podrán continuar con sus actividades productivas adaptándose a las exigencias legales cada vez más restrictivas. La reutilización de efluentes en los mismos procesos textiles podrá ayudar económicamente a estas empresas para seguir realizando procesos sostenibles con el medioambiente.

ABSTRACT

Effluents generated by textile wet finishing industries represent a potential environmental threat in two ways: the high consumption of water as a natural resource, and the disposal of wastewaters.

In recent decades, the companies of this industrial sector have made a major effort to incorporate economical and technological treatment processes to these effluents before being released into public waterways or wastewater treatment plants (WWTP). The processes normally applied are a primary treatment (physical and chemical), secondary (biological) and in some cases tertiary (ozonation, microfiltration, ultrafiltration, reverse osmosis, etc.). Coloured wastewaters generated by these industries need, in most cases, the application of consecutive treatments to achieve effective decolouration and mineralization. Therefore, obtaining quality water for reuse is expensive.

Oxidation techniques known as Advanced Oxidation Processes (AOPs) are especially effective for the treatment of pollutants in water, because of their high reactivity and their low oxidative selectivity. Among the AOPs, homogeneous photocatalytic process (photo-Fenton) is a suitable and very interesting one for the treatment of coloured textile effluents, especially because solar radiation can be used as a source of irradiation.

The present research study has been carried out in search of two main objectives. Firstly, to study the efficiency of heterogeneous and homogeneous photocatalysis (Fenton and photo-Fenton processes) for decolouring and mineralizing the effluents of the finishing textile industries. Precisely, the application of this process to different types of effluents from the dyeing and finishing industries has been investigated: exhaustion dyeing wastewaters, textile homogenized effluents and effluents treated in-plant facilities.

Subsequently, a second objective, the one with the highest water quality requirements, was investigated: to reuse the industrial textile effluents treated by photo-Fenton process in the realization of new laboratory dyeing recipes. The application to the most common textile fibres was tested by using different commercial dyes. The results obtained demonstrated the possibilities of reusing these effluents in dyeing different fibres, complying with the requirements for standardized differences in colour.

The application of the homogeneous solar photocatalysis for the treatment of industrial textile effluents is an interesting challenge that brings economic advantages to the wet finishing companies. By reusing their effluents in the company textile processes, firms may reduce water consumption, as well as decrease the taxes paid by their discharges. Moreover, although the conductivity of the treated effluents did not diminish, with their reuse in dyeing cellulosic fibres decreased the consumption of salt used in these dyeing operations. Photo-Fenton process can be applied as a pre-treatment only for the most intensely coloured and with the highest organic load effluents to eliminate and reduce the pollution of the homogeneous effluent. Thus, the effectiveness of the commonly used biological process can be increased and the present colouration problems can be eliminated.

Companies applying this treatment to their effluents, either as a sole process or in combination with the existing ones, apart from improving their corporate image may continue with their productive activities adapted to the increasingly restrictive legal requirements. Reusing textile effluents may help these companies financially and environmentally. Their worldwide implementation as an innovative and environmentally friendly process in the textile mills would enhance industries sustainability, especially in areas with long solar exposition periods.

RESUM

Els efluent generats per les indústries tèxtils d'ennobliment, també anomenat "ram de l'aigua", representen una amenaça potencial per al medi ambient en dos aspectes: per l'elevat consum d'aigua com a recurs natural, i per l'abocament de les seves aigües residuals.

En les darreres dècades les empreses del sector han realitzat un considerable esforç econòmic i tecnològic incorporant processos de tractament dels seus efluent abans de ser alliberats a conques fluvials o a estacions depuradores d'aigües residuals (EDAR). Els utilitzats normalment són de tipus primari (fisicoquímics), secundari (biològic) i en alguns casos terciari (ozonització, microfiltració, ultrafiltració, osmosi inversa, etc.). Les aigües amb coloració generades per aquestes indústries necessiten, en la gran majoria d'ocasions, l'aplicació de diversos tractaments consecutius per aconseguir una decoloració i mineralització eficients. Per la qual cosa, aconseguir una aigua adequada per a la seva reutilització té un cost elevat.

Les tècniques conegudes com Processos Avançats d'Oxidació (PAO) són especialment efectives per a la depuració de contaminants en aigua, tant per la seva elevada reactivitat com per la seva poca selectivitat oxidativa. Entre els PAOs, els processos fotocatalítics homogenis foto-Fenton resulten adequats i molt interessants per al tractament d'efluent tèxtils acolorits, especialment perquè poden utilitzar la radiació solar com a font d'irradiació.

El present treball de recerca s'ha realitzat buscant dos objectius principals. Primerament s'ha estudiat l'eficiència de la fotocatalisi heterogènia i de l'homogènia (processos Fenton i foto-Fenton) per a la decoloració i mineralització dels efluent tèxtils de les indústries d'ennobliment. En particular s'ha investigat la seva aplicació a diferents tipus d'efluent dels processos de tintura i acabat: aigües de tintura, efluent homogeneïtzats i efluent tractats en plantes depuradores a les empreses.

Posteriorment, com a segon objectiu es va investigar la reutilització dels efluents tèxtils industrials tractats mitjançant procés foto-Fenton per a la realització de noves tintures en laboratori, procés amb les majors exigències respecte a la qualitat de l'aigua. Per aquesta raó, es va comprovar la seva aplicació sobre les matèries tèxtils més comunes i utilitzant diverses famílies de colorants en format comercial. Els resultats aconseguits demostren les possibilitats de reutilització d'aquests efluents en la tintura de diferents fibres, complint amb les exigències normalitzades per a diferències de color.

L'aplicació de la fotocatalisi solar homogènia per al tractament d'efluents tèxtils industrials es planteja com un repte interessant que aporta avantatges econòmics a les empreses d'ennobliment. Mitjançant la reutilització d'efluents en les empreses mateix, aquestes podran reduir el consum d'aigua, així com també disminuir el cànon de vessament que abonen pels seus abocaments. A més a més, tot i que la conductivitat dels efluents tractats no disminueix, amb la seva reutilització en la tintura de fibres cel·lulòsiques s'aconsegueix reduir el consum de sals utilitzades en aquestes tintures. Si la seva aplicació és com un pretractament parcial, és a dir, únicament als efluents amb major coloració i càrrega orgànica, s'aconsegueix eliminar aquesta i disminuir la contaminació de l'efluent homogeneïtzat. D'aquesta manera s'incrementa l'efectivitat del procés biològic utilitzat habitualment i s'eliminen els problemes de coloració actuals.

Les empreses que apliquen aquest tractament als seus efluents, bé com a procés únic o en combinació amb els existents, a part de millorar la seva imatge corporativa podran continuar amb les seves activitats productives adaptant-se a les exigències legals cada vegada més restrictives. La reutilització d'efluents en els mateixos processos tèxtils podrà ajudar econòmicament aquestes empreses per continuar realitzant processos sostenibles amb el medi ambient.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN	19
1.1. Las industrias de ennoblecimiento textil	23
1.1.1. Impacto medioambiental de los procesos de ennoblecimiento.....	27
1.1.2. Efluentes textiles de ennoblecimiento	31
1.2. Tratamiento de efluentes textiles de ennoblecimiento	43
1.2.1. Procesos de oxidación avanzada.....	48
1.2.2. Procesos catalíticos y fotocatalíticos: fotocátalisis solar	53
1.2.3. Reactores solares para el tratamiento de aguas.....	61
1.3. Reutilización de baños y efluentes	76
2. OBJETIVOS	81
2.1. Objetivos	83
3. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN	85
4. REACTIVOS, MATERIALES Y EQUIPOS	89
4.1. Reactivos y Materiales	91
4.2. Equipos de análisis	102
4.2.1. Espectrofotómetro de barrido UV-Visible	102
4.2.2. Espectrofotómetro de espectro visible	103
4.2.3. Espectrofotómetro de reflectancia.....	104
4.2.4. Tensiómetro digital (Tensión superficial).....	105
4.2.5. Analizador de Carbono Orgánico Total (COT) y Nitrógeno Total (NT)	105
4.2.6. Analizador de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)	107
4.2.7. Fangos activos	108
4.2.8. Analizador de la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO ₅)	108
4.2.9. Balanza analítica	110
4.2.10. pH-metro.....	110
4.2.11. Conductímetro	111
4.3. Métodos y equipos de tratamiento foto-químico	111
4.3.1. Ensayos de fotólisis solar	111
4.3.2. Simulador solar.....	112
4.3.3. Fotólisis solar en reactores abiertos.....	113
4.3.4. Planta piloto de fotocátalisis solar (4 L).....	113

4.4.	Equipos de tintura y determinación de solidez del color al lavado	115
4.4.1.	Equipos utilizados para la realización de tinturas	115
4.4.2.	Equipo para la determinación de solidez del color al lavado	118
5.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS ANALÍTICAS.....	121
5.1.	Toma de muestras: efluentes textiles	123
5.1.1.	Efluentes Finales de Tinturas por Agotamiento (EFTA).....	124
5.1.2.	Efluentes Industriales Homogeneizados (EH).....	132
5.1.3.	Efluentes Homogeneizados Tratados en depuradora (EHTr).....	134
5.2.	Técnicas analíticas	136
5.2.1.	Determinación de la absorbancia UV-Visible	136
5.2.2.	Métodos espectrofotométricos para la determinación de hierro y peróxido de hidrógeno en disolución.....	138
5.2.3.	Determinación de los espectros de reflectancia de las muestras textiles	141
5.2.4.	Determinación de la tensión superficial.....	143
5.2.5.	Determinación de Carbono Orgánico Disuelto (COD) y Nitrógeno Total (NT)	146
5.2.6.	Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)	147
5.2.7.	Determinación de la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO ₅).....	148
5.2.8.	Determinación y normalización de la Radiación solar	150
5.3.	Tratamiento de efluentes textiles.....	151
5.3.1.	Tratamiento de efluentes textiles mediante fotólisis solar.....	152
5.3.2.	Tratamiento de efluentes textiles mediante fotocátalisis heterogénea (UV/TiO ₂)...	152
5.3.3.	Tratamiento de efluentes textiles mediante fotocátalisis homogénea: procesos Fenton y foto-Fenton	154
5.4.	Tintura de textiles	158
5.4.1.	Tintura de acrílica	159
5.4.2.	Tintura de poliamida	160
5.4.3.	Tintura de poliéster	162
5.4.4.	Tintura de algodón y algodón / lino	164
5.4.5.	Ensayos de solidez del color al lavado	169
5.5.	Diseño de experimentos	170
5.5.1.	Diseño Factorial.....	172
5.5.2.	Diseño experimental Doehlert	172
5.5.3.	DOE aplicado a efluentes textiles.....	175
5.5.4.	Experimentos a realizar	179

6.	RESULTADOS	183
6.1.	Resultados del tratamiento de efluentes textiles Finales de Tinturas por Agotamiento (EFTA)	187
6.1.1.	Resultados del tratamiento de efluentes Finales de Tinturas por Agotamiento (EFTA) mediante fotólisis solar	188
6.1.2.	Resultados del tratamiento de efluentes Finales de Tinturas por Agotamiento (EFTA) mediante fotocátalisis solar homogénea: proceso foto-Fenton	193
6.2.	Resultados del tratamiento de Efluentes textiles Homogeneizados (EH)	227
6.2.1.	Resultados del tratamiento del Efluente textil Homogeneizado (EH 1) mediante fotocátalisis heterogénea (UV-Vis/TiO ₂)	228
6.2.2.	Resultados del tratamiento de Efluentes textiles Homogeneizados (EH) mediante fotocátalisis homogénea: proceso foto-Fenton	238
6.3.	Resultados del tratamiento de Efluentes Homogeneizados Tratados en depuradora (EHTr)	288
6.3.1.	Resultados del tratamiento de Efluentes textiles Homogeneizados Tratados en depuradora (EHTr) mediante fotocátalisis homogénea: proceso foto-Fenton	289
6.3.2.	Resultados del tratamiento de Efluentes textiles Homogeneizados Tratados en depuradora (EHTr) mediante catálisis homogénea: proceso Fenton	314
6.4.	Reutilización de efluentes textiles industriales tratados mediante proceso foto-Fenton en nuevas tinturas	329
6.4.1.	Tinturas de acrílica	330
6.4.2.	Tinturas de poliamida	332
6.4.3.	Tinturas de poliéster	334
6.4.4.	Tinturas de algodón y algodón /lino	335
6.4.5.	Ensayos de solidez del color al lavado	342
7.	CONCLUSIONES	345
7.1.	Conclusiones	347
8.	FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACIÓN	351
	ANEXOS	355
	ANEXO A: Recetas de tintura de los Efluentes Finales de Tinturas por Agotamiento (EFTA)	357
	ANEXO B: Espectros de absorbancia de barrido en el rango visible (400 – 700 nm) registrados durante el tratamiento foto-Fenton a los EFTA	371
	ANEXO C: Diseño de experimentos	381
	Resultados del Diseño Factorial.....	381
	Resultados del Diseño Doehlert.....	387

9. REFERENCIAS	391
10. APENDICES.....	423
1. ÍNDICE DE TABLAS	425
2. ÍNDICE DE FIGURAS.....	430
3. ÍNDICE DE ECUACIONES	436
Artículos, ponencias y participaciones en congresos	437

1. INTRODUCCIÓN

“Cambiar nuestro modo de pensar sobre la utilización de los recursos crea oportunidades para la innovación”

“Changing the way you think of how to use resources creates opportunities for innovation”

Michael S. Brown

Director de Brown & Wilmanns Environmental (EEUU)

1.1. Las industrias de ennoblecimiento textil

En la industria textil se realizan una gran diversidad de procesos que comprenden desde la limpieza de flocas de origen vegetal y animal, fabricación de fibras sintéticas y artificiales hasta la obtención de productos textiles finales. Sus aplicaciones se utilizan diariamente, y cada vez más, en una infinidad de sectores. Además, en este siglo XXI los usos de los textiles se consideran más allá de los conocidos como “tradicionales” y se valoran como materiales de aplicación en campos y utilidades que hasta ahora no se habían imaginado.

Los procesos de ennoblecimiento textil abarcan un conjunto de procedimientos productivos de preparación o pre-tratamiento, descrude, blanqueo, tintura, estampado y acabado de las materias textiles en sus diversas fases de procesamiento (floca, hilo, tejido y prendas y accesorios). Su finalidad es mejorar las propiedades funcionales y sensoriales de los textiles, optimizar su utilidad y adaptarlos a la demanda en continua evolución del mercado. Estas operaciones se pueden clasificar en tratamientos puramente mecánicos y los procesos realizados en medio húmedo. En estos últimos, aunque en algunas ocasiones se usan disolventes, el medio habitual de aplicación de los productos químicos, colorantes y agentes auxiliares a las fibras es mediante su disolución en agua. Los principales procesos de estas empresas son la tintura de floca en autoclaves, la de hilo en madejas por agotamiento en armarios de tintura a baja presión, tintura de hilo a presión en bobinas o conos, jiggers para la tintura de tejidos al ancho a baja o alta presión, jets “overflow” para la tintura de tejidos en cuerda y tintura de tejidos a la continua mediante “pad batch”. También se realizan procesos de estampación de forma continua mediante marcos o cilindros e impresión digital.

Las empresas del subsector textil de ennoblecimiento en húmedo, conocidas también como ramo del agua, son generalmente empresas familiares con su dirección centralizada en una o pocas personas, o algunas formando parte de un grupo empresarial con integración vertical.

El sector textil europeo y especialmente el español ha experimentado grandes cambios desde la segunda mitad del siglo XX hasta la actualidad. Durante el periodo desde el fin de la guerra civil española hasta los años ochenta el sector sufrió descapitalización, escasez de materias primas y restricción en la importación de maquinaria. Después de grandes esfuerzos y largas jornadas laborales se consiguió recuperar, en las últimas décadas del siglo, la capacidad productiva, la modernización del sector y lograr un crecimiento continuado acorde a la progresión de la economía española en este periodo.

Con la incorporación de España a la UE en 1986, se incrementaron de modo exponencial las importaciones textiles consecuencia de la globalización comercial, hecho que perjudicó al sector textil español focalizado principalmente en el mercado nacional. Paulatinamente, a partir de la última década del siglo XX se produjo la deslocalización productiva de muchas empresas y la desaparición de muchas otras. Con la firma del “Acuerdo sobre Textiles y Confección”, a partir del año 2005 se liberalizó el comercio internacional y se eliminaron de forma progresiva las cuotas de importación de productos textiles. Con estas condiciones comerciales, aún se incrementaron más las importaciones de materias primas, productos intermedios y finales.

Todos estos cambios han originado un escenario, dentro del contexto de crisis económica mundial, en el que por una parte se ha producido un significativo aumento en el consumo de productos textiles, y por otra la desaparición de muchas empresas y un tercio de los empleados del sector (CIE 2009). Pérdidas que no sólo han sido económicas sino también de conocimientos, experiencia y desarrollo tecnológico. Según datos del Centro de Información Textil y de la Confección (CITYC) en el año 2006 existían en España aproximadamente unas 6.800 empresas textiles que empleaban cerca de 200.000 trabajadores, de las cuales unas 320 empresas eran del sector de ennoblecimiento. Los datos en 2013 – 2014 del sector muestran que, pese a lograr un récord en las exportaciones, se han perdido 7.000 empleos y 400 empresas sólo en 2013. En 2014 se han contabilizado

en España unas 6.000 empresas textiles y aproximadamente 128.000 empleados (IVACE 2015).

El Instituto Nacional de Energía (INE) indica que de todas estas empresas, menos de 50 superan los 250 empleados y alrededor de 300 son pymes con entre 50 y 250 trabajadores. Un gran conjunto de unas 2.500 empresas tienen entre 10 y 50 empleados y el grupo restante son microempresas que tienen menos de 10 trabajadores. Con esta estructura empresarial en el sector, constituida principalmente por pymes de menos de 50 trabajadores, la realización de inversiones para la modernización del proceso productivo o en aspectos medioambientales resulta extremadamente difícil.

A pesar de las dificultades anteriormente mencionadas y la imposibilidad de competir en costes de mano de obra con otros países, las empresas del sector han realizado enormes esfuerzos desde finales del siglo XX para diversificar su producción, disminuir sus costes productivos y fomentar la exportación. Se ha investigado la elaboración, con los recursos existentes o incorporando nuevas tecnologías y materiales, de textiles técnicos para nuevas aplicaciones o textiles con valor añadido. Gradualmente se han sustituido los equipos productivos con elevadas relaciones de baño (relación peso materia/litros agua) por otros que también pueden realizar procesos a presión, alta temperatura (130°C) y relación de baño baja.

Las empresas se han adaptado a la legislación medioambiental modificando formulaciones, gestionando adecuadamente sus residuos, instalando equipos o torres de tratamiento de humos (Aglíana 2003), plantas de cogeneración energética e instalaciones de tratamiento de los efluentes industriales en las mismas empresas, antes de su vertido al medio natural o a EDAR (estación depuradora de aguas residuales) (Crespi 1994).

También se han automatizado los procesos productivos mediante la formulación utilizando la colorimetría informatizada y la dosificación automática de los

colorantes, pigmentos y auxiliares. Además, se han realizado y aplicado proyectos de optimización energética y de recursos mediante utilización de circuitos de vapor cerrado, sistemas de recuperación de las aguas de enfriado, condensados de vapor, intercambiadores de calor entre efluentes, recuperación y realimentación de aire caliente o utilizando energías renovables (Park and Shore 1984) (Elahee 2010) (Hasanbeigi 2010).

Aunque se está investigando para que nueva tecnología reemplace el uso del agua como medio para la coloración y otras aplicaciones textiles (Bach and Schollmeyer 2007) (Thiry 2011) (Banchero 2013) (Nelson 2013), a corto plazo las industrias de ennoblecimiento deben establecer como su principal objetivo disminuir el uso de agua (Glover and Hill 1993). En la actualidad estas industrias dependen completamente del agua para procesar, distribuir energía, tinter y aplicar los procesos de acabado. La cantidad de agua tiene relación directa con la energía que utilizan en el proceso productivo, ya que la energía que consumen estas industrias es principalmente para calentar los baños de los procesos y posteriormente enfriar y secar los productos textiles (Hasanbeigi and Price 2012).

Consecuentemente, una oportunidad estratégica para la subsistencia de las empresas consiste en cuantificar el consumo de agua en las distintas fases de los procesos como punto de partida para, posteriormente minimizar su uso y con ello el consumo energético, emisiones y aguas residuales.

Acciones adicionales que han realizado estas industrias y que están en continua aplicación son por una parte las focalizadas en la optimización de los procesos textiles y en la sustitución de determinados productos para favorecer la biodegradación de sus aguas residuales (Mattioli, Malpei et al. 2002). Y por otra parte el análisis de los parámetros de los mismos para intentar disminuir tiempos, el uso de productos químicos y agentes auxiliares, sustitución de determinados ácidos y reactivos para disminuir la carga de los efluentes y con ello los costes asociados de tratamiento y vertido (Hendrickx 1995) (Freeman and Reife 2000) (Bide 2007).

1.1.1. Impacto medioambiental de los procesos de ennoblecimiento

El incremento de la producción y los vertidos sin control han generado una conciencia social, que reforzada por estudios sobre el efecto de contaminantes en las formas de vida y en los ecosistemas, exige que se tomen medidas sobre este recurso natural (Torrecilla and Martínez-Gil 2005) para garantizar su uso racional y evitar el deterioro del entorno natural por vertidos de sustancias tóxicas o nocivas.

Un informe de las Naciones Unidas (GRID-Arendal, UN-Habitat et al. 2010) indicó que aproximadamente el 70% del agua de consumo ha tenido un uso anterior en procesos productivos. Tampoco se debe olvidar que existe un vínculo intrínseco entre la calidad del agua y el ecosistema que puede soportar (Van de Worp 2002) y que los contaminantes pueden ser transportados y acumularse en arroyos, ríos, lagos, represas y depósitos subterráneos provocando efectos a largo plazo (Connell 1995). Las aguas marinas y las continentales están consideradas como recursos naturales renovables, y en particular las continentales (o agua dulce) se rigen para su consumo y utilización por decretos y servidumbres legales que tienen como objetivo evitar abusos y compensar situaciones de desequilibrio.

A escala mundial, el aumento demográfico y el uso desmesurado por la agricultura e industria producen que las reservas hídricas están disminuyendo irregular y considerablemente sin prever su sostenibilidad futura. En productos como el algodón se está determinando su huella hídrica (“water footprint”) en relación con el consumo de agua y pesticidas (Easton 2009). Además, las consecuencias del cambio climático están provocando que las precipitaciones, aporte principal de agua continental para los ecosistemas, sean torrenciales y destructivas en determinados puntos del planeta.

Aunque cada país realiza escrupulosos estudios regularmente (CEDEX 2012), las conclusiones y perspectivas son generalizadas y la evolución de las reservas es incierta. Por tanto, el control del ser humano en todos los diferentes ámbitos

posibles se hace indispensable para que exista cierta sostenibilidad sobre este recurso, pues en caso contrario muchas zonas corren el riesgo de estar afectadas por una grave escasez de agua en un futuro próximo.

La industria textil, al igual que otros sectores productivos, genera una serie de residuos sólidos, gaseosos y aguas residuales (Lacasse and Baumann 2004) (Chequer, Oliveira et al. 2013). Tradicionalmente, los residuos sólidos han sido reutilizados para limpieza o como relleno, pero también para la fabricación de otros artículos textiles, paneles o aislamientos (Hawley 2006). También se generan emisiones a la atmósfera procedentes de los procesos de combustión o cuando se emplean disolventes, que se minimizan utilizando filtros adecuados y energías “limpias” como gas para calderas y procesos de secado y termofijado. En cambio, donde el sector textil a escala mundial ocasiona un mayor impacto sobre el medioambiente es en el consumo de agua como recurso natural y en el vertido de sus aguas residuales (Shukla 2007).

Las empresas de ennoblecimiento normalmente utilizan agua de diversos orígenes. Por una parte utilizan agua de la red pública; además emplean agua de captaciones propias, bien de pozo o aguas superficiales; como también en algunas ocasiones se abastecen de cesiones de particulares. Si hace algunas décadas el precio del agua no era significativo, ya que únicamente se contabilizaba el precio de captación y distribución, en la actualidad se han añadido los costes de tratamiento y retorno al medio natural (Meseguer 1994). Con ello se pretende un uso y gestión racional del agua como recurso para optimizar su uso y explotación dentro de un marco de sostenibilidad medioambiental.

Todo tipo de actividad humana, tanto en sentido social, económico y medioambiental, se debe desarrollar satisfaciendo las necesidades de la población actual pero sin amenazar la capacidad de cubrir las necesidades de generaciones venideras. Por tanto, el reto más importante de la industria actualmente es compatibilizar la explotación de los recursos utilizados con la emisión, depuración y reutilización de los residuos generados. Las empresas

deben interactuar conjuntamente con la ingeniería aplicada al tratamiento de aguas y fijarse como objetivo prioritario la protección de la salud pública de modo conmensurado con los aspectos medioambientales, sociales, económicos, y políticos (Connell 1995) (Tchobanoglous, Burton et al. 2003).

Otro aspecto que se ha analizado concienzudamente es la toxicidad de los colorantes, pigmentos y productos utilizados durante los procesos de ennoblecimiento en húmedo. La raza humana ha utilizado colorantes naturales durante miles de años pero no fue hasta que W. H. Perkin sintetizó el primer colorante (1856), cuando éstos se empezaron a fabricar y comercializar a gran escala. La cantidad de colorantes que se fabrican anualmente supera el millón de toneladas, de los cuales aproximadamente la mitad son colorantes textiles. Nuestro cuerpo está constantemente en contacto con prendas y otros textiles, por lo que es necesario e imperativo que los artículos y los productos utilizados no sean perjudiciales, irritantes o tóxicos. Existen instituciones que regulan a escala mundial los protocolos que han de cumplir estos productos antes de su comercialización: EINECS (European Inventory of Existing Commercial Substances), MITI (Ministry of Technology and Industry) de Japón y la ley TSCA (Toxic Substances Control Act) en América. También la ETAD (Ecological and Toxicological Association of the Dyestuffs Manufacturing Industry), colabora con las industrias, organismos internacionales y gobiernos.

Adicionalmente, numerosos estudios han analizado sus potenciales consecuencias medioambientales (Clarke and Anliker 1980) (Brown and Laboureur 1983) (EPA 1990) (EPA 1997) (Gottlieb, Shaw et al. 2003) (Walters, Santillo et al. 2005); y las de los efluentes generados por estas industrias (Eremektar, Selcuk et al. 2007) (Sharma, Sharma et al. 2007) (Ali, Hameed et al. 2009) (Roy, Fakhruddin et al. 2010) (Prato-Garcia and Buitrón 2012) (Tripathi, Singh et al. 2013). Aunque se reconocieron problemas respiratorios y casos de toxicidad crónica (cáncer de vejiga) asociada con el proceso de fabricación de ciertos colorantes, este hecho indujo a la realización de controles más exhaustivos y a cesar su producción (Pinheiro, Touraud et al. 2004) (Gregory 2007) (Pereira and Alves 2012). Evidentemente, no existe el

mismo riesgo tóxico durante la fabricación de los colorantes o su aplicación en los procesos textiles que en el contacto con los textiles finales.

En la actualidad, los potenciales riesgos de los procesos textiles de ennoblecimiento son los producidos por el vertido de las aguas residuales al medio natural sin haber sido tratadas adecuadamente. La presencia de nitratos (NO_3^-) en las aguas constituye en la actualidad un grave problema intrínsecamente relacionado con la protección de cauces y la reutilización de aguas industriales. El aumento de la nitrificación en las aguas produce el fenómeno de eutrofización o crecimiento excesivo de la vegetación y alteración del medio acuático (Dieter, Sampaio et al. 2011). La coloración, turbidez y formación de espumas disminuyen el oxígeno disuelto (Marmo, Rocha et al. 2011) limitando la capacidad de autodepuración de las aguas y dificultando la vida acuática (Puvaneswari, Muthukrishnan et al. 2006). Los valores extremos de pH, sus temperaturas elevadas, la alta concentración de sales en algunos efluentes y determinados productos como bactericidas o biocidas imposibilitan su uso y potabilidad. Varios trabajos han analizado las consecuencias de los efluentes textiles no tratados en medios acuáticos (Umbuzeiro, Roubicek et al. 2004) (Umbuzeiro, Freeman et al. 2005) (Oliveira, Carneiro et al. 2006) (You, Cheng et al. 2009) (Sultana, Islam et al. 2009) (Carneiro, Umbuzeiro et al. 2010) (Greenpeace 2011) (Greenpeace 2011a) (Zaharia and Suteu 2012) (Greenpeace 2012) (Srivastava, Singh et al. 2013) (Gupta, Sharma et al. 2014), así como en los suelos en contacto con éstos vertidos (Prasad and Rao 2011) (Kant 2012) (Mathur and Kumar 2013) (Mobar, Kaushik et al. 2015).

Con la intención de disminuir la carga contaminante de los efluentes del ramo del agua y aplicar soluciones prácticas concretas a cada proceso se han realizado estudios detallados específicos en estas empresas (Smith 1986) (Glover and Hill 1993) (Hendrickx 1995) (Schlaepfi 1998). Trabajos a escala mundial que son revisados y actualizados periódicamente y en los que se basan las publicaciones denominadas “Mejoras Técnicas Disponibles” (BAT: Best Available Techniques o Best Management Practices). En estas guías se exponen todo tipo de recomendaciones que abarcan desde el control de pérdidas y fugas, realizar un mantenimiento efectivo de máquinas y conducciones, establecer un control de las

materias primas, hasta modificaciones, disminución o sustitución de ciertos reactivos en determinados procesos (EPA 1996) (BAT 1997) (BAT 2003) (MTD 2004) (BAT 2013).

Como se ha mencionado anteriormente, la deslocalización de la producción a lugares con mano de obra más económica y con escasa o nula legislación ambiental ha incrementado los riesgos de polución ambiental en estos países (Puvaneswari, Muthukrishnan et al. 2006) (Rajaram and Das 2008) (You 2009), y en consecuencia también a escala global. Las acciones para disminuir el impacto ambiental han de adoptarse en todos los países porque no debemos olvidar que dos elementos esenciales para la vida, que todos los habitantes del planeta compartimos, son el aire y el agua.

1.1.2. Efluentes textiles de ennoblecimiento

La cualidad que mejor define a las aguas residuales textiles de ennoblecimiento es su variabilidad, tanto cualitativa como cuantitativamente. Dependiendo del tipo de fibra, presentación, proceso y maquinaria utilizada se producen efluentes con distinta carga contaminante y características físicas y químicas diferentes. La variación en la caracterización del efluente final cambia tanto durante la jornada productiva diaria, como durante la semana ya que influye en su composición un gran número de variables. En general, los efluentes de tintura y acabado presentan normalmente coloración, bajo contenido en materias en suspensión y coloidales, son deficitarios en nutrientes, están exentos de microorganismos patógenos, algunos presentan una conductividad alta o muy alta y habitualmente tienen una temperatura elevada.

Las PYMEs del ramo del agua cuentan normalmente con instalaciones de como mínimo 10.000 m², construidas en varios niveles y en zonas con recursos hídricos o próximas a núcleos urbanos. Estas empresas trabajan 24 horas ininterrumpidamente para optimizar los recursos energéticos y realizan tanto procesos en continuo como por partidas o discontinuos. Se procesan las materias

textiles que demanda el mercado en cualquier tipo de presentación: floca, hilo en madeja o en cono y tejido al ancho o de punto. Para satisfacer las exigencias de los clientes, por lo general utilizan un amplio rango de máquinas con distintas capacidades para ajustarse a los pedidos. Se ha estimado que el coste del agua puede representar entre un 3.5 y un 6% de los costes de producción, siendo el precio del agua de la red pública más del doble que el de captaciones propias (Meseguer 1994).

En un estudio realizado en colaboración con empresas textiles europeas del ramo, en Italia y Bélgica, se ha cuantificado el porcentaje medio de agua utilizado según las distintas operaciones y procesos (Mattioli, De Florio et al. 2005). Como se aprecia en la Figura 1.1 los mayores porcentajes corresponden a los procesos de preparación, tintura y lavado.

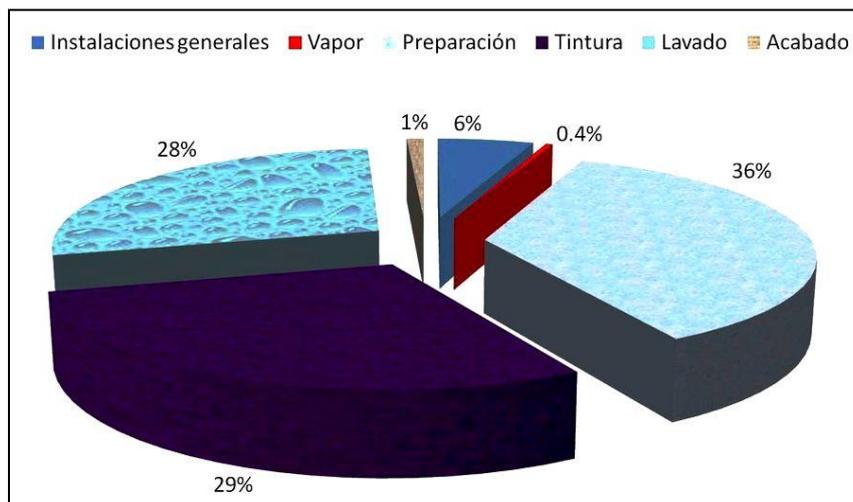


Figura 1.1 Porcentaje de consumo medio de agua en las empresas de ennoblecimiento

Otro trabajo (You, Cheng et al. 2009), que contempla también las empresas con procesos de estampación, indica proporciones similares para la preparación y el lavado posterior al estampado, pero cuantifica en un porcentaje del 46% el correspondiente al consumo de agua utilizado para tintura (Figura 1.2). Aunque no se especifica en el estudio, parece ser que en esta cantidad se haya incluido el porcentaje correspondiente a tintura y lavado, mientras que se ha considerado el proceso de estampado y el lavado de los mismos por separado.

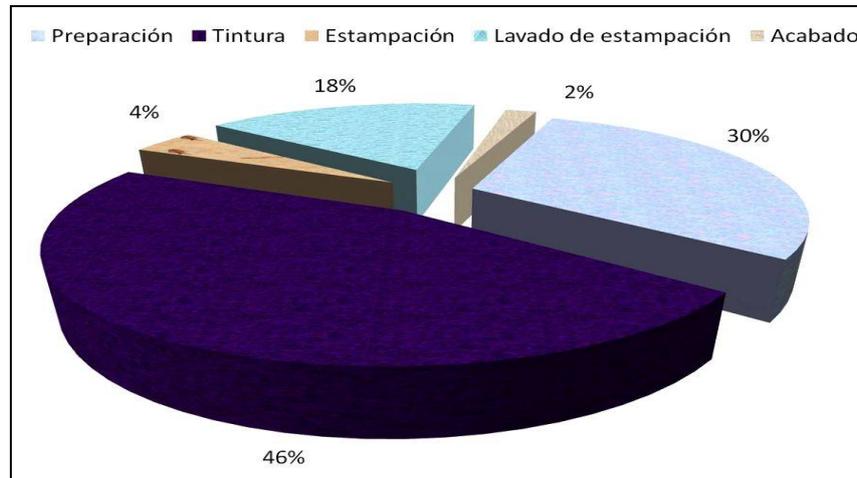


Figura 1.2 Porcentaje de consumo medio de agua en empresas de tintura y estampado

Ambos trabajos son muestra de la complejidad y variación con respecto al consumo de agua que se puede presentar en empresas de ennoblecimiento similares. Por consiguiente, estos datos se deben considerar sólo como orientativos y es necesaria la evaluación y cuantificación específica para cada caso en particular.

Una exigencia de las industrias textiles con procesos de blanqueo, tintura y acabado es la necesidad de utilizar agua con un nivel de calidad específico para estas operaciones y producción de vapor. Se recomienda que el contenido en sustancias orgánicas y el valor de dureza sean lo más bajos posible, sin coloración y sin metales como hierro, manganeso, aluminio o cobre (Park and Shore 1984) (Agliana 2003). Para evitar las incidencias que pueden producir sobre las materias textiles los anteriores compuestos durante la realización de estos procesos, las aguas de suministro o de entrada a fábrica se tratan previamente mediante filtros e intercambiadores aniónicos y catiónicos (Broadbent 2001) (Gilabert 2002) (Ntuli, Omoregbe et al. 2009). Los costes de este proceso previo varían según la dureza inicial del agua de suministro y el tratamiento que se aplique.

Aunque en algunas empresas se aplican procesos en continuo, la mayoría de operaciones se efectúan por partidas o lotes. Por tanto, una industria de tamaño

medio puede tener 50 máquinas, o incluso más, de distintas capacidades efectuando distintas recetas a tiempos diferentes. Además, dependiendo del tipo de materia, presentación y proceso que se aplique, éstas trabajan con distintas relaciones de baño (peso materia/litros agua). Por tanto, mientras que algunos equipos trabajan con relaciones de baño bajas (1/1), otros emplean relaciones entre 1/15 y 1/40 (Smith 1986) (Freeman and Reife 2000).

Por tanto, resulta difícil establecer la cantidad aproximada de agua que se consume en los procesos de ennoblecimiento por kilo de materia textil porque influyen en su cálculo la máquina que se emplee, el proceso y la materia textil que se esté manipulando. Considerando estos factores, diversos estudios han establecido valores de consumo que oscilan entre 15 y 300 litros de agua por cada kg. de materia (Bisschops and Spanjers 2003) (Mattioli, De Florio et al. 2005) (Shukla 2007) (Manenti, Soares et al. 2015). Un valor medio que se puede considerar como referencia es el de 125 litros de agua por kg. de materia (Pey 2008).

En las industrias textiles de ennoblecimiento se emplean una extensa variedad de pigmentos, colorantes, auxiliares textiles y otros productos químicos para el acabado de las materias, muchos de estos compuestos con alto peso molecular. También se utilizan agentes auxiliares, ácidos, bases y sales a gran escala industrial. Finalizado cada proceso, una proporción de estos compuestos no permanecen con la materia textil y se eliminan principalmente en disolución en agua. La coloración de los efluentes es la primera consecuencia que se percibe, y aunque estas aguas puedan contener otros compuestos mucho más tóxicos y contaminantes, el color nos produce un mayor impacto estético negativo.

Aunque se han publicado estudios afirmando que existen más de 100.000 colorantes registrados y que se fabrican anualmente entre 700 mil y 1 millón de toneladas (Azbar, Yonar et al. 2004) (Chequer, Oliveira et al. 2013), es difícil establecer la cantidad de colorantes y pigmentos que se producen y comercializan mundialmente.

Estos compuestos químicos con una estructura polimérica y complejos aromáticos contienen como elementos clave el grupo funcional que une el colorante a la fibra, el cromóforo responsable del color y el auxocromo que potencia el color.

Los cromóforos que forman las moléculas de los colorantes textiles poseen estructuras variadas y muy complejas, y han sido diseñados para soportar las degradaciones que puedan producir agentes externos. Por tanto han de poseer un alto grado de estabilidad química y fotolítica para cumplir con las exigencias de conservación de los productos textiles: solidez a la luz, al sudor, lavado, secado, planchado y a algunos disolventes orgánicos. Además, presentan gran resistencia al ataque microbiológico debido a su origen sintético y estructuras con complejos aromáticos, por lo que la gran mayoría no son degradables en las plantas convencionales de tratamiento de aguas (Cooper 1995) (O'Neill, Hawkes et al. 1999) (Zaharia and Suteu 2012).

Los efluentes de los procesos de ennoblecimiento contienen los baños residuales de los procesos de descrudado, blanqueo, lavado, tintura y acabado. También las aguas de limpieza de maquinaria o marcos y rodillos de estampado, así como las aguas o baños de los lavados posteriores a la tintura o estampación para eliminar el colorante o pigmento no fijado a la fibra.

Diversos trabajos (EPA 1997) (O'Neill, Hawkes et al. 1999) (Shukla 2007) (Pey 2008) (Zaharia and Suteu 2012) han cuantificado por familias de colorantes el grado de fijación aproximado de éstos a la fibra, pero sólo se han podido alcanzar valores medios debido a las muchas combinaciones existentes: colorante - materia, intensidad de color o método de aplicación.

La Tabla 1.1 resume los valores medios del grado de fijación y pérdida en el efluente (por familias de colorantes).

Tabla 1.1 Porcentajes de fijación de colorante y pérdida en el efluente

FAMILIA	MATERIA	GRADO DE FIJACIÓN (%)	PÉRDIDA EN EL EFLUENTE (%)
Ácidos	Poliamida / Lana	80 - 95	5 - 20
Azoicos	Celulósica	75 - 90	10 - 25
Básicos	Acrílica	95 - 100	0 - 5
Directos	Celulósica	70 - 95	5 - 30
Dispersos	Poliéster	90 - 100	0 - 10
Premetalizados	Lana	85 - 95	5 - 15
Reactivos	Celulósica	60 - 90	10 - 40
Sulfurosos	Celulósica	60 - 85	15 - 40
Tina	Celulósica	80 - 95	5 - 20

El resultado óptimo de los procesos de ennoblecimiento es conseguir el color y/o acabado deseados al primer intento. Si hay que realizar una adición, esta operación puede incrementar el coste del proceso hasta en un 20% (Easton 2009). Cuando para la corrección de la incidencia hay que realizar la decoloración y retintura, aparte de perjudicar la calidad de la materia textil e incrementar los costes, se triplicarán las cantidades de agua y energía a utilizar además de la carga orgánica de los efluentes (Bide 2007) (Valldeperas 2015). La selección de los colorantes y procesos es una tarea necesaria y primordial del ingeniero textil para conseguir el color correcto, el mayor agotamiento, las mejores solidez y evitar problemas de metamería.

Como se ha indicado anteriormente, otra característica de los efluentes textiles del ramo del agua es su variación en los valores de pH. Algunas tinturas se realizan en condiciones extremadamente ácidas (lana), otros procesos como el suavizado en medio ligeramente ácido (pH 4) y también a pH neutro (fibras celulósicas), mientras que otras tinturas y procesos se ejecutan en baños con valor de pH altamente básico.

Considérese como ejemplo la Figura 1.3 (Smith 1986), la cual muestra los valores de pH registrados en el efluente de una empresa a cada hora durante un día completo y en el efluente correspondiente a un proceso de preparación en continuo.

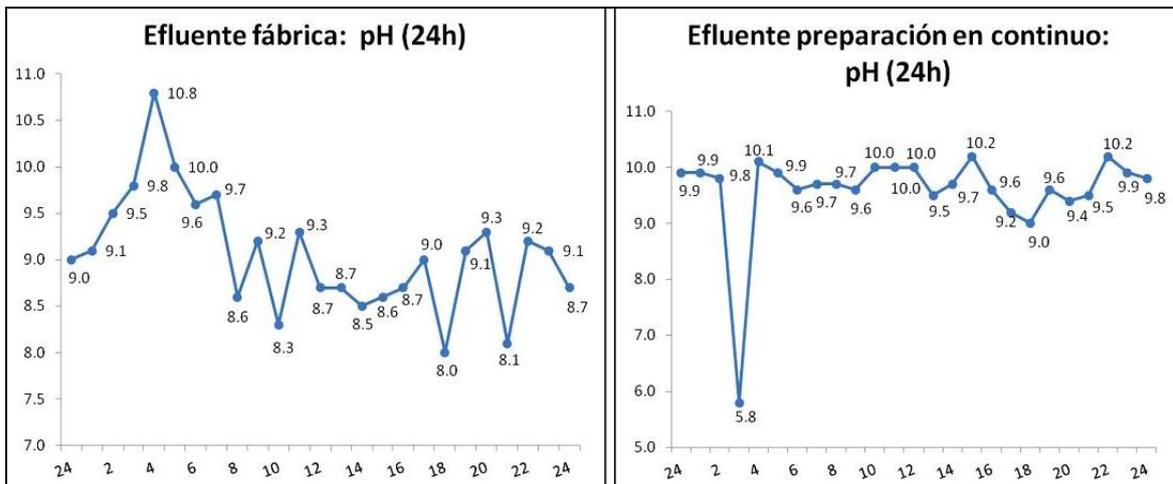


Figura 1.3 Ejemplos de valores de pH en efluentes durante 24 horas (Smith 1986)

También la temperatura que registran los efluentes textiles representa un problema para su posterior tratamiento mediante procesos biológicos. A la salida de máquina éstos pueden registrar temperaturas elevadas cercanas a ebullición (Rodríguez, Sarria et al. 2002), energía que se podría aprovechar mediante intercambiadores. Incluso cuando estos efluentes llegan a la estación de tratamiento en la propia empresa, y según la estación del año, todavía registran temperaturas de hasta 60°C (Ntuli, Omoregbe et al. 2009) (Roy, Fakhruddin et al. 2010) (Blanco, Torrades et al. 2012) (Blanco, Torrades et al. 2014).

La presencia de metales en los efluentes textiles representa un peligroso problema de contaminación ambiental para el medio acuático (EPA 1992), los suelos y seres vivos. Varios trabajos han analizado centenares de baños residuales de tinte correspondientes a 22 clases de colorantes comúnmente utilizados a escala industrial (Horning 1977) (EPA 1978). Aunque la procedencia de estos metales parece que sea de los colorantes, también están presentes en productos oxidantes o reductores de algunas operaciones textiles, en algunas resinas de curado, en

ciertos acabados de tinturas con colorantes directos, en tratamientos ignífugos, repelentes al agua o anti-mancha (Smith 1986) (Hendrickx 1995). También se han detectado trazas de hasta 36 metales en algunas fibras textiles como el algodón (Leonas and Leonas 1994). Las conclusiones de todos estos estudios indican que la presencia de metales en los efluentes es muy baja, aunque se continúan realizando investigaciones para utilizar otros colorantes o auxiliares que sustituyan a los que se están utilizando (Bisschops and Spanjers 2003) (Valdeperas 2015).

El uso de grandes cantidades de cloruro sódico y sulfato sódico, hasta 100g/l, que se utilizan en la tintura de fibras celulósicas para la fijación del colorante a la fibra incrementa la conductividad de los efluentes textiles. Como el cloruro sódico es un producto barato y no es considerado tóxico se ha utilizado extensivamente y no se ha buscado su optimización. Sin embargo, el vertido de estos efluentes con altas concentraciones de sales es dañino para la vida acuática y estas aguas tampoco resultan adecuadas para usos agrícolas (Ghaly, Ananthashankar et al. 2014).

En los efluentes constituye un problema porque la principal limitación en la cantidad de agua recuperable se centra en la salinidad de las aguas residuales. Ésta no se puede disminuir ni por tratamientos químicos ni biológicos y su completa eliminación es complicada y costosa, ya que requiere la utilización de procesos de ósmosis inversa, cuyas membranas se colmatan y atascan por la materia en suspensión de los efluentes textiles. Además, cuando se aplica este método se produce finalmente un residuo salino altamente concentrado que debe ser tratado como residuo peligroso por un gestor autorizado.

Estudios de caracterización y tratamiento de efluentes textiles reales han constatado valores de vertido superiores a los permitidos (Lin and Chen 1997) (Ntuli, Omoregbe et al. 2009) (Prasad and Rao 2011) (Paul, Chavan et al. 2012) (Manenti, Soares et al. 2015). Aunque se han comercializado familias de colorantes LS (Low Salt) para la tintura con bajo porcentaje de sal (Schlaeppli 1998), no se pueden utilizar de forma generalizada. Otras acciones focalizadas en la optimización de la temperatura y cantidad de sales a

utilizar para cada matiz e intensidad, junto con la utilización de relaciones de baño bajas pueden contribuir a disminuir la conductividad de los efluentes (Shukla 2007).

Para los procesos de ennoblecimiento textiles se emplean una gran variedad de productos químicos como secuestrantes, humectantes, des-aireantes, dispersantes, blanqueadores ópticos, detergentes, estabilizadores de pH, retardantes, acelerantes, suavizantes, antiestáticos, aprestos, ignifugantes, anti-manchas, anti-arrugas, anti-bacterias, anti-ácaros, etc. (Macías 1993).

Todos los que actúan sobre o influyen en las fuerzas superficiales entre la materia y el agua se denominan surfactantes (Perkins 1998). En los procesos de lavado inicial se utilizan detergentes aniónicos o noiónicos y para los procesos de tintura se utilizan surfactantes para disminuir la tensión superficial del baño como dispersantes y como retardadores de la velocidad de agotamiento (Bisschops and Spanjers 2003). También se utilizan surfactantes para acabados hidrófobos o con efecto bactericida. Es por ello que los surfactantes son los agentes acondicionadores textiles más utilizados en las distintas operaciones en húmedo, y en consecuencia contribuyen en gran medida a la carga orgánica de los efluentes textiles (Feitkenhauer and Meyer 2002) (Feitkenhauer 2003).

De todos estos compuestos, un gran número de detergentes, dispersantes y surfactantes se consideran contaminantes refractarios porque tienen una degradación por medios biológicos muy lenta o son difícilmente biodegradables (Smith 1986) (EPA 1996) (Ikehata and El-Din 2004) (Huerga Pérez 2005) (Ying 2006) (Sarayu and Sandhya 2012). En la actualidad los tensioactivos comerciales han de tener un promedio de biodegradabilidad del 90%, siguiendo las Directivas de la Unión Europea 73/404, 73/405, 82/243 y 82/242 (Valdeperas 2015).

Otros compuestos que también influyen en la carga orgánica de los efluentes y que en muchas ocasiones no se tienen en consideración son los productos oxidantes o reductores que se emplean para decolorar las partidas incorrectas o

defectuosas y los utilizados para la limpieza de máquinas y accesorios. En general, éstos no se tienen en la misma consideración que el resto de productos utilizados en las tinturas y acabados, pero sus efluentes registran un pH con valores extremos y disolventes con alta carga contaminante.

Sirvan los factores e información expuestos anteriormente para suponer y comprender la variabilidad de los efluentes de las industrias textiles de ennoblecimiento, pues éstos pueden provenir de cualquiera de las operaciones textiles ya mencionadas o de un conjunto de procesos. Dependiendo de la tintura, estampación y acabado en cada empresa, e incluso de otros factores como la demanda de mercado o la tendencia de moda se utilizarán ciertos colorantes o se aplicarán ciertos acabados, produciendo efluentes con distinta caracterización (Queralt and Martínez 1997).

Caracterización del color en los efluentes textiles

Durante décadas la polución o toxicidad producida por los efluentes textiles se evidenciaba por la coloración y producción de espumas en las aguas receptoras, así como por los efectos ocasionados sobre los seres vivos del medio acuático. En la actualidad, el vertido de efluentes industriales está regulado legalmente por normas estrictas sobre los valores máximos de determinados parámetros. Paralelamente, el análisis y caracterización de los efluentes textiles constituye la principal etapa previa a su tratamiento. Aunque la tecnología actual permite establecer un gran número de parámetros de contenido orgánico, inorgánico y microbiológicos, los principalmente utilizados para la caracterización de los efluentes textiles industriales son carbono orgánico disuelto (COD), demanda química de oxígeno (DQO), demanda bioquímica de oxígeno a los cinco días (DBO₅), color, pH, N, sólidos en suspensión (SS), temperatura, conductividad y dureza.

Todos los métodos de análisis están normalizados mundialmente, por lo que las autoridades competentes se basan en éstos para establecer los rangos y valores

límite de vertido. Sin embargo, para cuantificar el color de las aguas residuales aún no existe en la actualidad un método estandarizado de común aceptación. Los colorantes comerciales son apreciables en concentraciones de 1 mg/L (Pereira and Alves 2012) (Sarayu and Sandhya 2012) y se han determinado distintos métodos para la medición del color: comparativos (Color aparente, Color verdadero, Platino-Cobalto, Dilución, Transparencia, Escala de Hazen) y espectrofotométricos (ADMI, Valores de Triestímulos, Adams-Nickerson, Lovibond, Área del espectro de barrido, Test de color AN42) (Bisschops and Spanjers 2003) (dos Santos, Cervantes et al. 2007) (Zaharia and Suteu 2012), los cuales se emplean para evaluar desde la eutrofización hasta el color de las bebidas comercializadas (Sztarr 2008).

La Tabla 1.2 presenta como países, estados o ciudades han decretado la aplicación de alguno de los métodos anteriores para cuantificar la coloración de las aguas residuales textiles (Kang and Kuo 1999). Sin embargo, cuando se pretende comparar resultados es tarea ardua establecer las equivalencias entre métodos.

Tabla 1.2 Ejemplos de métodos utilizados y límites de color en efluentes industriales

Lugar	MÉTODO ANALÍTICO	LÍMITE	COLOR VERDADERO / APARENTE
Taiwán	Transparencia	Más de 15 cm	Aparente
China	Dilución	50 – 160	Verdadero
Filipinas	Platino-cobalto	100 – 200 unidades	Verdadero
Alabama (EEUU)	ADMI	50 unidades	Verdadero
Rhode Island (EEUU)	ADMI	200 unidades	Verdadero
Corea	ADMI	200 – 400 unidades	Verdadero
Hong Kong	Lovibond	10 – 20 unidades	Verdadero
Singapur	Lovibond	7 unidades	Verdadero
Saigón (Vietnam)	Lovibond	7 unidades	Verdadero

En otros países como el Reino Unido, varias agencias de protección medioambiental y en concreto la NRA (National Rivers Authority) han indicado que el análisis de la absorbancia es el mejor método para determinar el color en las aguas residuales. Mediante este método se establecieron los valores de

absorbancia máxima a determinadas longitudes de onda y se fijaron los objetivos indicados en la Tabla 1.3 (Cooper 1993) (Pierce 1994) (Willmott, Guthrie et al. 1998) (O'Neill, Hawkes et al. 1999) (Hao, Kim et al. 2000).

Tabla 1.3 Valores límites de absorbancia NRA según zonas (Reino Unido)

Longitud de onda	Límite de absorbancia
400	0.025 – 0.060
500	0.012 – 0.035
600	0.008 – 0.025
700	0.003 – 0.010

El análisis de la absorbancia mediante métodos espectrofotométricos se puede aplicar a diferentes aguas residuales industriales (entre ellas las textiles) para evaluar los resultados conseguidos aplicando uno o diferentes tratamientos al efluente (Thomas, Decherf et al. 2007). Sin embargo, los efluentes textiles están compuestos por la mezcla de una cantidad indeterminada de colorantes procedentes de todos los procesos productivos. Por tanto, no registra el mismo espectro un efluente con un único o algunos colorantes que el efluente industrial homogeneizado con todos los efluentes.

Espectros de barrido de aguas con un único colorante comercial se han presentado en varios estudios (Pinheiro, Touraud et al. 2004) (Hardin 2007) (Kansal, Singh et al. 2007) (Kamel, Sihem et al. 2009) (Zuorro, Fidaleo et al. 2013). Otro trabajo (Macías-Sánchez, Hinojosa-Reyes et al. 2011), ya explicó que cuando un efluente contiene más de un colorante, el espectro de absorbancia y el o los picos máximos de la mezcla no coinciden con ninguno de los espectros y picos máximos de los colorantes individuales. Igualmente, cuando los efluentes contienen la mezcla de varios colorantes también presentan uno o varios picos máximos de absorbancia en la franja visible (400 – 700 nm), como se puede comprobar en los espectros del ANEXO B. Por el contrario, como se aprecia en la Figura 1.4, el espectro de los efluentes homogeneizados no presenta máximos en la zona visible, pero sí valores elevados de absorbancia en la franja ultravioleta (200 – 400 nm).

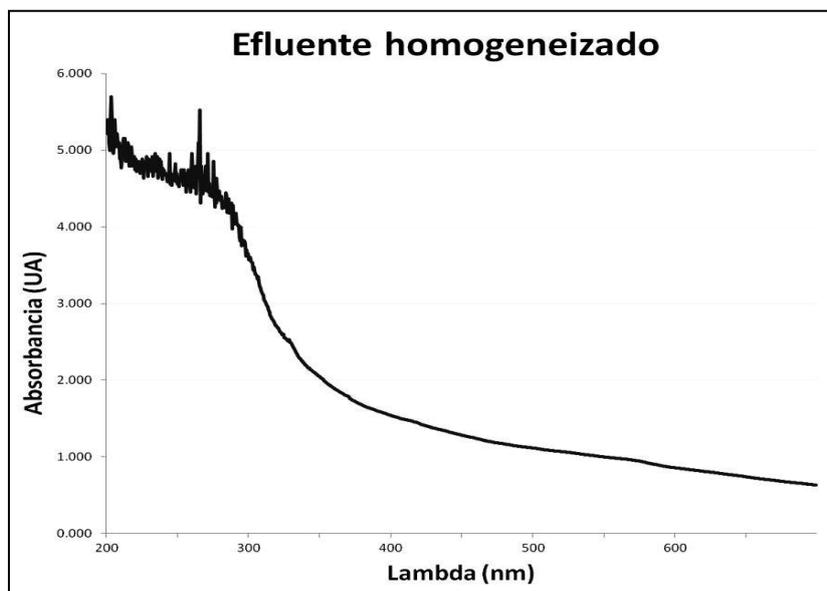


Figura 1.4 Espectro de absorción de barrido de efluente homogeneizado

La utilización y análisis del espectro visible de absorción para comprobar la decoloración de las aguas residuales textiles es un método preciso, rápido y sencillo. La muestra del efluente se debe filtrar para evitar las interferencias producidas por materia en suspensión o restos de fibras textiles. Como se ha indicado anteriormente, según la procedencia del tipo de efluente (tintura, procesos posteriores o efluentes homogeneizados) el espectro de barrido presenta máximos de absorción en la zona visible correspondientes a su coloración. Valores que, si se prepara una recta de calibración, se pueden utilizar para calcular la concentración de un determinado colorante. Sin embargo, este método no es adecuado cuando el efluente contiene la mezcla de más de un colorante o productos auxiliares.

1.2. Tratamiento de efluentes textiles de ennoblecimiento

Las industrias del ramo del agua, como ya se explicó en el punto 1.1.2., se encuentran normalmente en zonas con recursos hídricos y próximas a núcleos urbanos. De este modo vierten sus efluentes al sistema de saneamiento y

estaciones depuradoras (EDAR) utilizadas para el tratamiento de las aguas residuales urbanas. Hasta mediados del siglo XX el tratamiento conjunto de todos los efluentes se realizaba en las EDAR, pero este proceso resultó ineficaz como consecuencia del incremento de la industrialización. Aparte de que muchos compuestos de los efluentes industriales son recalcitrantes a los tratamientos físico-químicos y biológicos utilizados (Groom 2003) (Tchobanoglous, Burton et al. 2003). Por otra parte, la aplicación de una normativa medioambiental instó a la construcción en las empresas textiles de una estación propia de tratamiento de sus aguas residuales.

Las primeras plantas se construyeron a partir de las décadas de los 50 y 60 con tratamientos de tipo físico-químico, ya que en muchos casos con la homogeneización, coagulación y floculación del efluente se cumplían los límites establecidos. La promulgación gradual de legislación más estricta (Laing 1991) tuvo como consecuencia que a finales del siglo XX se incorporaran tratamientos de tipo biológico (Queralt and Martínez 1998) (Coloma 1998).

Estas empresas trabajan ininterrumpidamente y todos los efluentes que se generan primero se filtran utilizando varios tamices estáticos y otro rotativo para separar restos sólidos como plásticos, textiles u otros. Los sólidos mayores a la luz de malla son desviados tras su separación a una rampa de descarga hasta un contenedor. Posteriormente todas las aguas se reúnen para su homogeneizado en una balsa con capacidad para albergar entre uno y varios días de producción, donde un equipo controla y ajusta automáticamente el pH a valores neutros. Esta balsa dispone de turbinas con difusores de aire en el fondo para que además de facilitar la mezcla y disminuir la temperatura, el efluente disponga de oxígeno para ayudar en su oxidación química y posterior tratamiento biológico.

Este proceso de homogeneizado previo es necesario para evitar que las temperaturas elevadas, los valores extremos de pH y el alto contenido en sales de algunos efluentes afecten negativamente a la vida bacteriana. Se consiguen mejores resultados en el tratamiento utilizando fangos activados que han sido

aclimatados a los efluentes textiles por un periodo superior a 20 días. El tiempo completo del tratamiento biológico del efluente comprende entre 1.5 y 3 días, recomendándose una cantidad de O₂ entre 1 y 1.5 mgO₂/L. Finalizado el tratamiento, el efluente fluye a un tanque de decantación donde se recuperan parte de los fangos.

A los efluentes textiles de ennoblecimiento generalmente se aplican distintos tipos de tratamientos:

Físicos. Provocan un cambio en las propiedades físicas de los contaminantes para separar los contaminantes del agua o transferirlos a otros compuestos mediante adsorción (Hitz, Huber et al. 1978) (Anjaneyulu, Sreedhara Chary et al. 2005) (Teng and Low 2012) (Asgher 2012) (Vilaseca, López-Grimau et al. 2015).

Químicos. Consiguen la destrucción química de los contaminantes o la conversión en otro producto que sea fácilmente separable (Lin and Chen 1997) (Slokar and Le Marechal 1998) (Hao, Kim et al. 2000) (Forgacs, Cserháti et al. 2004).

Biológicos. Utilizan microorganismos para que mediante procesos biológicos y bioquímicos degraden la materia orgánica (Robinson, McMullan et al. 2001) (Kandelbauer and Guebitz 2005) (Kandelbauer, Cavaco-Paulo et al. 2007) (Pereira and Alves 2012) (Sarayu and Sandhya 2012).

Térmicos. Mediante temperaturas elevadas descomponen las especies metálicas a las formas más elementales y los compuestos orgánicos se descomponen en CO₂, agua y gases halógenos.

Con esta serie de procesos optimizados se consigue disminuir la carga orgánica de los efluentes hasta valores adecuados para su vertido. Sin embargo, diversos colorantes sintéticos y auxiliares son resistentes a la degradación microbiológica (Willmott, Guthrie et al. 1998) (Robinson, McMullan et al. 2001) (Al-Kdasi, Idris et al. 2004) (Arslan-Alaton, Insel et al. 2006) (Ulson de Souza, Vasques et al. 2011) (Teng and Low 2012), por lo que el efluente final presenta coloración amarillenta o anaranjada y en algunos casos valores de conductividad y sales disueltas cercanos a los máximos autorizados. Sólo aplicando un tratamiento terciario, con sus correspondientes costes de inversión y explotación,

se puede conseguir un efluente de calidad adecuada para su reutilización en las mismas empresas.

Para elegir el tratamiento más adecuado al efluente textil homogeneizado se deberá conocer cuál fue la utilización previa que ha tenido el agua y las propiedades fisicoquímicas del efluente a tratar. Para ello, se han realizado investigaciones para la caracterización de los procesos de ennoblecimiento con la finalidad de averiguar qué procesos son los que aportan mayor carga orgánica al efluente homogeneizado.

Existen un gran número de trabajos que se pueden catalogar según los criterios utilizados para la clasificación de los efluentes. En algunos se han caracterizado los efluentes según las materias textiles utilizadas (Correia, Stephenson et al. 1994) (Crespi 1994); otros han seguido como criterio de clasificación el proceso de ennoblecimiento del que proceden (dos Santos, Cervantes et al. 2007) (Zaharia and Suteu 2012) (Ghaly, Ananthashankar et al. 2014); otros han considerado ambos criterios (Smith 1986) (Germirli, Tunay et al. 1990) (Mattioli, Malpei et al. 2002) (Bisschops and Spanjers 2003); y algunos han clasificado y caracterizado los efluentes según los colorantes y procedimiento de tinte aplicados (Horning 1977) (Shukla 2007) (Ntuli, Omoregbe et al. 2009). Según éste último trabajo, los efluentes textiles potencialmente más contaminantes son los resultantes de los procesos de desengrase, descrudado, tinte y acabado. También se han realizado estudios en 10 empresas textiles de Cataluña que depuran sus aguas en estaciones propias y los caudales registrados oscilan entre 30.000 y 2.000.000 litros/día (Queralt and Martínez 1998).

Toda la información resultante de estos trabajos puede utilizarse también para decidir entre la aplicación del mismo o diferentes tratamientos a los distintos efluentes textiles, o varios tratamientos consecutivos al efluente homogeneizado. Es decir, si resulta más conveniente la segregación de efluentes (Hendrickx 1995) para utilizar el tratamiento más adecuado en cada caso (Srebrenkoska, Zhezhova et al. 2014), o aplicar uno o varios tratamientos consecutivos al efluente homogeneizado (Hao, Kim et al. 2000) (Broadbent 2001) (Hai, Yamamoto et al. 2007) (Easton 2009).

La Tabla 1.4 presenta algunos de los métodos de tratamiento utilizados según la procedencia del efluente.

Tabla 1.4 Métodos que se consideran adecuados para el tratamientos de efluentes textiles específicos (Srebrenkoska, Zhezhova et al. 2014)

PROCESO TEXTIL	Coagulación / Floculación	Adsorción	Membranas	Oxidación	Biológicos		Otros
					Aerobio	Anaerobio	
Aprestado							
Almidón					✓	✓	
Sintético			✓			✓	
Des-aprestado							
Algodón y mezclas			✓		✓	✓	
Descrudado							
Algodón y mezclas					✓	✓	Evaporación
Sintéticas					✓	✓	
Lana					✓	✓	
Blanqueado							
Algodón y mezclas			✓				
Sintéticas			✓				
Lana			✓				
Mercerizado							
Algodón y mezclas			✓				Evaporación
Tintura							
Ácidos			✓	✓	✓	✓	
Básicos		✓	✓	✓	✓	✓	
Directos	✓	✓	✓	✓		✓	
Dispersos			✓	✓	✓	✓	
Reactivos			✓	✓		✓	
Sulfuro			✓	✓	✓	✓	
Tina	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
Estampado							
Todo tipo de fibras	✓				✓	✓	
Acabado							
Algodón y mezclas	✓						
Sintéticas	✓						

Es evidente que cada tratamiento contará con ventajas y limitaciones en términos de inversión, viabilidad y costes de operación; efectividad, estabilidad y adaptabilidad; impacto ambiental, producción de residuos y reutilización de los efluentes. También puede ocurrir que aquellos tratamientos efectivos para un determinado efluente de un tipo de colorantes no lo sean para otro efluente que contenga otros colorantes. Por todo ello, la necesidad de investigar y desarrollar nuevas técnicas o tratamientos que logren superar las limitaciones de los procesos utilizados actualmente resulta imperante. Considerando además la disparidad entre los valores de caracterización de los efluentes en los estudios mencionados, es aconsejable realizar un estudio pormenorizado para cada empresa en particular.

Desde un punto de vista medioambiental y también económico hay que considerar el tratamiento de los efluentes textiles buscando minimizar el consumo de agua, disminuir costes y conseguir un agua con la calidad necesaria para reutilizar en las mismas empresas según sus necesidades. La ventaja de realizar el tratamiento en plantas anexas a las instalaciones productivas es su reutilización en los procesos textiles de las mismas. Si en el siglo XX la aplicación de la tecnología al textil hizo posible la evolución hacia la producción masiva y el control de los procedimientos, en el siglo XXI se ha de conseguir la minimización, optimización y reutilización de los recursos.

1.2.1. Procesos de oxidación avanzada

Si en el tratamiento de efluentes se busca un objetivo químico, el factor significativo que afecta negativamente a la depuración de aguas es la presencia de materia orgánica en disolución. Si bien la polución producida por las actividades domésticas humanas se consigue “eliminar” mediante los tratamientos físico-químicos y biológicos que se aplican en las EDAR urbanas, éstos no resultan suficientemente eficientes cuando se tratan en combinación importantes porcentajes de aguas residuales industriales. Aunque estas aguas

han sido tratadas en origen, normalmente presentan coloración y otros compuestos tóxicos o persistentes que son susceptibles de contaminar otras aguas o suelos.

Investigaciones centradas en la oxidación química o fotoquímica de estos contaminantes están desarrollando nuevas técnicas de tratamiento de aguas. En conjunto se denominan Técnicas o Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) (AOPs "Advanced Oxidation Processes"), los cuales pueden aplicarse tanto individualmente o en combinación con métodos convencionales (Al-Momani, Touraud et al. 2002) (Hai, Yamamoto et al. 2007) (Malato, Fernández-Ibáñez et al. 2009). Éstos pueden aplicarse como un proceso de pre-tratamiento de aguas residuales previo a procesos biológicos, especialmente para contaminantes no biodegradables (García-Montaño, Ruiz et al. 2006a) (García-Montaño, Pérez-Estrada et al. 2008), o como proceso de post-tratamiento para completar la oxidación total de la carga orgánica antes de su descarga a otro medio acuático (Márquez Matamoros 2013).

Los PAO se definen como procesos de oxidación que implican la generación de especies transitorias poderosas, principalmente el radical hidroxilo OH^\bullet , especie de gran poder oxidante debido a su elevado potencial redox (2.80 V) (Allen, Hochanadel et al. 1952) (Glaze, Kang et al. 1987) (Huang, Dong et al. 1993) (Legrini, Oliveros et al. 1993) (Safarzadeh-Amiri, Bolton et al. 1997) (Andreozzi, Caprio et al. 1999) (Pignatello, Oliveros et al. 2006). Este radical se puede generar por medios fotoquímicos, entre los que se incluye la luz solar o por otras formas de energía, poseyendo alta efectividad para la oxidación de la materia orgánica presente en el agua (Wang and Xu 2012). Realmente, los PAO comprenden un conjunto de métodos que utilizan la alta capacidad oxidante de estos radicales hidroxilo y que se diferencian entre ellos por el método en que los generan. Se aplican generalmente a efluentes con contaminación orgánica químicamente estables y con poca biodegradabilidad (Poyatos, Muñio et al. 2010) (Sanz, Lombrana et al. 2013).

Otra característica de estos procesos es su poca selectividad oxidativa, resultado de su elevada reactividad, hecho deseable para la eliminación de todo tipo de

contaminantes en aguas residuales. Mediante esta oxidación química se consigue su mineralización a CO_2 , H_2O y compuestos inorgánicos, o su transformación en compuestos inocuos. Como ya se ha mencionado, resulta habitual la aplicación de un tratamiento individual o varios procesos sucesivamente para conseguir un efecto sinérgico en la reacción de oxidación y en la formación de radicales OH^\bullet : radiación ultravioleta (UV), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), dióxido de titanio (TiO_2), Ozono (O_3), o mediante el reactivo Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$).

Los PAO, tanto desde hace unas décadas como en la actualidad, se encuentra en proceso de investigación y aplicación en el tratamiento de aguas industriales y potables. Su eficiencia se debe, como se ha indicado anteriormente, a la intervención del radical hidroxilo, el cual favorece reacciones termodinámicamente más eficaces que otros oxidantes y presenta mayor velocidad de oxidación. Por tanto, para que el método sea eficiente se deben generar altas concentraciones de radicales hidroxilo en estado estacionario. Aunque también se ha demostrado que no en todos los PAO se generan radicales hidroxilo y que en algunos casos, éstos no son la única especie oxidante implicada en el proceso (Sun and Pignatello 1993) (Bolton and Cater 1994) (Pignatello, Liu et al. 1999) (Fan, Huang et al. 2009).

Frente a métodos convencionales, la aplicación de estos PAO para el tratamiento de efluentes domésticos e industriales presenta como ventajas importantes (Acher, Fischer et al. 1990) (Malato, Richter et al. 1996) (Domènech, Jardim et al. 2001) (Vogelpohl and Kim 2004) (Machulek, Quina et al. 2012) (Machulek, Silvio et al. 2013) :

- ✓ Consiguen eliminar contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, como el biológico.
- ✓ Actúan sobre matrices complejas de distintos contaminantes por su carácter no-selectivo.
- ✓ Pueden lograr la mineralización total del contaminante. Las tecnologías convencionales no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.

- ✓ No solo cambian de fase al contaminante sino que lo modifican químicamente.
- ✓ Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
- ✓ No se forman subproductos de reacción, o existen en baja concentración.
- ✓ Usualmente no generan lodos, que a su vez requieren un proceso de tratamiento y/o eliminación.
- ✓ Los reactivos utilizados como oxidantes se descomponen durante el tratamiento en productos inocuos.
- ✓ Se puede utilizar para tratar contaminantes a muy baja concentración.
- ✓ Generalmente, mejoran las propiedades organolépticas del agua tratada.
- ✓ Son procesos normalmente de fácil operación, con gran versatilidad y se realizan normalmente a temperatura ambiente.
- ✓ En muchos casos, consumen menos energía que otros métodos como por ejemplo, la incineración.

Aunque resulta arduo establecer una clasificación de todos los PAO, se puede establecer una división entre los que utilizan o no radiación, distinguiendo entre procesos fotoquímicos y no fotoquímicos (Tabla 1.5).

Tabla 1.5 Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) y PAO fotoquímicos

PAO no fotoquímicos	PAO fotoquímicos
■ Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)	■ Fotólisis del agua en UV de vacío (UVV)
■ Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)	■ Oxidación con UV y peróxido de hidrógeno (UV/ H_2O_2)
■ Oxidación electroquímica	■ Oxidación con UV y ozono (UV/ O_3)
■ Procesos Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) y relacionados	■ Procesos foto-Fenton y relacionados
■ Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones	■ Oxidación en agua sub y supercrítica
■ Plasma no térmico	■ Fotocatálisis heterogénea con semiconductores
■ Descarga electrohidráulica - Ultrasonido	■ Fotocatálisis heterogénea con sensibilizadores orgánicos o complejos de metales de transición

También se ha investigado la aplicación de los PAO como tratamiento previo para conseguir una mineralización parcial antes de realizar otro tipo de tratamientos (Pulgarin, Invernizzi et al. 1999) (Sarria, Parra et al. 2002) (Sarria, Deront et al. 2003) (Oller 2008).

Mediante esta combinación se pretende minimizar el tiempo de tratamiento y reactivos en el PAO. Se demostró el incremento en la biocompatibilidad de los efluentes tratados con la combinación de procesos, aunque no se debe considerar como una solución generalizada aplicable a todo efluente.

Considerando el aspecto económico para la aplicación de los PAO, además de la inversión en los equipos e instalaciones, se deberá calcular el consumo de reactivos utilizados durante el tratamiento y/o la energía eléctrica para la generación de ozono y/o lámparas UV. Asumiendo también que el coste total del tratamiento dependerá en cada caso particular del tipo de efluente que se trate y qué grado de mineralización de contaminantes se quiera conseguir. Mientras que algunas de las técnicas de oxidación como UV/H₂O₂, UV/O₃, UV/H₂O₂/O₃, UV/Fenton y UV/TiO₂ están comercializadas y se aplican industrialmente, otras técnicas y procesos potencialmente más interesantes no han alcanzado todavía su implantación generalizada. Este es el caso de la fotocátalisis solar, la cual emplea la energía de irradiación del sol para la degradación de los contaminantes y resulta fácilmente aplicable en zonas con altos índices de radiación. Su principal ventaja es la disminución en costes operativos debido a un menor consumo de potencia para generar OH[•] (Safarzadeh-Amiri, Bolton et al. 1996) (Bolton, Bircher et al. 2001) (Muñoz, Rieradevall et al. 2005) (Rodrigues, Madeira et al. 2013).

Aunque ya existen ejemplos realizados en planta piloto (Sarria, Kenfack et al. 2003a) (Oller, Fernández-Ibáñez et al. 2007) (Oller, Malato et al. 2007a) (Sirtori, Zapata et al. 2009), la aplicación de esta técnica como único tratamiento o en combinación, se encuentra actualmente en fase incipiente de comercialización (Parra Cardona 2001) (Vogelpohl and Kim 2004) (Blanco, Malato et al. 2005) (García-Montaña 2007) (Malato, Blanco et al. 2007) (Comninellis, Kapalka et al. 2008) (Blanco, Malato et al. 2009) (Oller, Malato et al. 2011).

1.2.2. Procesos catalíticos y fotocatalíticos: fotocátalisis solar

La fuente principal de energía y creación de vida en nuestro planeta tierra: el sol, también actúa como depurador del agua (Gomes, Vilar et al. 2009) (Byrne, Fernandez-Ibañez et al. 2011). Los contaminantes que ésta contiene se degradan por medio de fotólisis directa: absorción por el compuesto de fotones solares; o indirecta: transformándose el contaminante por la energía transferida o por la reacción que producen especies oxidantes transitorias. Pero la capacidad de depuración solar es lenta y limitada al tiempo que insuficiente cuando se trata de aguas residuales industriales.

En un trabajo realizado por John J. Porter (Porter 1973) para la Agencia de Protección del Medioambiente de Estados Unidos (US Environmental Protection Agency EPA) se comprobó la estabilidad a la luz ultravioleta y solar de 36 colorantes comerciales en disolución en agua. El principal objetivo de investigación fue comprobar la estabilidad de los colorantes más utilizados a escala industrial cuando se vierten a cauces naturales o lagos. Recogiendo muestras para su análisis cada 50 horas, el estudio demostró que la mayoría de los colorantes fueron resistentes a la fotodegradación y que fueron necesarias varias semanas de exposición para que se produjera una decoloración apreciable.

Las conclusiones de este estudio revelaron diferencias en el grado de decoloración entre los colorantes solubles en agua (ácidos, básicos y directos) y los no solubles (dispersos, tina y sulfuro). En los últimos la pérdida de color o degradación se debió más a cambios físicos en la dispersión que a su degradación química. En los colorantes solubles el grupo de colorantes básicos mostraron la mayor degradación, seguidos por los colorantes ácidos y por el grupo de colorantes directos. Con respecto a los colorantes no solubles, los dispersos y los sulfuro son muy resistentes a la fotodegradación en el medio natural, mientras que se recomendó para los colorantes tina que el mejor método de tratamiento era por coagulación química.

Como se ha indicado en el punto anterior, los PAOs están considerados como procesos eficientes para la desinfección y descontaminación de aguas sin poner en peligro el medioambiente o la salud de los seres vivos. Catálisis es el proceso mediante el cual se acelera o disminuye la velocidad de una reacción química a través de la sustancia denominada catalizador, compuesto que ni se crea ni se consume en el conjunto de la reacción. La utilización de la radiación solar para activar el catalizador empleado en la reacción o incrementar su velocidad es una ventaja económica, energética y ambientalmente sostenible (Malato, Fernández-Ibáñez et al. 2009). La catálisis se aplica en el desarrollo de procesos químicos para lograr reacciones más eficientes o selectivas, o para eliminar subproductos y poder recuperarlos del medio de reacción. La fotocatalisis solar aprovecha la energía solar que llega a la superficie terrestre para provocar la aceleración de la reacción fotoquímica mediante la presencia de un catalizador, y así eliminar los contaminantes, la materia orgánica y metales pesados disueltos en los efluentes urbanos, industriales y agrícolas (Mills and Le Hunte 1997).

Los primeros estudios sobre la eliminación de contaminantes en fase acuosa y gaseosa utilizando los procesos de fotocatalisis se publican a partir de 1976 (Carey, Lawrence et al. 1976) (Sychev and Duka 1985) (Sychev and Duka 1986). En 1988 el trabajo de Al-Ekabi (Al-Ekabi and Serpone 1988) también demuestra la eficiencia de la fotocatalisis para la eliminación de contaminantes del agua. Este conjunto de trabajos y la creciente preocupación a nivel mundial sobre temas medioambientales despertó un gran interés entre la comunidad científica, llegándose a considerar los procesos fotocatalíticos como el “método universal” para lograr la degradación de contaminantes orgánicos. Desde finales de la década de los 90 hasta el año 2008 el número de artículos relacionados con los procesos fotocatalíticos aumentó de 100 publicaciones en 1998 a cerca de 1.400 en 2008.

Aunque entre el gran número de investigaciones existen algunas publicaciones que presentan conclusiones contradictorias debido al gran número de grupos de trabajo que inician nuevas líneas de investigación, estas argumentaciones han

servido para que en la actualidad no se considere la fotocatalisis como proceso aplicable de manera general, sino que se han determinado aplicaciones específicas y concretas en las que esta tecnología, desarrollada adecuadamente, resulta viable y competitiva (Herrmann, Duchamp et al. 2007).

La fotocatalisis como técnica para la depuración de aguas puede ser un proceso adecuado cuando se cumplen las siguientes condiciones (Blesa and Sánchez 2001):

- **Concentración orgánica máxima de varios cientos de mg/L.** Los procesos de foto-degradación son eficientes cuando la concentración de los contaminantes es media o baja, hasta unos cientos de ppm. de compuestos orgánicos. El límite de este rango varía con la naturaleza de los contaminantes y la fotocatalisis no es normalmente una opción conveniente si las concentraciones superan el valor de 1gr/l, a no ser que se realice una dilución previa.
- **Contaminantes no biodegradables.** Los tratamientos biológicos son en general más económicos, pero si los contaminantes no son biodegradables, los procesos fotocatalíticos pueden constituir una alternativa muy valiosa.
- **Contaminantes peligrosos presentes en mezclas de compuestos orgánicos complejos.** Una de las principales ventajas de la fotocatalisis es su escasa o nula selectividad. Si bien el proceso puede usarse para tratar aguas que contienen un único contaminante, sus ventajas aumentan cuando es necesario tratar mezclas complejas.
- **Contaminantes cuyo tratamiento convencional es difícil.** La fotocatalisis es especialmente útil en aquellos casos en los que los métodos convencionales son complejos y/o costosos.

Aunque como se ha indicado al inicio del apartado, la radiación solar tiene la capacidad de destruir materia orgánica y descontaminar algunas aguas (autodepuración fotoquímica). La eficiencia de la fotólisis con aguas industriales textiles coloreadas no resulta eficiente ya que la gran mayoría de los colorantes

textiles comercializados se caracterizan por presentar alta solidez a la luz. Por consiguiente, únicamente la radiación UV no es suficiente para una rápida degradación. Pero además, con ciertos efluentes con coloración muy intensa, se debe tener en consideración que los PAO no resultan efectivos para procesar mezclas de sustancias de elevada absortividad o con gran cantidad de sólidos en suspensión, porque la eficiencia cuántica disminuye por pérdida de luz, y también por dispersión y/o absorción competitiva (Gogate and Pandit 2004a).

Otro parámetro que se debe considerar para la aplicación de la fotocatalisis solar a efluentes textiles es el caudal a tratar, ya que principalmente no se recomienda este tratamiento para grandes volúmenes por razones económicas. En la aplicación de la fotocatalisis existe la posibilidad de segregar aquellos efluentes que presentan mayor resistencia a los tratamientos convencionales. De este modo, las aguas residuales con mayor carga orgánica o coloración pueden tratarse de forma separada y así adecuar el volumen a tratar al tratamiento aplicado (Mansilla, Lizama et al. 2001).

En la Figura 1.5 se clasifican distintas tecnologías existentes para el tratamiento de contaminantes en agua según el valor de Carbono Orgánico Total (mgC/L) y el volumen de caudal (m^3/h) del efluente.

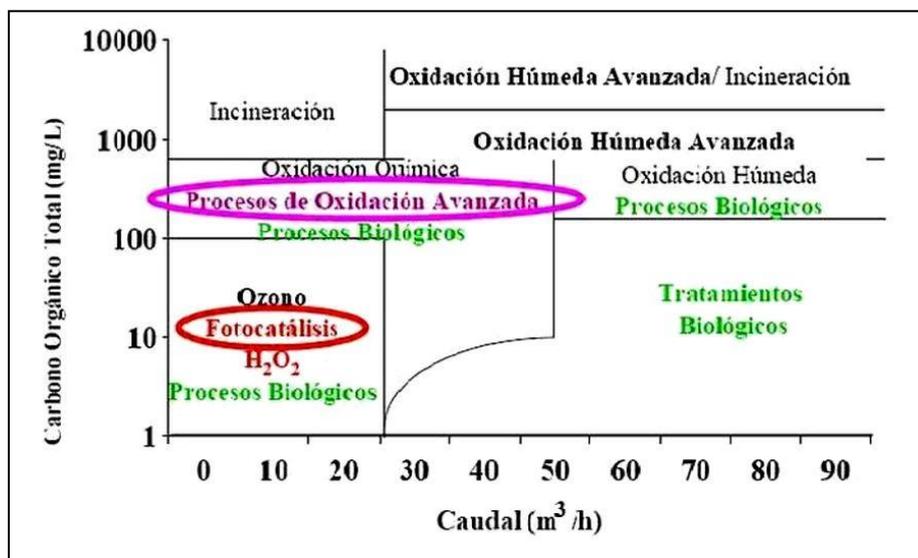


Figura 1.5 Tecnologías para el tratamiento de contaminantes en agua (Blesa and Sánchez 2001)

Por tanto, para lograr la degradación de contaminantes se necesita un sensibilizador para absorber la energía radiante y catalizar la reacción de oxidación. Utilizando la radiación solar es posible aplicar un tratamiento mediante fotocátalisis heterogénea utilizando un semiconductor, o mediante fotocátalisis homogénea usando cationes de hierro y peróxido de hidrógeno (Gogate and Pandit 2004) (Pera-Titus, García-Molina et al. 2004).

Fotocátalisis heterogénea

La fotocátalisis heterogénea se basa en el uso como catalizador de un sólido semiconductor de banda ancha (TiO_2 , ZnO , CdS , SnO_2 , ZnS , óxidos de hierro) para formar una suspensión coloidal estable bajo irradiación para estimular una reacción en la interfase sólido/líquido o sólido/gas.

El semiconductor absorbe energía radiante (UV o visible), mayormente en longitudes inferiores a 400nm y en la interfase entre el catalizador excitado, y se producen las reacciones de degradación y/o eliminación de los contaminantes. De varios catalizadores estudiados comparativamente para la degradación de diferentes compuestos (Herrmann, Guillard et al. 2002), el dióxido de titanio (TiO_2) ha demostrado ser el más utilizado, especialmente el Degussa P-25 (Herrmann 2005).

Este proceso combina las ventajas de la catálisis homogénea (elevada velocidad y selectividad) con la recuperación y reciclado del catalizador. La fotocátalisis heterogénea permite la degradación e incluso mineralización de contaminantes presentes en el agua o en el aire, básicamente mediante el uso de un semiconductor o sensibilizador orgánico, una fuente de irradiación y la presencia de oxígeno en el medio de reacción (Alfano, Cabrera et al. 1997).

La concentración inicial de los compuestos en el efluente es un factor a considerar en este tratamiento porque se puede producir la saturación del catalizador (Malato, Fernández-Ibáñez et al. 2009). Por tanto, la caracterización inicial del

efluente y su procedencia son factores importantes que se deben considerar para su aplicación a escala industrial. Cuando se trata de aguas coloreadas, este hecho puede influir negativamente en el tratamiento debido a la absorción de radiación por los compuestos con absorbancia en el rango UV y visible (Arslan and Balcioglu 1999) (Bauer, Waldner et al. 1999).

La aplicación de la fotocátalisis heterogénea para la decoloración y mineralización de colorantes y efluentes textiles se ha investigado por varios autores (Bauer, Jacques et al. 2001) (Vautier, Guillard et al. 2001) (Augugliaro, Baiocchi et al. 2002) (Augugliaro, Baiocchi et al. 2002a) (Lachheb, Puzenat et al. 2002) (Neppolian, Choi et al. 2002a) (Konstantinou and Albanis 2004) (Prieto, Feroso et al. 2005) (Muruganandham, Sobana et al. 2006) (Muruganandham, Shobana et al. 2006a) (Pekakis, Xekoukoulotakis et al. 2006) (Riga, Soutsas et al. 2007) (Akpan and Hameed 2009) (Sakkas, Islam et al. 2010) (Zhang, Li et al. 2013) (Sánchez, Taxt-Lamolle et al. 2013) (Chong, Cho et al. 2015). En la última década los estudios se han centrado en la utilización del catalizador fijado sobre distintas superficies para evitar su posterior separación finalizado el tratamiento (Aguedach, Brosillon et al. 2005) (Alinsafi, Evenou et al. 2007) (Andronic and Duta 2008) (Zangeneh, Zinatizadeh et al. 2015).

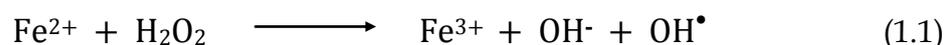
Fotocátalisis homogénea

En los procesos de fotocátalisis homogénea el catalizador se halla disuelto en el agua, la cual contiene también los contaminantes disueltos, de modo que todos los compuestos que intervienen se encuentran en la misma fase.

Uno de los PAOs que a partir de los años 90 se está investigado para el tratamiento de contaminantes en aguas residuales es el proceso foto-Fenton, método que aunque generalmente se aplica de forma discontinua también puede realizarse en tratamiento continuo (Flaherty and Huang 2003). Descubierta por Henry J. Fenton en 1894 (Fenton 1894) no fue hasta 1934 cuando Haber y Weiss (Haber and Weiss 1934) propusieron que el oxidante activo de la reacción era el radical hidroxilo OH^\bullet . Entre 1949 y 1951 Bard, W.G. y colaboradores (Barb, Baxendale et al. 1949) (Barb, Baxendale et al. 1951) (Barb, Baxendale et al. 1951a) propusieron el mecanismo en cadena por radicales libres. Posteriormente, a mediados de los 60 se estudió la aplicación de

la reacción Fenton como proceso oxidante para la destrucción de contaminantes (Baxendale and Wilson 1957) seguido por otros trabajos (Bishop, Stern et al. 1968) (Bulla III and Edgerley Jr 1968) (Koubek 1975) (Walling 1975) (Faust and Hoigné 1990) (Turchi and Ollis 1990) (Lipczynska-Kochany 1992) (Sundstrom, Weir et al. 1992) (Zuo and Holgne 1992) (Faust and Zepp 1993) (Bolton and Cater 1994).

Este proceso consiste en el uso de sales ferrosas y peróxido de hidrógeno a pH ácido con un valor óptimo entre 2.7 - 3 y según la ecuación (1.1):



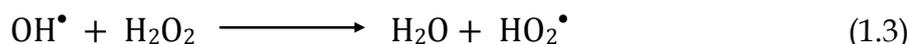
Sin embargo, una consecuencia de la aplicación del proceso Fenton es la producción de fangos de hierro (Vogelpohl and Kim 2004) (Poyatos, Muñoz et al. 2010).

Cuando a esta reacción se le aplica radiación luminosa su velocidad se incrementa y se puede conseguir la mineralización del contaminante (Pignatello 1992) (Ruppert, Bauer et al. 1993) (Pignatello, Liu et al. 1999) (Arslan, Balcioglu et al. 2000a) (Hao, Kim et al. 2000) (Pignatello, Oliveros et al. 2006) (Guimarães, Guedes Maniero et al. 2012). La absorción de energía (UV-A o visible) con longitudes de hasta 580 nm por los hidroxocomplejos de Fe^{3+} produce su reducción a Fe^{2+} y éste genera radicales OH^\bullet adicionales (Bauer and Fallmann 1997) (Safarzadeh-Amiri, Bolton et al. 1996a) (Rodríguez, Fernández et al. 2011) ecuación (1.2):



Los procesos Fenton y foto-Fenton son muy eficientes para la destrucción de materia orgánica (Bautista, Mohedano et al. 2008) (Malato, Fernández-Ibáñez et al. 2009) y la reacción continua incluso con una baja concentración de hierro. Su principal inconveniente es la necesidad de acidificar el efluente a tratar hasta pH ácido (2.7 - 3). Para valores de pH superiores a 4, la degradación disminuye rápidamente al igual que el Fe^{2+} disponible, apareciendo precipitados de oxihidróxidos de hierro. La velocidad de reacción se incrementa con la cantidad de sal de hierro empleada, aunque a partir de una determinada concentración disminuye su eficiencia. Esto puede ser debido al aumento de la turbidez de la disolución, hecho que sumado a la turbidez y/o coloración del efluente dificulta la absorción de luz necesaria para la realización del proceso.

El incremento de peróxido de hidrógeno también aumenta la velocidad de degradación por la mayor producción de radicales hidroxilo. Su cálculo se puede realizar estequiométricamente, pero en la práctica se debe ajustar a los contaminantes a tratar, ya que a partir de una determinada cantidad la velocidad de la reacción puede verse afectada negativamente (Ince 1999) (Sahunin, Kaewboran et al. 2006), porque se produce una recombinación con los radicales hidroxilo:



Mediante la aplicación de este proceso se disminuye la producción de olores desagradables y lodos con respecto a otros procesos y el tratamiento se puede aplicar tanto en modo continuo como discontinuo (Namboodri and Walsh 1996) (Robinson, McMullan et al. 2001). Como se ha indicado, la fotocatalisis solar homogénea mediante foto-Fenton es capaz de mineralizar la materia orgánica a CO_2 , H_2O y compuestos inorgánicos, aunque según la naturaleza del efluente, su carga orgánica y la degradación que se pretenda alcanzar, se deberá ajustar la cantidad y dosificación de peróxido de hidrógeno así como la duración del tratamiento.

Además, en el caso de los efluentes textiles, los auxiliares de tintura (sales sódicas, detergentes, humectantes, dispersantes, secuestrantes, etc.) disminuyen seriamente la eficacia del PAO seleccionado (Arslan-Alaton, Akmehmet Balcioğlu et al. 2002) (Moraes, Quina et al. 2004) (Chong, Jin et al. 2010). También se ha investigado la influencia de la temperatura en los procesos Fenton y foto-Fenton (Sagawe, Lehnard et al. 2001). Su reacción de oxidación es endotérmica y su velocidad aumenta cuando se produce un incremento de temperatura, siendo más significativa en el proceso Fenton (Lee and Yoon 2004). En ensayos Fenton aplicados a un colorante (Yellow lightfast 2KT) el incremento de la temperatura del tratamiento a 45°C multiplicó su velocidad de decoloración por 4 (Solozhenko, Soboleva et al. 1995). En otros trabajos, al aplicar un tratamiento foto-Fenton a efluentes industriales se logró la disminución en COD más rápida a la temperatura de 60°C (Rodríguez, Sarria et al. 2002). Sin embargo, cuando se trabaja a presión atmosférica es recomendable que la reacción se mantenga entre 25 y 45°C , ya que se acelera la descomposición del peróxido de hidrógeno a temperaturas superiores a 50°C (Blanco Jurado 2009) (Manenti, Soares et al. 2015) y se produce la

precipitación de las sales de hierro porque disminuye su constante de producto de solubilidad (Zapata, Oller et al. 2010). Se debe tener en consideración que durante la aplicación del tratamiento solar fotocatalítico la temperatura de la reacción aumenta hasta superar los 40°C (Torrades, García-Montano et al. 2004).

Al tiempo que se han investigado detalladamente las reacciones químicas y fotoquímicas que se producen en los PAO y sus potenciales aplicaciones, se han estudiado, desarrollado y optimizado diferentes tipos de reactores solares para estas aplicaciones fotoquímicas.

1.2.3. Reactores solares para el tratamiento de aguas

Los procesos foto-químicos solares, a diferencia de los procesos térmicos, principalmente aprovechan la luz solar en el rango ultravioleta (UV) o visible entre 400 y 580 nm, pero raramente son útiles las longitudes a partir de 600 nm (Blanco, Fernández-Ibáñez et al. 2007). Los primeros estudios en planta piloto dirigidos a la eliminación de contaminantes en fase acuosa mediante procesos foto-químicos se realizaron en las dos últimas décadas del siglo XX. En estos trabajos iniciales se utilizaron reactores de diversas configuraciones, con los que se alcanzaban distintos grados de concentración solar en el foto-reactor. En estos ensayos se utilizaron los diseños de captadores concentradores utilizados en aplicaciones térmicas. Sin embargo, tras estos trabajos iniciales, se concluyó que los reactores con aplicaciones fotoquímicas deben tener una elevada transmisividad en el UV que garanticen una adecuada distribución de los fotones, y que la temperatura no tiene aparentemente una influencia significativa en el proceso (Malato, Blanco et al. 2002).

Tradicionalmente los foto-reactores solares se han clasificado en tres grandes grupos dependiendo de su grado de concentración solar, el cual está directamente relacionado con la temperatura que el sistema puede alcanzar (Malato, Blanco Galvez et al. 2004).

Estos tres grupos son:

- Reactores de alta concentración o de alta temperatura (hasta 400°C) (PTC).
- Reactores concentradores de temperaturas medias (desde 150 a 400°C) (PTC).
- Reactores no-concentradores o de bajas temperaturas (hasta 150°C) (CPC).

Foto-reactores solares concentradores (PTC)

En los ensayos iniciales de captadores y reactores foto-químicos se utilizaron los mismos diseños de captadores cilindro-parabólicos solares de tipo concentrador para aplicaciones térmicas, sustituyendo los colectores térmicos por unos de vidrio Pyrex[®]. Estos reactores con captadores solares cilindro-parabólicos que pueden concentrar la radiación solar directa entre 5 y 50 veces, según su diseño.

Los captadores solares concentradores están montados sobre una estructura móvil que mediante uno o dos motores controlan que un único captador o varios permanezcan perpendiculares a los rayos solares (Malato, Blanco et al. 2007). De este modo, la radiación solar recibida en el captador es reflejada y concentrada sobre el receptor tubular situado en el centro geométrico de la parábola reflectora.

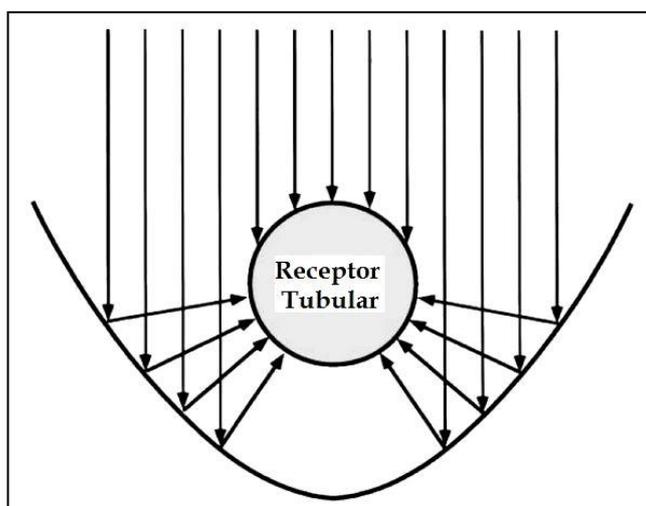


Figura 1.6 Foto-reactor solar concentrador (Alfano, Bahnemann et al. 2000)

Como se aprecia en la Figura 1.6, el foto-reactor tubular recibe la radiación solar global de manera directa y la radiación reflejada por la parábola captadora-reflectora.

Estos reactores han demostrado su efectividad en laboratorio utilizando un simulador solar y en planta piloto para el tratamiento de aguas con distintos contaminantes como etilbenceno, y herbicidas-pesticidas como el tiocarbamato y γ -lindano (Vidal 1998) (Figura 1.7).



Figura 1.7 Foto-reactores solares concentradores (Malato, Blanco et al. 2007)

Las ventajas que ofrecen este tipo de reactores principalmente son: menor tamaño de captador y reactor que los captadores no-concentradores; mayor cantidad de radiación recibida por unidad de volumen y por tanto mayor aprovechamiento del catalizador (fotocatálisis heterogénea), tienen un flujo turbulento, no se produce la evaporación de los compuestos volátiles durante su tratamiento, y las conducciones así como el manejo de las aguas contaminadas a tratar resulta sencillo.

Sus principales desventajas son: solamente se aprovecha la radiación solar directa; el coste de instalación, utilización y mantenimiento es elevado por su continuo seguimiento solar; se produce un sobrecalentamiento del fluido; y las bajas eficiencias ópticas y cuánticas en los procesos de fotocatalisis heterogéneos con dióxido de titanio (Alfano, Bahnemann et al. 2000) (Fernández-García, Zarza et al. 2010).

Foto-reactores solares no-concentradores

Los foto-reactores solares no-concentradores, a diferencia de los anteriores, son equipos estáticos sin sistemas de seguimiento solar y supuestamente más económicos. Se han diseñado y estudiado diferentes tipos y diseños en el tratamiento fotocatalítico de aguas contaminadas. Aunque se consigue un tratamiento efectivo de los contaminantes, resulta difícil comparar y establecer una clasificación generalizada según su eficiencia. Éstos se pueden clasificar en dos grupos:

- Foto-reactores sin captadores-reflectores
- Foto-reactores con captadores-reflectores

Las estructuras e instalaciones de estos reactores son más sencillas que los foto-reactores concentradores y consecuentemente su mantenimiento. También necesitan menor superficie de instalación porque al no ser móviles no producen sombras. Además, en estos reactores no se alcanzan elevadas temperaturas, su eficiencia óptica es muy alta, y utilizan tanto la radiación ultravioleta directa como la difusa (March, Martin et al. 1995). Las desventajas de algunos de estos reactores (reactores abiertos) son la contaminación por polvo y suciedad de las aguas a tratar, la vaporización de posibles compuestos volátiles y la oxigenación de las aguas a tratar cuando su carga contaminante es alta. Su fabricación tiene que realizarse con materiales inertes a los compuestos químicos a tratar; resistentes a la intemperie y a las diversas condiciones climáticas. Sus elementos receptores-reactores han de poseer una efectiva transmisividad en el rango ultravioleta y uniforme distribución de la iluminación sobre el fluido.

En el caso de realizar un tratamiento de fotocatalisis solar heterogéneo, el catalizador puede estar en suspensión o fijado a las superficies del reactor. Los diseños de foto-reactores solares estáticos no-concentradores se han desarrollado buscando una mejor eficiencia del tratamiento fotocatalítico al menor coste (Kowalska and Rau 2010).



Figura 1.8 Foto-reactores de flujo en cascada con catalizador fijado (TFFBR). Izquierda (Bahnmann 2004), **derecha** (Malato, Blanco et al. 2007)

Paralelamente a los diseños citados, se realizaron estudios de foto-reactores con receptores tubulares y captadores-reflectores solares. Éstos comparten las características descritas anteriormente: son foto-reactores estáticos orientados hacia el ecuador que aprovechan la radiación ultravioleta directa y difusa, con excelente eficiencia óptica, estructuras e instalaciones simples y por tanto con un mantenimiento económico y sencillo (Blanco, Fernández-Ibáñez et al. 2007).

Se han realizado estudios de degradación de contaminantes, utilizando de forma paralela reactores solares concentradores como no-concentradores con diferentes diseños de reflectores. Para ello se ha comprobado la eficiencia de estos reactores solares con herbicidas-pesticidas ampliamente utilizados tipo carbamato (Ajona and Vidal 2000), en concreto (Bandala and Estrada 2007) lo han aplicado al estudio del insecticida nematocida carbaril; para la desinfección de agua potable altamente contaminada con *Escherichia coli* (McLoughlin, Kehoe et al. 2004); y con un ácido carboxílico como el ácido oxálico (Bandala, Arancibia-Bulnes et al. 2004).

Los resultados obtenidos demuestran la efectividad de los diversos tipos de reactores solares y recomiendan como mejor opción el uso de reactores no-concentradores con captadores-reflectores ya que la distribución de la radiación solar sobre toda la superficie del reactor se reparte de forma más homogénea.

Foto-reactores solares con captadores cilindro parabólico-compuestos (CPC)

El diseño de captadores-reflectores cilindro parabólico-compuestos (CPC) fue desarrollado en la década de los 70 por Winston, R. y Rabl, A. (Goswami, Kreith et al. 2000). Los captadores-reflectores de tipo CPC se pueden utilizar con distintos diseños o modelos de foto-reactores (Figura 1.9).

Estos resultan efectivos para reactores rectangulares planos (Figura 1.9A.), reactores tipo aleta (Figura 1.9B.), reactores con forma de V invertida (Figura 1.9C.) (McLoughlin, Kehoe et al. 2004) o para reactores tubulares (Figura 1.9D.), siendo estos últimos los más comúnmente utilizados en tratamientos foto-químicos.

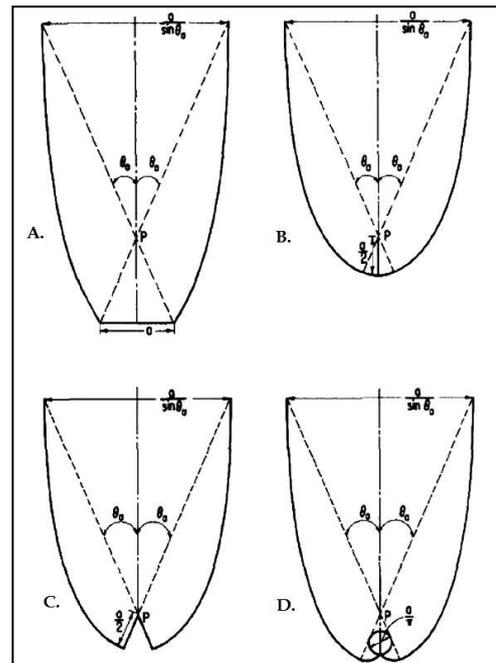


Figura 1.9 Configuraciones de reflectores tipo CPC (Rabl, O'Gallagher et al. 1980)

A los reactores tubulares se acoplan los reflectores formados por dos secciones de parábolas truncadas con sus correspondientes focos localizados en el extremo del reflector opuesto (Figura 1.10).

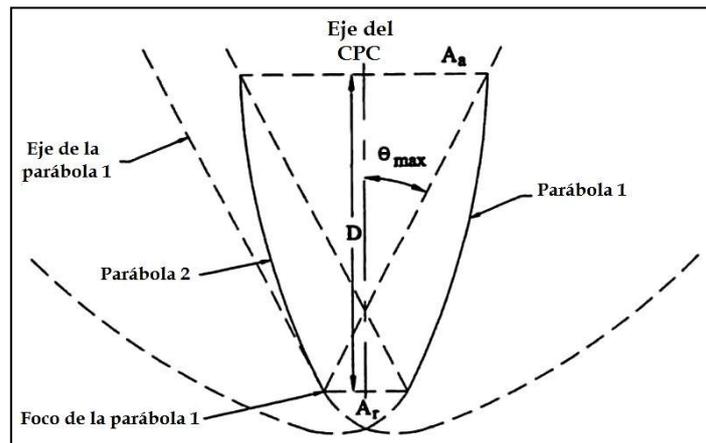


Figura 1.10 Esquema al corte de un captador-reflector de tipo CPC (Goswami, Kreith et al. 2000)

Un parámetro trascendental del diseño del captador-reflector es su ángulo de aceptación $2\theta_A$ (Figura 1.11). Éste es el rango angular del plano de apertura del captador, dentro del cual los rayos solares van a incidir sobre el reactor tubular o se reflejarán sobre él (siempre permaneciendo el equipo estático) (Bandala, Arancibia-Bulnes et al. 2004).

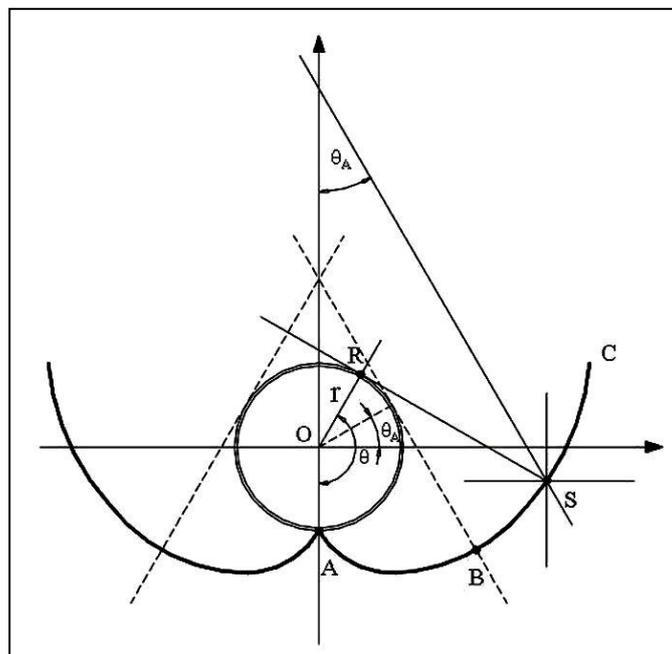


Figura 1.11 Ángulo de aceptación de un captador-reflector tipo CPC (Colina-Márquez, López-Vásquez et al. 2010)

Según la resolución matemática a la curva del reflector, el factor de concentración de un captador-reflector tipo CPC para un reactor tubular lo da la ecuación 1.4:

$$C_{CPC} = \frac{1}{\sin \theta_A} \quad (1.4)$$

Para aplicaciones fotoquímicas los valores del semi-ángulo de aceptación abarcan entre 60 y 90 grados (Figura 1.12), ya que entre estos valores el reactor recibe tanto la radiación directa como la mayoría de la difusa. Además, se consiguen minimizar tanto las posibles irregularidades del reflector como las relacionadas con el alineamiento del reactor tubular, y por tanto optimizar el coste del foto-reactor (Malato, Blanco et al. 2007a).

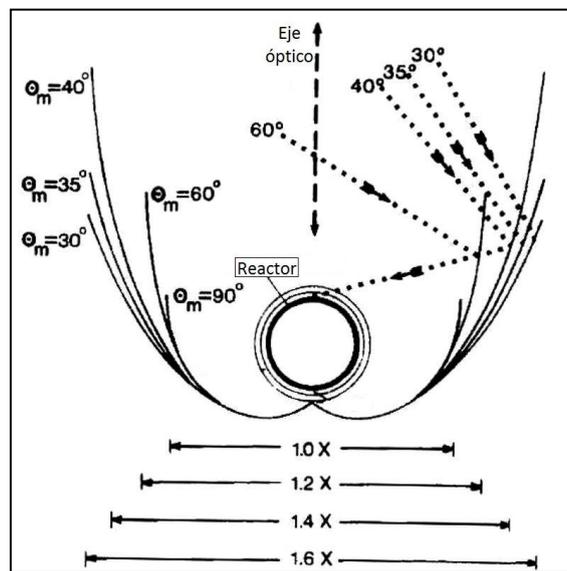


Figura 1.12 Ángulo de aceptación y factor de concentración de un foto-reactor tipo CPC (Mills, Bassett et al. 1986)

En el caso especial en el que el ángulo de aceptación del captador abarca desde $+90^\circ$ a -90° y cada curva del CPC es una involuta ordinaria, se consigue un factor de concentración igual a la unidad ($FC = 1$). Con este diseño sin concentración, cercano a un sol, toda la radiación UV, directa como difusa, que llega al área de apertura del captador es reflejada hacia el reactor. Esta radiación incidente sobre el reactor tubular es equivalente a la de un reactor de placa plana. De este modo se consigue una de las mejores ópticas para los reactores solares diseñados para la eliminación de contaminantes en fase acuosa, ya que presentan las ventajas de

los reactores con captadores solares cilindro-parabólicos (PTCs) y de los reactores sin concentración.

Las principales ventajas de este tipo de reactores son: aprovechan eficientemente tanto de la radiación solar directa como difusa sin necesidad de seguimiento solar (Goswami, Kreith et al. 2000). Destaca su elevada eficiencia óptica y ésta no varía más de un 17% según varía el ángulo de incidencia solar (Bandala, Arancibia-Bulnes et al. 2004); no se produce la vaporización de los posibles compuestos volátiles, ya que las aguas a tratar no alcanzan una elevada temperatura y por tanto no es necesaria su refrigeración; el flujo en el interior del reactor tubular es turbulento, hecho que facilita la homogeneización de las aguas tratadas y evita la sedimentación del catalizador en la fotocatalisis heterogénea; además su conducción y distribución por el reactor es más fácil que en otros reactores no concentradores. Desde el punto de vista económico son estructuras e instalaciones con menor coste por su sencillez y fácil mantenimiento.

Los inconvenientes que presentan estos reactores de tipo cilindro parabólico-compuestos son las consecuentes a su diseño y fabricación. Se deben utilizar materiales inertes a los compuestos químicos presentes en las aguas y los que se produzcan durante su tratamiento, como también que sean estables a las variaciones de los valores de pH. Estos materiales no se deben degradar con la luz solar ni ser corrosibles por los agentes ambientales en cualquier época del año. Su diseño se debe optimizar tanto para las características de las aguas a ser tratadas como para el lugar geográfico de instalación.

El material utilizado en la fabricación del reflector debe ser muy eficaz para la reflexión de la radiación ultravioleta, al tiempo que destaque por su durabilidad y resistencia. Los reflectores de aluminio son la mejor opción porque este material es eficiente en la reflexión del espectro de radiación solar ultravioleta (300-400 nm). Además cumple las tres condiciones ideales para este tipo de instalaciones: alta reflectancia en el espectro UV, resistente a las condiciones ambientales y de coste razonable (Malato, Blanco Galvez et al. 2004). Sin embargo, este

material expuesto a la intemperie se oxidará y degradará con cierta rapidez. Como soluciones se han empleado técnicas sol-gel para su protección o capas de dióxido de sílice (SiO_2) y dióxido de titanio (TiO_2). Con las últimas se han conseguido valores de reflectancia entre 300 y 400 nm del 89.5 %, y un máximo del 95.5 % a 360 nm (Blanco, Malato et al. 1999). Otra solución ha sido la utilización de aluminio anodizado depositando una capa o lámina muy fina (2 – 3 μm) de óxido de aluminio (Al_2O_3) mediante métodos electrolíticos. Con esta técnica se logra aumentar su resistencia a los agentes atmosféricos y a las sustancias químicas, pero cuanto mayor es la capa de protección más disminuye su valor de reflectancia.

Los reactores óptimos para los procesos fotocatalíticos deben poseer una elevada transmisividad en el rango solar UV (entre 300 y 400 nm) y no verse afectados por la degradación de los agentes ambientales como la foto-oxidación (Figura 1.13). El cuarzo es un material que cumple ambas condiciones, pero su elevado precio hace inviable su utilización. El vidrio común tampoco es apropiado porque contiene hierro y su foto-oxidación por los fotones produce que los iones de Fe^{2+} cambien a Fe^{3+} , absorbiendo éstos parte de la luz UV (Blanco, Malato et al. 1999). Por tanto, actualmente solamente los vidrios con bajo contenido en hierro (entre 0.2 y 0.5 mM) se presentan como la opción más sencilla, útil y económica (Malato, Blanco et al. 2007a).

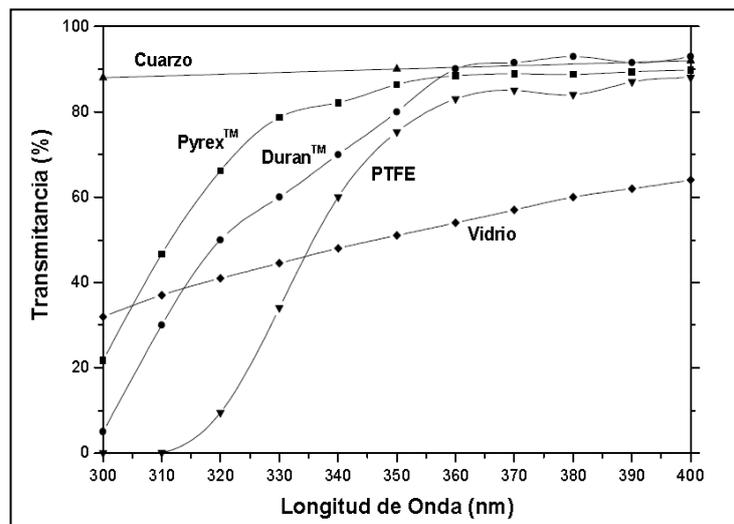


Figura 1.13 Transmitancia del reactor (%) según materiales (Blanco 2002)

Otra posible opción son los materiales plásticos fluoropolímeros y los polímeros acrílicos por su buena transmisividad y difusión de luz UV. Éstos destacan por su resistencia térmica y a los efectos ambientales, además de ser inertes a los agentes químicos. Los inconvenientes de estos compuestos son sus limitaciones físicas cuando se incrementa la presión en instalaciones de gran tamaño, ya que se debe incrementar su espesor y utilizar conexiones apropiadas.

Como ya se ha indicado, normalmente se emplean reactores con una configuración tubular porque mantienen un flujo uniforme y turbulento, parámetro esencial para el cálculo del tiempo de residencia de las soluciones acuosas en el reactor.

Otro factor importante en relación con el diseño del reactor es el diámetro del tubo. Se han realizado diversos estudios de degradación de contaminantes con dióxido de titanio (fotocatálisis heterogénea) con luz solar y las conclusiones alcanzadas indican que el diámetro adecuado del foto-reactor oscila entre 25 y 50 mm (Malato, Blanco Galvez et al. 2004) (Chong, Jin et al. 2010).

En el tratamiento de efluentes coloreados, como es el caso de los textiles, el cálculo del diámetro del reactor es esencial, especialmente para el diseño y escalado de las dimensiones de una planta de tratamiento. Éste dependerá principalmente de la absorbancia media y máxima de los efluentes a tratar.

Los primeros foto-reactores solares de tipo CPC se montaron sobre estructuras modulares de aluminio anodizado con orientación norte-sur (Figura 1.14) (Malato, Richter et al. 1996). Se realizaron estudios para la optimización de este tipo de reactores considerando su emplazamiento fijo o con ajustes diarios; como también se estudiaron los dos tipos de orientación: norte-sur o este-oeste. Los resultados demostraron que la diferencia en eficiencia respecto al emplazamiento con ajuste diario era inferior al 4 % y respecto a los dos tipos de orientación era inferior al 1 % (Ajona and Vidal 2000).

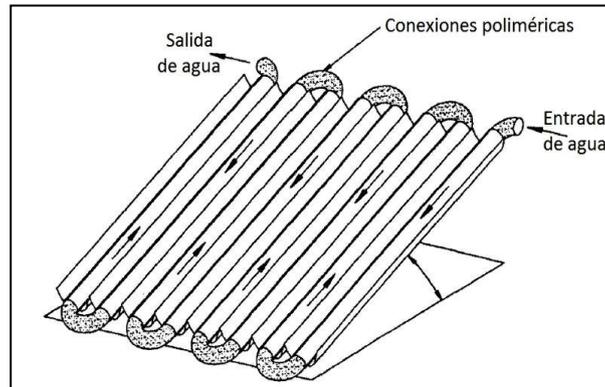


Figura 1.14 Módulo tipo CPC con orientación norte-sur

Estos resultados concretaron que la instalación de estos módulos como foto-reactores tubulares estáticos con orientación este-oeste era la más adecuada tanto por su posibilidad de conexión, su menor coste y su eficiencia solar media anual (Mills, Bassett et al. 1986). Con el propósito de evitar la acumulación de agua en los reflectores, la estructura del reactor se instala con una ligera inclinación (1 %). Para lograr la eficiencia máxima de captación solar anual, el conjunto captador-reactor se fija orientado hacia el sur (en el hemisferio norte) con un cierto grado de inclinación. El ángulo de inclinación del foto-reactor sobre la horizontal (Figura 1.15) equivale a la latitud geográfica del lugar de instalación (Alfano, Bahnemann et al. 2000) (Jadhav, Gudekar et al. 2013). Éste es el adecuado para que cuando el sol esté en azimut sus rayos abarquen completamente el ángulo de aceptación del captador (Rabl, O'Gallagher et al. 1980).

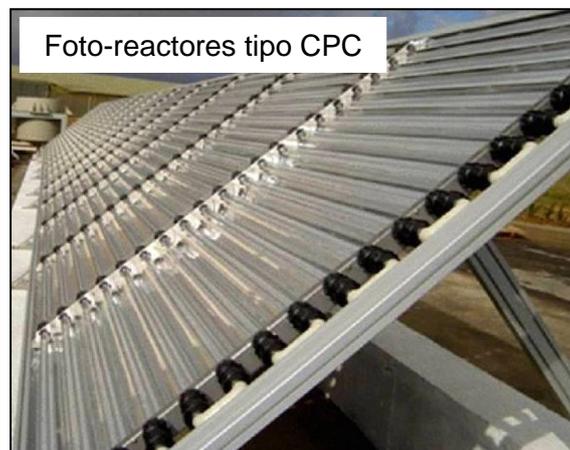


Figura 1.15 Planta solar con foto-reactores tipo CPC (Malato, Blanco et al. 2007)

En estos reactores si se efectúa un tratamiento fotocatalítico solar heterogéneo el catalizador puede estar en suspensión, fijado a las superficies del reactor o sobre otro soporte interior (Figura 1.16) (Fernández, Blanco et al. 2005) (Jiménez, Ignacio Maldonado et al. 2015) (Saggioro, Oliveira et al. 2015).



Figura 1.16 Módulos tipo CPC y catalizador fijado

Han sido realizados ensayos comparando reactores solares concentradores (PTC) y no concentradores (CPC) para el tratamiento de cuatro aguas industriales (Malato, Richter et al. 1996) y 2,4-Diclorofenol (Malato, Blanco et al. 1997). También para el tratamiento de 2,4-Diclorofenol utilizando un foto-reactor CPC y un foto-reactor de Balsa Superficial (Giménez, Curcó et al. 1999). Así como un estudio simultáneo de degradación de ácido oxálico entre cuatro foto-reactores: un reactor tubular, un reactor tipo CPC, un reactor con reflector de acanaladura en V y un reactor concentrador PTC (Bandala, Arancibia-Bulnes et al. 2004).

Las conclusiones obtenidas con estos trabajos demuestran que los foto-reactores no concentradores tienen una mejor eficiencia fotocatalítica para el tratamiento de estos compuestos. Entre éstos, destacan como mejor opción el uso de reactores no-concentradores con captadores cilindro parabólico-compuestos, tanto por la iluminación homogénea del reactor y alta eficiencia, por su aprovechamiento tanto de la radiación solar sin necesidad de seguimiento, así como por los bajos costes de fabricación y mantenimiento. Considerando en su diseño que no se alcancen temperaturas superiores a 45 – 50°C (Zapata, Oller et al. 2010).

En otros estudios se ha calculado la efectividad de los reflectores CPC mediante simulaciones con diferentes ángulos de aceptación, orientación, y considerando la radiación directa y difusa para estimar diferencias entre los meses del año (Mills, Bassett et al. 1986). Se ha registrado y analizado la variación de luz UV entre días claros y con nubes, intentando simular el efecto que pueda producir en el diseño de los foto-reactores (March, Martin et al. 1995). También se ha estudiado mediante simulación la optimización entre dos tipos de reactores (CPC y Balsa Superficial) para un lugar geográfico concreto como Malasia (Jubran, Ismail et al. 2000). Otro trabajo ha desarrollado un modelo matemático que permite simular la reflexión solar directa y difusa del reflector CPC a distintos porcentajes de reflexión (Colina-Márquez, López-Vásquez et al. 2010).

La utilización de los foto-reactores solares tipo CPC para aplicaciones fotocatalíticas de tratamiento de aguas es muy extensa. Se ha demostrado su efectividad para la desinfección de aguas potables contaminadas con microorganismos (Sommer, Marino et al. 1997) (Vidal, Díaz et al. 1999) (Vidal and Diaz 2000) (McLoughlin, Kehoe et al. 2004) (Fernández, Blanco et al. 2005) (Malato, Blanco et al. 2007) (Navntoft, Ubomba-Jaswa et al. 2008) (Gomes, Vilar et al. 2009) (Ubomba-Jaswa, Navntoft et al. 2009) (Ubomba-Jaswa, Fernández-Ibáñez et al. 2010) (Byrne, Fernandez-Ibáñez et al. 2011) (Polo-López 2012); para la degradación de diversos efluentes industriales (Malato, Richter et al. 1996) (Alfano, Bahnemann et al. 2000); en la degradación de contaminantes emergentes (Bernabeu, Vercher et al. 2011); o en plantas desalinizadoras (Blanco, Malato et al. 2009).

Existen varias plantas en funcionamiento que utilizan este tipo de foto-reactores (Ajona and Vidal 2000) (Malato, Blanco et al. 2002) (Malato, Blanco et al. 2002a) (Blanco, Malato et al. 2005) (Malato, Blanco et al. 2007a) (Malato, Maldonado et al. 2015). Estas instalaciones demuestran las posibilidades de esta técnica en el tratamiento de contaminantes recalcitrantes en medio acuoso, así como su potencial evolución e implementación en un futuro cercano a nuevas aplicaciones.

Se han publicado un gran número de investigaciones centradas en la decoloración y mineralización de auxiliares textiles mediante PAOs (Horváth and Huszánk 2003) (Sanz, Lombraña et al. 2003) (Arslan-Alaton and Erdinc 2006b) (Arslan-Alaton and Alaton 2007) (Arslan-Alaton, Cokgor et al. 2007b) (Pagano, Lopez et al. 2008) (Arslan-Alaton, Akin et al. 2010a) (Melihien, Olmez-Hanci et al. 2010) (Arslan-Alaton, Akin et al. 2011) (Olmez-Hanci, Arslan-Alaton et al. 2011) (Sanz Alonso 2011) (Karci, Arslan-Alaton et al. 2013) (Karci, Arslan-Alaton et al. 2014). La utilización de foto-reactores solares ha demostrado su potencial para el tratamiento de estos contaminantes (Teixeira, Guardani et al. 2003) (Amat, Arques et al. 2004). También en el tratamiento de colorantes textiles en disolución mediante fotocatalisis solar homogénea (Chacón, Leal et al. 2006) (Durán, Monteagudo et al. 2008) (Parilti and Akten 2010) (Katsumata, Koike et al. 2010); heterogénea (Konstantinou and Albanis 2004) (Neppolian, Choi et al. 2002) (Bahnemann 2004) (Saggiaro, Oliveira et al. 2015) y comparativas entre procesos (Neamtu, Yediler et al. 2003) (Muruganandham and Swaminathan 2004) (Neamtu, Yediler et al. 2004) (Torrades, García-Montano et al. 2004) (Amat, Arques et al. 2007) (Núñez, García-Hortal et al. 2007).

Igualmente, se han realizado muchos trabajos de investigación centrados en la decoloración y degradación de efluentes textiles utilizando efluentes simulados (Arslan, Akmehmet Balcioğlu et al. 1999a) (Torrades, García-Hortal et al. 2008). Esta opción presenta como ventajas que los estudios se pueden realizar sin tener acceso al efluente industrial y no depende del muestreo in situ. Por otra parte, los efluentes simulados tienen una composición conocida y constante, hecho que ayuda a interpretar y comprender mejor los resultados analíticos conseguidos con el tratamiento. En el estudio del tratamiento de efluentes textiles utilizando aguas reales destacan las diferencias en su caracterización consecuencia de la gran diversidad de factores mencionados. Sin embargo, la efectividad de estos tratamientos se debe investigar y evaluar aplicada a efluentes industriales reales porque la presencia de otros compuestos puede tener importantes efectos en el tratamiento y también en su posible reutilización futura. Es por ello que aun asumiendo las dificultades que esto conlleva, la utilización de efluentes textiles industriales es cada vez más frecuente en estas investigaciones. Evidentemente, este es el mejor método para demostrar la posibilidad de aplicación y viabilidad del o los tratamientos que se quieran implementar (Correia, Stephenson et al. 1994) (Kabdasli, Gurel et al. 2000) (Orhon, Babuna et al. 2001) (Pérez, Torrades et al. 2002) (Azbar, Yonar et al. 2004) (Yusuff and

Sonibare 2004) (Eremektar, Selcuk et al. 2007) (Sharma, Sharma et al. 2007) (Tüfekci, Sivri et al. 2007) (Vilar, Pinho et al. 2011) (Blanco, Torrades et al. 2012) (Guimarães, Guedes Maniero et al. 2012) (Paul, Chavan et al. 2012) (Sanz, Monllor et al. 2013) (Sharma, Chatterjee et al. 2013) (Tripathi, Singh et al. 2013) (Blanco, Torrades et al. 2014) (Gupta, Sharma et al. 2014) (Manenti, Soares et al. 2015).

Ejemplos que demuestran el interés por la reutilización de efluentes textiles o la aplicación de los PAO para su tratamiento, tanto por parte de investigadores como por las empresas, son los trabajos finales de grado (Agüir 2005) (Andrés 2007) (Moor 2010) y de máster (Kumar 2004) (Masupha 2008) (Yadav 2008) (Blanco Jurado 2009) (Ananthashankar 2012).

1.3. Reutilización de baños y efluentes

La reutilización de los recursos y en especial el agua ha preocupado a todos los sectores del proceso productivo textil, desde los fabricantes de colorantes y de maquinaria hasta las empresas y las instituciones reguladoras de vertidos. Se han realizado una gran diversidad de estudios con la intención de concienciar a los agentes implicados de la importancia y beneficios de implantar estas técnicas en las empresas textiles de ennoblecimiento (EPA 1980) (EPA 1998) (Van de Worp 2002) (EPA 2004) (Van Bruggen, Boussu et al. 2005).

Si reutilizar baños o efluentes normalmente se ha tenido en consideración en momentos o épocas concretas de sequía o insuficiencia, en las últimas décadas la modificación de los costes productivos ha acrecentado su importancia como parte de los procesos de ennoblecimiento. El aumento del precio del agua de red, el precio del canon de vertido, las exigencias de calidad del agua de proceso, la necesidad de cumplir con los límites legales y la preocupación por el medio ambiente han inducido a las empresas a implantar técnicas o sistemas para reutilizar parte de sus aguas (Levine and Asano 2000) (Anderson 2003) (Bixio, Thoeve et al. 2006) (Bixio, Thoeve et al. 2008) (Ortiz, Ibanez et al. 2010).

Cuando se establece un proyecto de reutilización, uno de los temas principales es la necesidad de definir o elegir los efluentes que se pretende reaprovechar o realizar uno o una serie de tratamientos para conseguir un agua de calidad final aceptable. Es decir, si la actuación se realizará segregando determinados efluentes (Došruef, Germirli-Babuna et al. 2003) o sobre el efluente final homogeneizado (Schoeberl, Brik et al. 2004) (Germirli 2011) (Srebrenkoska, Zhezhova et al. 2014). Ambas opciones son aceptables (Rearick, Farias et al. 1997) (Cooper 2003), con la segregación de efluentes se puede optar a la reutilización de éstos sin coloración o seleccionar aquellos con un coste de tratamiento bajo o mínimo. La elección entre las distintas opciones dependerá de las características de los efluentes, sus posibilidades de reutilización y de la inversión económica.

Otro aspecto que se debe considerar es el proceso o procesos textiles en los que se quiere reutilizar el efluente tratado. No tendrá las mismas exigencias de calidad un proceso de enjuague posterior a una tintura intensa que para realizar cualquier tipo de operación textil como si se tratase de agua de primer uso. Aunque se han publicado varios trabajos que recomiendan unos valores máximos de caracterización para su reutilización en distintos tipos de operaciones textiles (Goodman and Porter 1980) (Skelly 2000) (Easton 2003) (Vajnhandl and Valh 2014), aún no se han definido exactamente los requerimientos o parámetros adecuados para la efectiva reutilización de los efluentes y no se han encontrado ejemplos con aplicaciones a escala industrial.

La industria textil y especialmente el sector del ramo del agua, ha demostrado un decidido interés y preocupación constante por los múltiples proyectos e investigaciones que se han realizado en las últimas décadas (Crespi 1989) aplicando diferentes técnicas y tratamientos (Vandevivere, Bianchi et al. 1998) (Crespi, Valdeperas et al. 2001) (Vogelpohl 2002) (Ergas, Therriault et al. 2006) (Rosi, Casarci et al. 2007) (Sackretz, Bochmann et al. 2007) (Gozálvez-Zafrilla, Sanz-Escribano et al. 2008) (Pey, Amat et al. 2008) (Riera-Torres, Gutierrez-Bouzan et al. 2011). Sin embargo, la reutilización de los efluentes textiles todavía no se aplica como técnica habitual en estas empresas (Vajnhandl and Valh 2014).

Otras investigaciones que han aplicado procesos avanzados de oxidación (PAO) han demostrado sus posibilidades en el tratamiento de efluentes textiles (Ince and Tezcanli 1999). En el proyecto FOTOTEX LIFE-Medio Ambiente 03 ENV/E/000102 (FOTOTEX 2003-2005), mencionado en este estudio participaron la Universitat Politècnica de València, el instituto tecnológico textil AITEX y otras empresas e instituciones. Durante un periodo ininterrumpido de ocho meses se realizaron ensayos de caracterización de efluentes textiles industriales en una empresa de ennoblecimiento de la provincia de Alicante. Las muestras se recogieron durante los meses de octubre de 2004 a mayo de 2005 de una balsa de homogenización con todos los efluentes y antes de ser sometidos a ningún tratamiento.

Los valores medios registrados para los parámetros pH, COD, DQO, DBO₅, y conductividad se muestran en la Tabla 1.6 junto a los límites legales de vertido. El trabajo de investigación se centró en la aplicación de un tratamiento fotocatalítico en planta piloto utilizando lámparas UV a estos efluentes homogeneizados.

Tabla 1.6 Valores medios de los efluentes del proyecto FOTOTEX y límites de vertido

	Valores medios	Límites legales de vertido
pH	7.72	5.5 - 9
COD (mgC/L)	219	---
DQO (mgO ₂ /L)	749	1000
DBO ₅ (mgO ₂ /L)	244	500
Conductividad (μS/cm)	8945	3000

Los resultados conseguidos demostraron la efectividad de las técnicas de coagulación-floculación seguidas de la fotocatalisis homogénea utilizando como fuente de irradiación lámparas UV. La aplicación de estos procesos en tratamiento continuo en planta piloto demostró la efectividad de los PAO para el tratamiento de efluentes textiles industriales homogeneizados.

También se han efectuado varias investigaciones centradas en la reutilización de los baños residuales de diferentes procesos de tintura para establecer sus posibilidades de reutilización (Bergenthal 1984) (Valldeperas, Crespi et al. 1984) (Bergenthal, Eapen et al. 1985) (Wang and Bide 1998) (Agudelo, Lis et al. 2006). Los resultados conseguidos han demostrado que es posible la reutilización de estos baños de tinturas en un número determinado de ocasiones para tinturas con el mismo proceso de coloración y con las mismas materias. Esta técnica presenta un significativo ahorro en consumo de agua, colorantes y auxiliares textiles y se puede aplicar cuando se realizan procesos de tintura en continuo o por lotes con la misma materia y proceso.

Aunque recientes estudios con fundamentos económicos y medioambientales demuestran que la tecnología actual disponible se puede aplicar para la reutilización de los efluentes industriales (Schönberger 2003) (Molinos-Senante, Hernández-Sancho et al. 2010) (Hernandez-Sancho, Molinos-Senante et al. 2011) (Köck-Schulmeyer, Ginebreda et al. 2011) (Molinos-Senante, Hernández-Sancho et al. 2011) (Molinos-Senante, Hernandez-Sancho et al. 2013), es necesaria una concienciación sobre la importancia y valoración de los recursos naturales, especialmente el agua.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos

El objetivo principal de este trabajo de investigación se focaliza en la decoloración y mineralización de los efluentes industriales textiles que se producen actualmente en las empresas de ennoblecimiento.

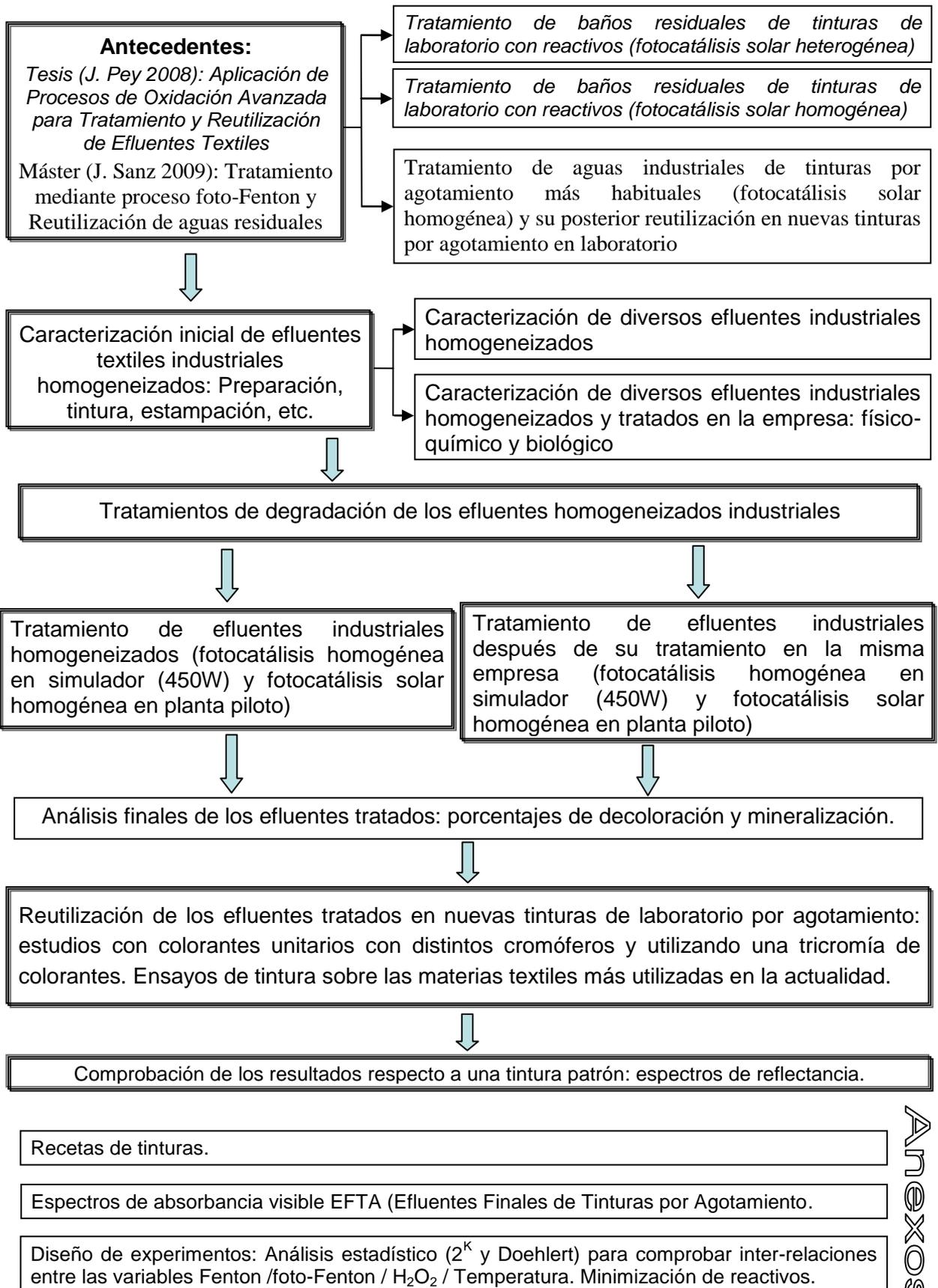
La finalidad del proyecto ha sido demostrar las posibilidades de aplicación de la fotocatalisis solar homogénea tanto a los efluentes procedentes de los procesos de tintura, como a los efluentes homogeneizados y a los ya tratados mediante procesos físico-químicos y biológicos en las estaciones depuradoras instaladas en estas empresas. El propósito del trabajo ha sido doble: reducir el potencial impacto medioambiental de estos efluentes industriales y precisar sus posibilidades de reutilización en los procesos textiles de las mismas empresas.

Para demostrar la efectividad de la fotocatalisis solar homogénea en el tratamiento de efluentes textiles de ennoblecimiento se deben lograr unos objetivos parciales:

- 1- Caracterizar y comprobar la variabilidad de los efluentes de este sector textil. La principal cualidad de los efluentes en estas industrias es su gran diversidad tanto cualitativa como cuantitativa. Además, según diversos factores se producen efluentes con una caracterización física y química diversa.
- 2- Demostrar la efectividad de la fotocatalisis solar homogénea y la viabilidad del proceso para el tratamiento de estos efluentes a escala de planta piloto. Comprobar la influencia de la absorbancia y de la carga orgánica iniciales en los resultados obtenidos.

- 3- Optimización del proceso solar foto-Fenton en el tratamiento de los efluentes de ennoblecimiento. Por una parte comprobar la influencia de las diferentes variables en la efectividad del proceso de degradación, con el fin de alcanzar los valores mínimos en la caracterización final de los efluentes tratados. Por otra parte, minimizar el empleo de reactivos hasta poder alcanzar una decoloración y mineralización de los efluentes adecuada para su reutilización en los procesos productivos textiles de la misma empresa.
- 4- Comprobar la reutilización de los efluentes tratados para la realización de nuevas tinturas. Para ello se comprobarán sus posibilidades de reutilización tanto en los mismos procesos de tintura y colorantes de los que provienen, como en otras tinturas con diferentes materias textiles utilizadas en la actualidad y con diferentes familias de colorantes.
- 5- Demostrar que las tinturas realizadas empleando las aguas de los efluentes tratados cumplen las normas de análisis de diferencias de color, según se realiza en las industrias del sector y coinciden con el patrón de la tintura en la que se utiliza agua desionizada.
- 6- Demostrar que la disminución de la absorbancia, sin necesidad de conseguir la completa mineralización, es un parámetro esencial para la reutilización de estos efluentes en nuevos procesos textiles.

3. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN



4. REACTIVOS, MATERIALES Y EQUIPOS

4.1. Reactivos y Materiales

En este capítulo cuarto se exponen los reactivos químicos, los materiales textiles, los colorantes textiles y otros materiales utilizados. A continuación se describen los equipos analíticos, y los métodos y equipos para el tratamiento fotoquímico de los efluentes textiles. Finalmente se especifican los equipos de tintura textil de laboratorio y para la determinación de la solidez del color.

Reactivos químicos

Los reactivos químicos utilizados en este trabajo de investigación tienen un grado de pureza analítica. En la siguiente Tabla 4.1 se muestra su fórmula química, grado de pureza, procedencia y su utilización en los distintos procesos y métodos analíticos utilizados:

Tabla 4.1 Reactivos utilizados

PRODUCTO	FÓRMULA QUÍMICA	RIQUEZA	PROCEDENCIA	UTILIZACIÓN
ÁCIDO ACÉTICO PA	CH ₃ COOH	80.0%	PANREAC	Tintura y control pH
ÁCIDO FÓRMICO PA	HCOOH	85.0%	PANREAC	Tintura y control pH
ÁCIDO SULFÚRICO PA	H ₂ SO ₄	96.0%	PANREAC	Tintura y control pH
HIDRÓXIDO SÓDICO PA	NaOH	99.0%	PANREAC	Tintura y control pH
DISOLUCIÓN ESTÁNDAR de pH	pH 4	ESTÁNDAR	CRISON	pH
DISOLUCIÓN ESTÁNDAR de pH	pH 7	ESTÁNDAR	CRISON	pH

DISOLUCIÓN ESTÁNDAR de pH	pH 9	ESTÁNDAR	CRISON	pH
CLORURO POTÁSICO	KIC	0.0010 M (147 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C)	CRISON	Conductividad
CLORURO POTÁSICO	KIC	0.010 M (1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C)	CRISON	Conductividad
CLORURO POTÁSICO	KIC	0.100 M (12.88 mS/cm a 25°C)	CRISON	Conductividad
SULFATO FERROSO	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	99.5%	PANREAC	Fenton Foto-Fenton
DIÓXIDO DE TITANIO	TiO_2 (CAS 13463/67/7)	99.0%	DEGUSSA	Fotocatalisis Heterogénea
PERÓXIDO DE HIDRÓGENO	H_2O_2	30% (p/v)	PANREAC	Fenton Foto-Fenton
O-FENANTROLINA	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99.0%	PROLABO	Cuantificación de hierro
DISOLUCIÓN TAMPÓN ACETATO/ACÉTICO	$\text{CH}_3\text{COO}^- / \text{CH}_3\text{COOH}$	DISOLUCIÓN	PANREAC	Cuantificación de hierro
ÁCIDO ASCÓRBICO	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	99.0%	PANREAC	Cuantificación de hierro
OXISULFATO DE TITANIO	TiOSO_4	GRADO ANALÍTICO	FLUKA	Cuantificación de peróxido de hidrógeno
N-ALILTIOUREA	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$	98.0%	MERCK	DBO_5
DISOLUCIÓN TAMPÓN FOSFATOS	$\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$	DISOLUCIÓN	PANREAC	DBO_5
CLORURO FÉRRICO	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99.0%	PROLABO	DBO_5
CLORURO CÁLCICO	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99.0%	PROLABO	DBO_5
SULFATO MAGNÉSICO	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	99.0%	PROLABO	DBO_5

Kit para DQO: DICROMATO POTÁSICO ÁCIDO SULFÚRICO SULFATO DE PLATA SULFATO MERCÚRICO	$K_2Cr_2O_7$ H_2SO_4 Ag_2SO_4 $HgSO_4$	Rango de medida: 10 – 150 25 – 1500 mgO ₂ /L	MERCK	DQO
CLORURO SÓDICO	NaCl	99.0%	COMERCIAL	Tintura
SULFATO SÓDICO ANHIDRO	Na ₂ SO ₄	99.5%	COMERCIAL	Tintura
CARBONATO SÓDICO	Na ₂ CO ₃	99.8%	PROLABO	Tintura
SULFATO AMÓNICO	(NH ₄) ₂ SO ₄	98.0%	PANREAC	Tintura

Textiles

Flocas

Para las tinturas de flocas en laboratorio se utilizaron las dos materias textiles de origen químico de uso más común. Éstas se emplearon según son suministradas por la empresa productora.



Figura 4.1 Flocas acrílicas

- Flocas acrílicas *Courtelle*[®] de grosor 5.4 dtex. y corte 102 mm. Fibra química derivada de polímero sintético polivinílico (PAN).



Figura 4.2 Flocas poliéster

- Cinta proveniente de gill poliéster *Trevira*[®] de grosor 3.3 dtex. y corte 76 mm. Fibra química derivada de polímero sintético poliéster (PES).

Tejidos

Se realizaron tinturas en laboratorio de tejidos elaborados con materias textiles de origen natural y sintético, la mayoría fabricados con una única materia y alguno con mezcla. Para comprobar su efectividad y reproducción, estas tinturas se ensayaron con tejidos de diferentes ligamentos y gramajes, y con distintas preparaciones previas.



Figura 4.3 Tejido algodón

- Tejido de algodón 100% que previamente ha sido blanqueado químicamente. Fabricado en telar jacquard mediante ligamentos de raso de 5x5, con 215 g/m² de gramaje y utilizando 35 hilos/cm en urdimbre y 22 pasadas/cm en trama.



Figura 4.4 Tejido poliamida

- Tejido calado de poliamida 100% fabricado en telar raschel. Su gramaje es de 57 g/m² y consta de 9 columnas/cm y 19 pasadas/cm.



Figura 4.5 Tejido poliéster

- Tejido de poliéster 100% fabricado en telar jacquard mediante ligamentos de raso de 5x5, gramaje de 167 g/m² y usando 60 hilos/cm en urdimbre y 20 pasadas/cm en trama.



Figura 4.6 Tejido algodón / lino

- Tejido de algodón/lino (mezcla 50/50) que previamente se ha blanqueado químicamente. Ha sido fabricado en telar jacquard mediante ligamentos de raso de 5x5, con gramaje de 248 g/m², utilizando 35 hilos/cm en urdimbre y 22 pasadas/cm en trama.



Figura 4.7 Tejido multifibra DW

- Tejido testigo multifibra tipo DW confeccionado por SDC Enterprises Limited, Reino Unido (UK). Su fabricación es específica según Norma ISO 105-F10 (Especificación de los tejidos testigo: Multifibra). Éste tejido se utiliza como adyacente en los ensayos de solidez en húmedo a temperaturas de 40 °C y 50 °C y, en ciertos casos a 60 °C (norma ISO 105-C06:2010).

Destaca como su principal característica la estabilidad dimensional, por lo que no se produce el deslizamiento o separación de la urdimbre, ni su deshilachado durante los ensayos.

El tejido DW está formado por bandas de las siguientes fibras: acetato secundario de celulosa, algodón blanqueado no mercerizado, poliamida, poliéster, acrílica y lana (Figura 4.8). Tras los ensayos de lavado se comprueba si se ha producido un sangrado de la muestra tintada sobre las fibras de la muestra del tejido multifibra.

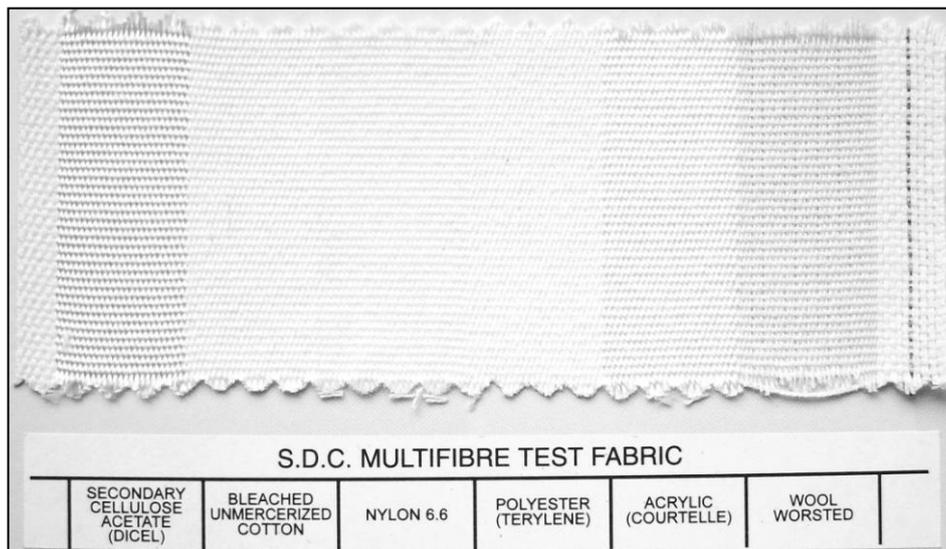
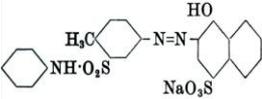
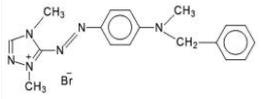
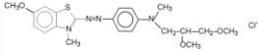
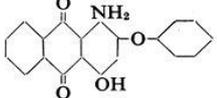
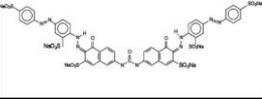


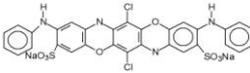
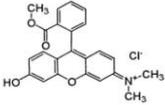
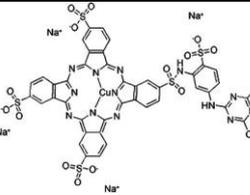
Figura 4.8 Tejido multifibra DW: fibras que contiene

Colorantes

En las tinturas realizadas en laboratorio de flocas y tejidos se utilizaron los colorantes especificados en la siguiente Tabla 4.2, todos en formato comercial suministrado por la empresa productora.

Tabla 4.2 Colorantes utilizados

COLORANTE	COLOR INDEX	NOMBRE COMERCIAL	CROMÓFERO	PROCEDENCIA	ESTRUCTURA QUÍMICA
ACID ORANGE 19	14690	ESCARLATA NYLOSAN 4G	AZO	CLARIANT	
ACID GREEN 108	CAS 71872-22-5	VERDE ACIDOL M-FGL	AZO-METINA 1:2 Cr COMPLEX	BASF	CONFIDENCIAL
BASIC RED 46	110825	ROJO MAXILON GRL	AZO	CIBA	
BASIC BLUE 41	11105 11154	AZUL ASTRAZON FGGL 300%	AZO	DYSTAR	
DISPERSE RED 60	60756	ROJO Bte. FORON E-2BL 200%	ANTRAQUINONA	CLARIANT	
-	-	AZUL FORON RD-GLF	-	CLARIANT	CONFIDENCIAL
DISPERSE DARK BLUE 35	-	AZUL OSC. SERILENE GN 150%	ANTRAQUINONA	YORKSHIRE	CONFIDENCIAL
DIRECT YELLOW 44	29000	AMARILLO SOLOFENIL 5GL	AZO	CLARIANT	
DIRECT YELLOW 98	CAS 12222-58-1	AMARILLO SOLAR 3GL 160%	AZO	CLARIANT	CONFIDENCIAL
DIRECT RED 80	35780	ROJO Bte. SOLAR BA	AZO	CLARIANT	

DIRECT BLUE 106	51300	AZUL SOLAR BL	OXACINA	CLARIANT	
DIRECT BLUE 77	CAS 89998- 31-2	AZUL SOLAR 2GLN	ANTRAQUINONA	CLARIANT	
REACTIVE BLUE 15	74459	AZUL TURQUESA CIBACRON GF	FTALOCIANINA	CIBA	
-	-	AZUL M ^o . DRIMAREN HF-B	-	CLARIANT	CONFIDENCIAL

Filtros

El filtrado de los efluentes y aguas residuales textiles se realizó con los siguientes tipos de papel filtro:

- Papel filtro circular fabricado con fibras y linters de algodón de elevada pureza para análisis cuantitativo. Estos filtros son adecuados para la filtración con embudos Büchner y recogida en un kitasato, mediante la acción de la gravedad o utilizando una bomba de vacío. Filtros ALBET (Alemania)



Figura 4.9 Filtro circular

de 90 mm de diámetro para uso general, calidad 400 y acabado liso, para filtración rápida, con tamaño de poro de 35 μm y velocidad de filtración de 35 s/100ml, gramaje de 80 gr/m² (según norma ISO 536:1995) y espesor 0.18 mm (ISO 534:1988).

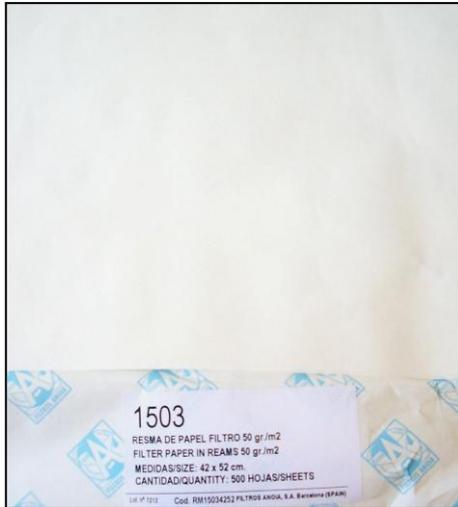


Figura 4.10 Papel filtro en resmas

- Papel filtro ANOIA, Barcelona (España) en acabado liso fabricado con fibras y linters de algodón. Presentado en resmas de 42 x 52 cm para uso general, para filtración rápida, con gramaje de 50 gr/m², espesor 0.115 mm y resistencia en húmedo 0.260/0.190 kN/m (longitudinal/transversal).

En el filtrado de las muestras para caracterizar y analizar se utilizaron filtros de jeringa con la finalidad de evitar obturaciones en los equipos analíticos.

- Filtros de jeringa OlimPeak, Maienfeld (Suiza) de 25 mm de diámetro para muestras acuosas y/u orgánicas. Carcasa y membrana de naturaleza hidrofílica fabricadas en polipropileno (PP) de elevada pureza para garantizar que no se produzcan picos extraños en los resultados. Su tamaño de poro es de 0.45 μm, espesor entre 0.170/0.200 mm, área de filtración 2.98 cm², temperatura máxima de uso 50°C y compatibilidad química de 1 - 14 pH.

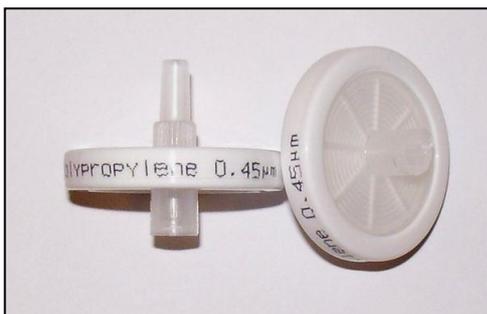


Figura 4.11 Filtros de jeringa

Agua desionizada ultrapura

El agua ultrapura utilizada para los distintos procesos, determinaciones analíticas, disoluciones, preparación de colorantes, tinturas y lavados es de grado Milli Q. Su carbono orgánico total (COT) es inferior a 30 $\mu\text{g/L}$ y su resistividad está entre 10 y 15.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ medida a 25°C. Se ha obtenido con los equipos MILLIPORE ELIX3 3510 (EEUU).



Figura 4.12 Millipore Elix3 3510

Fotocatalizador (TiO_2)



El dióxido de titanio que se empleó como catalizador en la fotocatalisis heterogénea fue el Aeroxide[®] TiO_2 P-25 de Degussa. Su porcentaje de humedad es inferior al 1.5%, su densidad aparente es de 130 g/L, su área superficial específica (BET) de 50 \pm 15 m^2/g y un diámetro de partícula de 21 nm.

Figura 4.13 Dióxido de titanio

Test de peróxidos

Para una detección rápida de peróxido de hidrógeno en las aguas residuales textiles durante su tratamiento se utilizaron los kits de test de peróxidos Merck®. El test se realiza con una tira de un solo uso que mediante una comparación colorimétrica visual se comprueba la cantidad aproximada de peróxido de hidrógeno presente en la muestra. Se utilizaron los rangos de trabajo entre 0.5 - 25 mg/L y 1 - 1000 mg/L de H₂O₂.

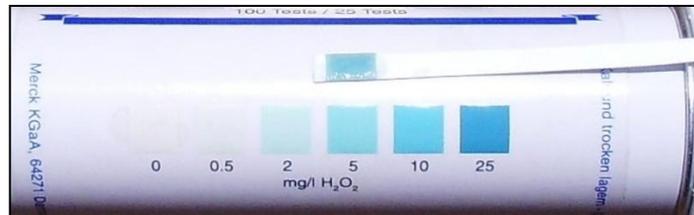


Figura 4.14 Kits de test de peróxidos

Gases

En el proceso de combustión para la determinación del carbono orgánico disuelto (COD) se ha utilizado oxígeno. Este gas, suministrado por la empresa Praxair, presenta una pureza del 99% y las concentraciones de hidrocarburos, CO y CO₂ son a nivel de trazas.

4.2. Equipos de análisis

Los equipos de análisis utilizados durante la realización de esta tesis se hallan en las instalaciones del Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, ubicado en la Universitat Politècnica de València, Campus de Alcoy. Los ensayos se realizaron en los laboratorios docentes de química instrumental y de química textil, y en los laboratorios de investigación del Grupo de Procesos de Oxidación Avanzada (<http://aop.epsa.upv.es/index.php>) -AOP- y del Grupo de Investigación Gestión Integral en la Industria Textil - GIITEX- (<http://giitex.epsa.upv.es/index.php>), pertenecientes ambos al citado departamento.

4.2.1. Espectrofotómetro de barrido UV-Visible

La determinación de la absorbancia (UA) de los efluentes textiles se realizó mediante un espectrofotómetro de barrido modelo HELIOS GAMMA de THERMO SCIENTIFIC, Cambridge (Reino Unido).

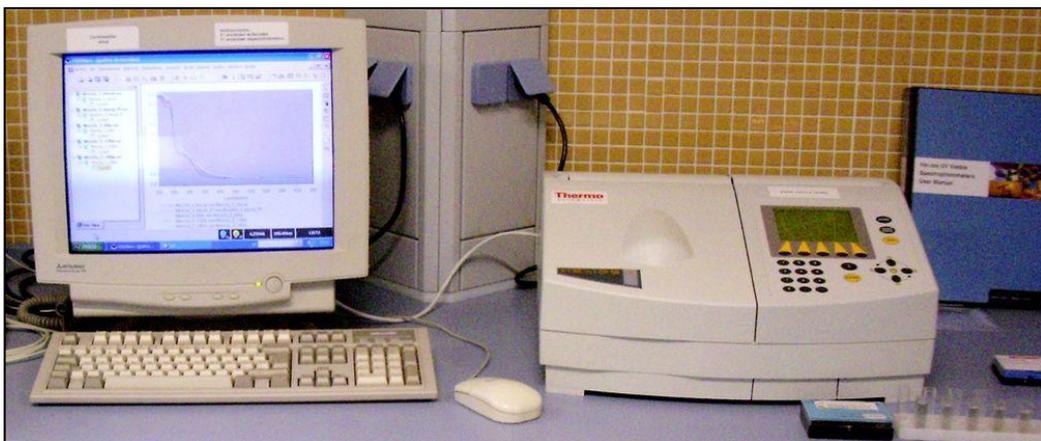


Figura 4.15 Espectrofotómetro UV-Visible de barrido

Este equipo de haz simple mide en un rango de longitudes de onda entre 190 y 1000 nanómetros (nm), con una resolución de anchura de banda de 10 nm y con registros cada 0.5 nm. Utiliza una lámpara de deuterio para el rango ultravioleta (UV) y otra de wolframio para el rango visible.

4.2.2. Espectrofotómetro de espectro visible

La determinación de la absorbancia (UA) en longitudes de onda comprendidas



en el espectro visible (400 a 700 nm) en ciertas técnicas analíticas se realizó con un espectrofotómetro de haz simple modelo CE-1010 de CECIL Instruments, Cambridge (Reino Unido).

Figura 4.16 Espectrofotómetro de espectro visible

El equipo tiene un rango de longitudes de onda entre 325 y 1100 nanómetros con registros de 1 nm y una precisión de 0.1 nm. Utiliza lámparas de deuterio F-500 mA y de tungsteno TSA, con un sistema óptico Littrow con monocromador holográfico de 1200 líneas/mm.

Cubetas rectangulares

En ambos equipos se utilizaron cubetas rectangulares de cuarzo modelo 100-QS de HELLMMA, Mülheim (Alemania) con un paso de luz de 10 mm.

4.2.3. Espectrofotómetro de reflectancia

Para determinar los espectros de reflectancia de los textiles tintados y poder realizar comparaciones con los de las muestras patrón, se utilizó el espectrofotómetro de MINOLTA modelo CM-3600d, Osaka (Japón).

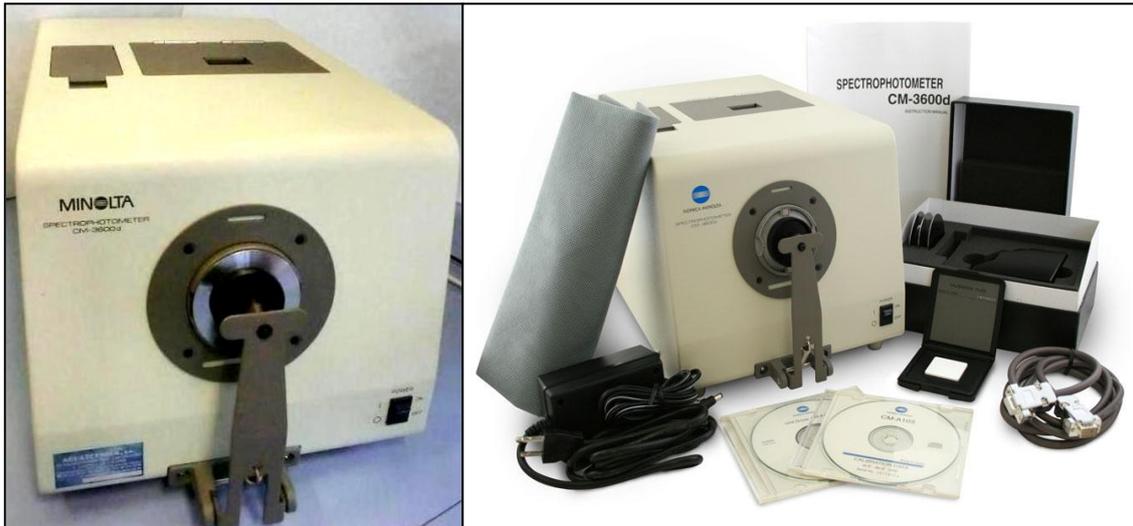


Figura 4.17 Espectrofotómetro de reflectancia

El equipo utiliza 4 lámparas de xenón y registra el espectro de reflectancia de los materiales mediante un barrido en un rango de longitud de onda entre 360 y 740 nm, y con un ancho de banda de 10 nm. Éste utiliza un sensor de doble canal y una tecnología de doble haz con un sistema óptico D/8 (iluminación difusa, 8° de visión) mediante sensores de tipo 'array' con detectores de silicio de 40 elementos duales y un sistema de separación espectral por red de difracción. El rango de reflectancia establecido en porcentaje es de 0 al 200 % con una resolución de 0.01 %. El lapso de medida es de 5 segundos con un intervalo mínimo entre registros de 4 segundos. Se puede utilizar con muestras de diversos tamaños ya que dispone de soportes con tres diámetros de medida: 4, 8 y 25.4 mm. También está equipado con las funciones de medida simultánea de SCI (componente especular incluida) y SCE (componente especular excluida). La medida de reflectancia se realiza según los estándares CIE n° 15, ISO 7724/1, ASTM E-1164, DIN 5033 Teil 7, y JIS Z8722.

4.2.4. Tensiómetro digital (Tensión superficial)

Los valores de tensión superficial de los efluentes textiles industriales antes y después de su tratamiento se obtuvieron con un tensiómetro KRÜSS modelo K9, Hamburgo (Alemania). El aparato tiene un rango de medida entre 1 y 999 mN/m con una resolución de 0.1 mN/m.



El valor que registra el equipo se basa en el método del levantamiento del anillo o tensiómetro de Du Noüy, acción que se realiza de manera manual con la opción de elegir entre dos velocidades. El fino anillo de platino que utiliza el equipo es de 19.54 mm de diámetro.

Los valores de tensión superficial de los efluentes textiles se comparan tras su caracterización inicial y después de su tratamiento, teniendo como valor de referencia el valor de tensión superficial del agua desionizada 72.8 mN/m (a 20 °C)

Figura 4.18 Tensiómetro KRÜSS

4.2.5. Analizador de Carbono Orgánico Total (COT) y Nitrógeno Total (NT)

El control de la mineralización de la carga orgánica de los efluentes se realizó en un equipo Shimadzu modelo TOC-VCSH, Kioto (Japón). Este analizador de carbono orgánico permite cuantificar la materia orgánica total presente en una

muestra sólida o líquida. En los ensayos realizados durante la investigación de esta tesis doctoral se midieron siempre muestras líquidas, por tanto los valores registrados (mgC/L) corresponden al carbono orgánico disuelto (COD) de las muestras.

El analizador dispone de un sistema de auto-muestreo e inyección automático para 93 muestras y una trampa para halógenos (scrubber). Tiene instalado un horno con catalizador de platino sobre un soporte de alúmina (680 - 720°C) que puede alcanzar altas temperaturas (hasta 950°C). Utiliza un deshumidificador y un detector de infrarrojo no dispersivo (NDIR) para detectar y cuantificar el CT. Cuenta con un recipiente con ácido fosfórico (H_3PO_4) para acidificar la muestra y cuantificar el carbono inorgánico (CIT). El dispositivo también analiza la cantidad de nitrógeno total (mgNT/L) por quimioluminiscencia.



Figura 4.19 Analizador de Carbono Orgánico Total (COT)

El equipo además del envase para el H_3PO_4 mencionado, tiene dos con agua desionizada ultrapura (uno para realizar diluciones y otro para la limpieza del sistema al finalizar cada muestra) y otro recipiente con ácido clorhídrico (HCl) por si se requiere acidificar alguna muestra.

4.2.6. Analizador de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La demanda química de oxígeno de un agua es la cantidad de oxígeno que se necesita para oxidar la materia (orgánica e inorgánica) presente en la misma sin intervención de microorganismos. Los valores de DQO no diferencian la materia biológicamente oxidable de la biológicamente inerte.



Figura 4.20 Termo-reactor Merck

Trascurrido el tiempo y después de atemperarse los tubos de digestión a 20 °C se analiza su valor de DQO mediante un fotómetro MERCK modelo NOVA 60, Darmstadt (Alemania). El equipo tiene un rango de medida entre 0.001 UA y 1.000 UA con una resolución de 0.001 UA.

Para la determinación de la DQO de los efluentes textiles se han utilizado kits SPECTROQUANT® para la determinación de DQO de MERCK. Estos tubos de calidad óptica se emplean para la digestión de la muestra a analizar. Tras añadir ésta, los tubos se colocan en el bloque del termo-reactor MERCK modelo TR 620, Darmstadt (Alemania) durante un tiempo mínimo de 120 minutos. Este equipo está equipado con un controlador digital automático de la temperatura que permite programar 12 o 24 muestras.



Figura 4.21 Fotómetro Merck

El fotómetro NOVA 60 mide la absorbancia o transmitancia de la muestra y está preparado para utilizar los kits de tubos de 16 mm como también está equipado para usar cubetas rectangulares de 10, 20 y 50 mm. Utilizando el software instalado (basado en la ley de Lamber-Beer) y la resolución de un ajuste mediante mínimos cuadrados de la relación entre la medida registrada y unos patrones, indica los resultados directamente en mgO_2/L .

4.2.7. Fangos activos

Los fangos activos utilizados para determinar la demanda bioquímica de oxígeno de los efluentes textiles se tomaron de la estación depuradora (EDAR) de ELs Algars, Cocentaina (Alicante). Esta EDAR pertenece a la demarcación hidrográfica del Júcar y realiza el tratamiento de las aguas residuales domésticas e industriales de la cuenca alta del río Serpis. Los fangos contenían entre 2.000 y 4.000 mg/L de sólidos sedimentados totales y se utilizaron antes de las 24 horas de su recogida. En el laboratorio se mantuvieron con aireación continua hasta su utilización.

4.2.8. Analizador de la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO_5)

La demanda bioquímica de oxígeno de un agua a los cinco días de incubación es la cantidad de oxígeno consumida por microorganismos anaerobios para la degradación de la materia orgánica presente en la misma.

Este ensayo, también denominado demanda biológica de oxígeno, se realiza a 20°C en oscuridad con agitación magnética constante y expresa la biodegradabilidad de un agua en condiciones aerobias. El fundamento del ensayo es bioquímico, ya que se mide la cantidad de oxígeno necesario para que

la flora microbiana descrita en el apartado anterior 4.2.7. mineralice la materia de carácter orgánico presente en la muestra.

Para determinar la DBO de una muestra se utiliza un recipiente de vidrio borosilicato color topacio de la marca WTW, Weilheim (Alemania). Este envase tiene una capacidad máxima de 500 ml y permite su cierre hermético mediante rosca. A este envase se le acopla el sensor piezoresistivo electrónico OXITOP®, también de WTW, que registra la depresión producida por el oxígeno consumido por los microorganismos en el interior del envase.

Al mineralizar la materia orgánica, éstos consumen oxígeno y forman CO₂, pero éste es transformado en bicarbonato mediante una trampa alcalina (NaOH o KOH). Los valores de depresión se registran por el sensor de forma continua y automáticamente cada 24 horas. Para conocer el valor de DBO (mgO₂/L) es necesario aplicar a estos valores un factor facilitado por el fabricante según el volumen utilizado de muestra.



Figura 4.22 Equipo para la determinación de la Demanda Bioquímica de Oxígeno

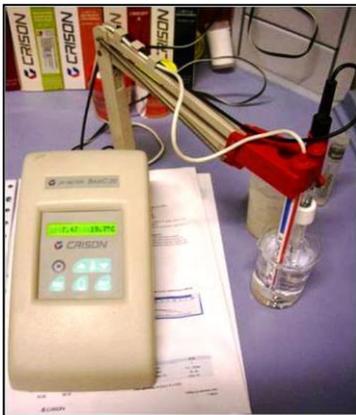
4.2.9. Balanza analítica



La balanza analítica electrónica empleada en las operaciones de pesada es de la marca comercial SARTORIUS A.G. (Alemania), modelo 1702 MP 8-1. Esta balanza cuenta con calibración interna y su rango de medida es de hasta 200 g, con una sensibilidad de pesada de 0.1 mg.

Figura 4.23 Balanza analítica

4.2.10. pH-metro



Las medidas de pH de los efluentes de tintura, los tratamientos fotocatalíticos, las nuevas tinturas, así como el resto de mediciones, fueron realizadas con un pH-metro de la marca CRISON INSTRUMENTS S.A. Barcelona (España) modelo BASIC 20. El equipo monta un electrodo de pH de vidrio y un electrodo de referencia con compensador de temperatura.

Figura 4.24 pH-metro

4.2.11. Conductímetro



Figura 4.25 Conductímetro

El conductímetro utilizado para la caracterización inicial y final de los efluentes de tintura, la preparación de las aguas reutilizadas en nuevas tinturas y para el resto de mediciones, es de la marca CRISON INSTRUMENTS S.A. Barcelona (España) modelo BASIC 30. Este equipo monta una célula de conductividad en electrodo de platino y compensador automático de temperatura.

4.3. Métodos y equipos de tratamiento foto-químico

4.3.1. Ensayos de fotólisis solar

Se realizaron ensayos de fotólisis solar a diversos efluentes textiles provenientes de tinturas por agotamiento y a una mezcla de tres de ellos provenientes de



Figura 4.26 Ensayo de fotólisis solar

tinturas de fibra acrílica, acrílica-poliámida y acrílica-lana. En estos ensayos se utilizaron reactores de vidrio borosilicato abiertos en su parte superior con una cubierta de Polietilén Tereftalato (PET) para recoger la condensación.

Su capacidad es de 320 ml, con un diámetro de 55 mm y una altura de 140 mm. Estos ensayos de fotólisis solar se realizaron en los meses de julio y agosto durante un periodo de cuarenta días.

4.3.2. Simulador solar



Para la realización de los tratamientos fotoquímicos en laboratorio se empleó un simulador solar Oriel Instruments, modelo 81160, de Oriel Corporation, Stratford, CT (EEUU). El espectro uniforme que emite es similar al espectro solar antes de alcanzar la tierra y tiene una potencia de 2680 W m^{-2} . Ésta equivale a la constante solar (1367 W m^{-2}) por 1.96, de forma que el espectro del simulador es equivalente a 1.96 veces la unidad solar.

Figura 4.27 Simulador solar ORIEL 81160

La principal ventaja de este equipo es la posibilidad de realizar series de ensayos con condiciones idénticas de radiación. Este simulador solar está equipado con una lámpara de Xenón libre de ozono de arco corto, modelo 6258 (Oriol Corp.), que puede trabajar en un rango de potencia entre 200 y 500 W. Se recomienda un tiempo entre 20 y 30 minutos para que alcance su máxima estabilidad. Esta lámpara, situada en el centro del equipo, emite un espectro similar a la luz negra a 5800 K, aunque tiene una emisión insignificante por debajo de 260 nm. Su pequeño arco de alta radiación permite la colimación eficiente del haz. Un deflector elipsoidal recoge el 70 % de la radiación producida, la cual se refleja en un espejo y se focaliza mediante un integrador óptico, produciendo un haz de luz divergente que atraviesa un filtro de

corrección espectral y finalmente las lentes de colimación. El resultado es una emisión estable similar al espectro solar en un haz uniforme colimado de área 51 x 51 mm.

4.3.3. Fotólisis solar en reactores abiertos

En los ensayos foto-químicos mediante luz solar se utilizaron reactores de vidrio borosilicato abiertos en su parte superior. Su capacidad es de 250 ml, con un diámetro de 70 mm y una altura de 90 mm. Los efluentes textiles se mantuvieron durante todo el tiempo de los ensayos con agitación magnética.



Figura 4. 28 Reactores de vidrio borosilicato abiertos

4.3.4. Planta piloto de fotocátalisis solar (4 L)

Para la realización de los tratamientos foto-químicos a escala de planta solar, se utilizó una planta SOLARDETOX[®] modelo ACADUS-2005/0.25 de Ecosystem Environmental Services S.A., Barcelona, España. Esta planta de fotocátalisis solar tiene una capacidad de 4 litros y está fabricada en aluminio anodizado para asegurar su resistencia a la corrosión. Está equipada con una bomba centrífuga impulsora de rotor cerrado PanWorld 5PX-Z, Tokio (Japón) con 11 W

de potencia, fabricada en propileno reforzado con fibra de vidrio. Se requiere un volumen mínimo de 3.5 L para evitar problemas de burbujas de aire.



Figura 4.29 Planta piloto de fotocatalisis solar SOLARDETOX®

El reactor solar está formado por cuatro tubos de vidrio borosilicato de 750 mm de longitud, 29.2 mm de diámetro interior y 32 mm de diámetro exterior, con un volumen de 0.6 L para cada tubo, siendo el volumen total irradiado de 1.8 L. Estos tubos están colocados con orientación este-oeste sobre una superficie de espejos tipo CPC fabricados también en aluminio de 1 sol de concentración y con una inclinación de 30°. La superficie irradiada es de 0.257 m² y su rango de volumen de trabajo se puede variar entre 3.5 y 4.3 L. La temperatura máxima recomendada es de 55°C.



La radiación solar recibida se mide mediante un radiómetro ACADUS 85 (UV-A SOLAR) que consta de un sensor ultravioleta del tipo fotométrico: fotodiodo de Si de espectrometría de precisión, con filtro incorporado de alta calidad de banda ancha. Su rango de respuesta es entre 290 y 370 nm con pico de medición a 330 nm y atenuación 5 OD entre 400 y 1150 nm, con respuesta espacial de tipo coseno.

Figura 4. 30 Radiómetro y controlador-integrador

El radiómetro proporciona una salida analógica de 0 a 75 mV que es procesada por el controlador-integrador LS-3300 para indicar la radiación recibida en unidades de potencia/superficie (W/m^2), como también la energía acumulada desde el inicio del proceso expresada en ($W \cdot h/m^2$). Este radiómetro está montado sobre el armazón de la planta con la misma inclinación que ésta.

4.4. Equipos de tintura y determinación de solidez del color al lavado

4.4.1. Equipos utilizados para la realización de tinturas

Tanto para la realización de tinturas con agua desionizada, como en la reutilización de las aguas industriales tratadas mediante proceso foto-Fenton, se emplearon diversos equipos de tintura de laboratorio con la intención de reproducir fielmente los procesos textiles a escala industrial.

- Las tinturas en baño abierto (hasta $98^{\circ}C$) se realizaron con el equipo dyeMASTER™ (Open Bath) de PARAMOUNT, New Delhi (India). Éste utiliza como baño calefactor polietilenglicol (PEG 400), en el que se sumergen los recipientes de acero inoxidable abiertos con una capacidad máxima de 500 ml.



Figura 4.31 Equipo de tintura PARAMOUNT™

Las muestras textiles se sujetan mediante varillas porta-materias de acero inoxidable y se sumergen en el interior del baño de tintura. Estas varillas realizan una agitación vertical continua y una rotación alterna sobre su eje (en ambos sentidos). El equipo emplea un termostato digital para la regulación de la temperatura del baño calefactor y alarmas de control de tiempos y fin de proceso.

- ✚ En las tinturas en baño abierto (hasta 98°C) y en baño cerrado (hasta 130°C) se utilizaron los equipo de laboratorio Tint-Control MULTI-MAT de Renigal, Barcelona (España). Éstos disponen de dos velocidades de calentamiento del baño de polietilenglicol (PEG 400) y regulación de temperatura mediante termostato digital. Las muestras textiles se suspenden de varillas porta-materias de acero inoxidable y se sumergen en el baño de tintura realizando una agitación vertical continua. En las tinturas con baño abierto se emplearon recipientes abiertos de vidrio borosilicato con capacidad de hasta 500 ml de baño.



Figura 4.32 Equipos de tintura MULTI-MAT

Para las tinturas con baño cerrado, si las muestras son de floca se colocan en el interior de cestas de rejilla de acero inoxidable. Si son tejidos se emplean varillas también fabricadas en acero inoxidable. Tanto las cestas como las varillas con los textiles se introducen en recipientes de tintura herméticos con

agitación vertical mediante un imán de gran potencia. En estas tinturas se usaron recipientes herméticos de acero inoxidable con capacidad de hasta 250 ml de baño.

- ✚ Para las tinturas en baño cerrado a alta temperatura (130°C), se empleó el equipo de laboratorio Testtherm 90S de Tacaltex S.A., Sabadell (España). Éste utiliza un baño de polietilenglicol (PEG 400) como líquido calefactor en sus dos cubas programables independientemente.



Figura 4.33 Equipo de tintura Testtherm 90 S



Figura 4.34 Equipo de tintura Testtherm 90 S (detalle)

Un programador digital con capacidad de 100 memorias de programas controla los procesos de calentamiento, mantenimiento y enfriamiento de manera independiente en cada una de las dos cubas. Para su agitación durante los procesos utiliza un sistema de sujeción rápida a un eje, el cual tiene una capacidad de 24 recipientes de acero inoxidable (12 en cada cuba).

Las muestras textiles se colocan en el interior de tubos de acero inoxidable



AISI 316-L con cierre hermético. Los tubos de tintura tienen unas dimensiones de 35 mm de diámetro y 200 mm de altura, con una capacidad máxima de 150 ml de baño. Este equipo asegura la máxima repetitividad de los ensayos y permite relaciones bajas de baño.

Figura 4.35 Tubos herméticos del equipo de tintura Testtherm 90 S

4.4.2. .Equipo para la determinación de solidez del color al lavado

En los ensayos para la determinación de la solidez al lavado en las muestras teñidas se utilizó el equipo de laboratorio Linitest[®] de Heraeus Original Hanau, Alemania. Éste dispone de dos velocidades de agitación y una resistencia regulable (entre 1000 y 6000 W) para el calentamiento del baño de polietilenglicol (PEG 400). El control de la temperatura es mediante un termostato.



Figura 4.36 Equipo Linitest[®] para la verificación de la solidez en húmedo

Las muestras textiles se emplazan en horquillas de acero inoxidable y se introducen en recipientes de acero inoxidable herméticos. Éstos tienen unas dimensiones de 50 mm de diámetro y 125 mm de altura, con una capacidad aproximada de 250 ml. Mediante un rotor fijado a un eje se pueden colocar radialmente hasta 12 recipientes. El conjunto eje y recipientes gira a 22 ó 40 revoluciones por minuto. El equipo está normalizado para la evaluación de ensayos de solidez de tinturas mediante tratamientos en húmedo.

**5. METODOLOGÍA
EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS
ANALÍTICAS**

En este quinto capítulo primero se especifica la tipología de efluentes textiles que han sido objeto de estudio en esta tesis doctoral, su descripción y caracterización. Seguidamente se explica de forma resumida las técnicas analíticas y los procedimientos utilizados en cada una de ellas. Posteriormente se describe el procedimiento experimental que se ha seguido en el tratamiento de los efluentes textiles y los procedimientos de tintura con distintas fibras que se han utilizado para la reutilización de los efluentes tratados. Finalmente se describen las técnicas estadísticas utilizadas durante los procesos de tratamiento para el diseño y aplicación de diseños experimentales en el tratamiento de los efluentes industriales textiles.

5.1. Toma de muestras: efluentes textiles

Las muestras de efluentes industriales textiles que se han utilizado para la realización de esta tesis se recogieron en empresas que se dedican al ennoblecimiento de textiles, específicamente del subsector conocido también como “Ramo del Agua”. Estas empresas se pueden considerar como modelo de PYME (Pequeña y Mediana Empresa) y realizan tratamientos o procesos textiles en húmedo tales como lavado, blanqueo, tintura, estampación y acabado. Los efluentes fueron suministrados de forma desinteresada por empresas con varias décadas de experiencia en la misma actividad, ubicadas en la zona geográfica Alcoià-Comtat (norte de la provincia de Alicante).

Como se indicó en el capítulo 1.1, estas PYME cuentan con instalaciones de más de 10.000 metros cuadrados y trabajan sin interrupción 24 horas diarias para optimizar los recursos energéticos. Los efluentes industriales que se producen de todos los procesos textiles se tratan en una instalación depuradora emplazada en la misma empresa. Para tal fin, dichos efluentes se reúnen en una balsa para su homogeneización, disminución de su temperatura y neutralización de su valor de pH antes de su tratamiento mediante procesos físico-químicos y biológicos. Finalmente, se realiza un proceso de decantación

antes de su vertido a la EDAR mediante una conducción específica para aguas residuales industriales. La siguiente Figura 5.1 representa el esquema de estos procesos.

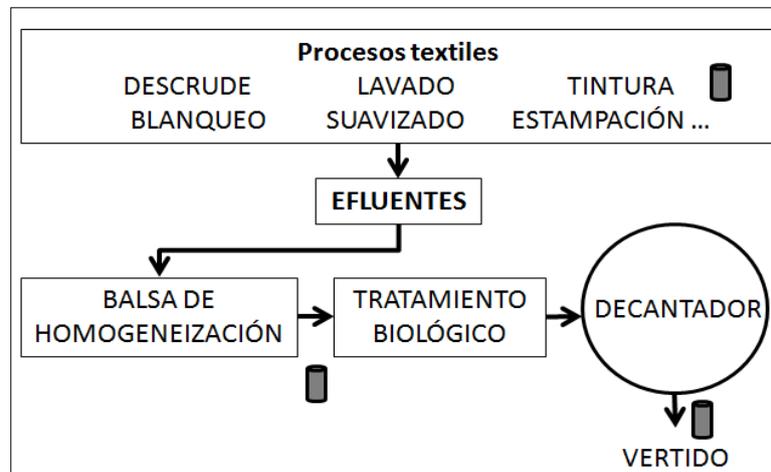


Figura 5.1 Esquema de tratamiento de los efluentes textiles

Las muestras de efluentes objeto de estudio se recogieron en tres puntos concretos: uno tras los procesos de ennoblecimiento y los otros antes y después del tratamiento del efluente homogeneizado. Por tanto, un grupo de efluentes se tomaron a la salida de las máquinas de tintura. El lugar de recogida de otro conjunto fue la conducción entre la balsa de homogeneización y la de tratamiento biológico. Otra serie de muestras se recogió a la salida del decantador final de la instalación de tratamiento antes de su vertido a la EDAR (estas tres localizaciones señaladas en la Figura 5.1 con cilindros de color gris). Se utilizaron recipientes de polietileno de alta densidad opacos de 35 litros de capacidad para su transporte y conservación siguiendo la norma ISO 5667-3: 2013 (ISO:5667-3 2013), equivalente a la norma 1060 APHA-AWWA-WEF (APHA-AWWA-WEF 2005).

5.1.1. Efluentes Finales de Tinturas por Agotamiento (EFTA)

Los efluentes finales de tinturas por agotamiento se recogieron finalizado el proceso de coloración de las distintas materias textiles y a la salida de las máquinas. Estas aguas son las que después de todo el proceso tienen

normalmente la mayor concentración de auxiliares de tintura y de colorantes no fijados o pérdidas de colorante. Por lo que corresponden a los efluentes potencialmente más contaminantes.

Las distintas máquinas utilizadas para los procesos de tintura de textiles tienen un amplio rango de capacidades. Además, la mayoría pueden funcionar de manera independiente o acoplando varias de idéntica capacidad para realizar el proceso simultáneamente. De este modo se pueden realizar pedidos desde 20 a 1200 kilogramos de materia en una misma tintada, produciéndose efluentes de distintos volúmenes según las capacidades de las tintadas y la relación de baño utilizada. Las recetas de tintura correspondientes a los efluentes recogidos, con los colorantes y productos auxiliares utilizados en cada una de éstas, se describen en el ANEXO A. Estos efluentes de descarga de tintura se especifican en la Tabla 5.1 clasificados por materia.

Tabla 5.1 Efluentes de descarga de tintura por agotamiento

Materia	Color de tintura	Efluente
(PAN) Acrílica	Naranja	
(PAN) Acrílica	Marrón	
(PAN) Acrílica / (WO) Lana	Morado	
(PAN) Acrílica / (PA) Poliamida	Negro	
(PA) Poliamida	Marrón café	
(PES) Poliéster	Rosa	

(PES) Poliéster	Verde	
(PES) Poliéster	Morado claro	
(VIS) Viscosa	Turquesa	
(VIS) Viscosa	Morado	
(VIS) Viscosa	Fresa	
(VIS) Viscosa	Verde césped	
(CO) Algodón	Negro	

Los efluentes de descarga de tintura se filtraron inmediatamente después de su recogida. Posteriormente se clasificaron y agruparon según las diferentes materias textiles y el proceso de tintura utilizado. Con cada grupo de efluentes de distintas intensidades y coloración se prepararon efluentes mezcla por materias con el objetivo de estudiar su tratamiento mediante fotocatalisis solar homogénea.

Tras realizar los primeros ensayos se decidió diluir dos de estos efluentes mezcla: el compuesto por la mezcla de las tinturas de poliamida y de fibra acrílica con lana y poliamida, y el de la tintura de algodón en color negro con colorantes directos. En estas dos mezclas los procesos de oxidación fotoquímicos no resultaron suficientemente efectivos debido a su elevada absorbancia inicial, consecuencia de su intensa coloración (Poyatos, Muño et al. 2010). Esta escasa efectividad se produce porque la irradiación solar no alcanza completamente a la totalidad de la muestra ni al peróxido de hidrógeno

añadido para su tratamiento. Únicamente se irradia la parte exterior del efluente tratado que está en contacto con el reactor y no su totalidad, hecho que disminuye la eficiencia cuántica del proceso fotocatalítico y alarga el tiempo de exposición enormemente.

Después de realizar y evaluar varios ensayos con distintas diluciones, en la siguiente Tabla 5.2 se presentan los efluentes que resultaron adecuados para la aplicación de un tratamiento mediante fotocátalisis solar homogénea (foto-Fenton). A continuación, éstos se caracterizaron y se identificaron como efluentes finales de tinturas por agotamiento (EFTA).

Tabla 5.2 Efluentes finales de tinturas por agotamiento (EFTA)

Materia	Color de tintura	Efluente	EFTA
(PAN) Acrílica / (WO) Lana	Morado		EFTA 1 (50%) 
(PA) Poliamida	Marrón café		
(PAN) Acrílica / (PA) Poliamida	Negro		
(PAN) Acrílica	Naranja		EFTA 2 
(PAN) Acrílica	Marrón		
(PES) Poliéster	Rosa		EFTA 3 
(PES) Poliéster	Verde		
(PES) Poliéster	Morado claro		

(VIS) Viscosa	Turquesa		EFTA 4 
(VIS) Viscosa	Morado		
(VIS) Viscosa	Fresa		
(VIS) Viscosa	Verde césped		
(CO) Algodón	Negro		EFTA 5 (25%) 

La Tabla 5.3 resume la caracterización de estos efluentes (EFTA). Como se puede comprobar, presentan una gran variabilidad en los valores registrados, consecuencia de los procesos de tintura de los que proceden. Sus parámetros superan los valores límite establecidos correspondientes para aguas residuales industriales y por tanto se les tiene que aplicar un tratamiento antes de su vertido.

Tabla 5.3 Caracterización de los efluentes finales de tinturas por agotamiento (EFTA)

	EFTA 1 (50%)	EFTA 2	EFTA 3	EFTA 4	EFTA 5 (25%)
pH	2.74	3.74	3.72	11.35	7.38
Absorbancia (UA)	0.376 _(570nm)	0.037 _(523nm)	0.103 _(625nm)	0.954 _(671nm)	1.832 _(467nm)
Aromaticidad (UA) _(254nm)	1.123	0.105	3.618	3.783	5.301
COD (mgC/L)	423.6	769.8	855.2	205.2	238.2
DQO (mgO ₂ /L)	1180	1202	2350	1984	854
DBO ₅ (mgO ₂ /L)	480	470	1000	10	180
Conductividad (μS/cm)	738	1334	2206	86640	8300
Ten. superficial (mN/m)	37.1	49.5	40.1	45.7	43.1
Nitrógeno total (mgNT/L)	28.5	153.5	235.4	25.7	24.8

Como se ha indicado anteriormente, las empresas textiles de este sector reúnen todos los efluentes industriales en una balsa de homogeneización para evitar picos o valores extremos. Por tanto, también se realizaron mezclas con todos los efluentes (EFTA) recogidos con el objetivo de estudiar si resultaría conveniente para la aplicación de un tratamiento fotocatalítico mezclar todos los efluentes de tintura. Estas empresas realizan tanto procesos en continuo como en discontinuo y con la mezcla de todos los efluentes se intenta que la carga orgánica varíe lo menos posible para la optimización del tratamiento.

Para simular la mezcla de todos estos efluentes del modo más aproximado posible se partió de las cifras de producción o kilos teñidos de cada una de las materias en una de las empresas del "Ramo del Agua". Aunque se tuvo consciencia que tales cifras o porcentajes oscilan dependiendo de la moda, el precio de las materias a teñir o de otros factores que no son controlables por estas empresas de servicios, se establecieron unas cifras medias que abarcaban varios años. Con estos cálculos promedios se intentó la aproximación a las cifras de producción medias reales.

Durante la realización de estas medias se apreció que las cifras correspondientes a los pedidos de blanco óptico junto con las de suavizado representaban la mitad de la producción anual. Aunque estos efluentes de baños de blanqueo y suavizado no presentan coloración, sí poseen carga orgánica. Sin embargo, como el objetivo del presente trabajo de investigación es la decoloración de efluentes textiles, de todos los que se producen en estos procesos productivos se consideraron únicamente los efluentes coloreados.

Los valores medios, en tanto por ciento, se presentan en la Tabla 5.4 calculados según la producción media por materias.

Tabla 5.4 Porcentajes medios de producción (según tinturas por materias)

	PAN	PA	PES	WO	VIS	CO	TOTAL
%	59.4	5.8	20.1	1.5	8.2	5.0	100.0

Siguiendo estos porcentajes se preparó una mezcla de 10 litros con los efluentes correspondientes a las materias textiles. Después de su caracterización (Tabla

5.5) se realizó varios ensayos en reactores abiertos y dos en planta piloto. Las dos muestras de cuatro litros para su tratamiento en planta solar se referenciaron como EFTA 5 y EFTA 6.

Tabla 5.5 Caracterización de las mezclas EFTA 6 y 7 con todos los efluentes de tintura

	EFTA 6	EFTA 7
pH	3.87	3.87
Absorbancia (UA) _(619nm)	0.423	0.423
Aromaticidad (UA) _(254nm)	2.666	2.666
COD (mgC/L)	506.0	506.0
DQO (mgO ₂ /L)	1143	1143
DBO ₅ (mgO ₂ /L)	500	500
Conductividad (μS/cm)	33620	33620
Ten. superficial (mN/m)	42.2	42.2
Nitrógeno total (mgNT/L)	118.2	118.2

Resultó significativo que algunos de los parámetros de estos efluentes mezcla EFTA 6 y 7 presentaban valores especialmente elevados en su absorbancia y conductividad. Inicialmente se opinó que esto era debido a que no se habían incluido en la mezcla los efluentes procedentes de los procesos que no presentan coloración de estas empresas. En un efluente real se mezclan los efluentes de todos los procesos continuos y discontinuos que se producen ininterrumpidamente, y en consecuencia se disminuye la carga orgánica y coloración del mismo por dilución.

Los valores medios registrados durante la caracterización de los efluentes textiles del proyecto FOTOTEX LIFE-Medio Ambiente 03 ENV/E/000102 (FOTOTEX 2003-2005) para los parámetros pH, COD, DQO, DBO₅, y conductividad (ver capítulo 1.3. Tabla 1.6) se compararon con los valores de la Tabla 5.5. La disparidad entre los valores de ambas caracterizaciones planteó la revisión de los cálculos anteriores. Las cifras de producción y los porcentajes por materias eran los correctos pero en los cálculos no se había considerado la relación de baño según las distintas máquinas utilizadas.

En relación con el proceso de tintura aplicado y la presentación de la materia textil, la proporción entre los kilos de materia y los litros de agua utilizados es fundamental para el correcto funcionamiento de la máquina y proceso de tintura. Esta relación de baño puede oscilar, según máquinas, entre 1 kilo de materia por cada 8 litros de agua (1/8) hasta (1/30). Se realizaron de nuevo los cálculos de kilos de producción por materias a litros utilizados considerando las distintas relaciones de baño y se averiguaron los porcentajes por materias.

Los nuevos resultados medios, en tanto por ciento, se presentan en la Tabla 5.6 calculados de nuevo según la producción media por materias.

Tabla 5.6 Porcentajes medios: producción por materias considerando relación de baño

	PAN	PA	PES	WO	VIS	CO	TOTAL
%	73.7	3.4	8.9	1.9	5.2	6.9	100.0

Con estos nuevos porcentajes se preparó una mezcla de 5 litros con los efluentes industriales correspondientes a las materias textiles. Se realizó varios ensayos en reactores abiertos y uno de cuatro litros en planta piloto. Esta mezcla se referenció como EFTA 8. Para poder realizar otros ensayos y contrastar resultados se intentó realizar otra mezcla de 5 litros con todos los efluentes, pero debido a que de alguna no se disponía de suficiente muestra se variaron ligeramente las proporciones de la anterior. Esta última muestra se referenció como EFTA 9. En la Tabla 5.7 se presenta la caracterización de los cuatro efluentes mezcla con todos los efluentes de las distintas tinturas.

Tabla 5.7 Caracterización de los efluentes mezcla EFTA 6, 7, 8 y 9

	EFTA 6	EFTA 7	EFTA 8	EFTA 9
pH	3.87	3.87	3.27	3.48
Absorbancia (UA)	0.423 _(619nm)	0.423 _(619nm)	0.215 _(619nm)	0.274 _(624nm)
Aromaticidad (UA) _(254nm)	2.666	2.666	1.906	2.569
COD (mgC/L)	506.0	506.0	585.0	584.0
DQO (mgO ₂ /L)	1143	1143	1114	1492
DBO ₅ (mgO ₂ /L)	500	500	800	640
Conductividad (μS/cm)	33620	33620	12168	12630
Ten. superficial (mN/m)	42.2	42.2	45.5	39.2
Nitrógeno total (mgNT/L)	118.2	118.2	126.3	66.2

Los valores de EFTA 8 y 9 ya guardaban una proporción más coherente con los valores medios reales (Tabla 1.6), teniendo en cuenta que en estos efluentes se han mezclado únicamente efluentes coloreados de descarga de tintura y los valores reales corresponden a todos los efluentes (tintura y resto de procesos).

Estos cuatro efluentes se filtraron antes de su tratamiento para evitar que se produjeran obstrucciones o cálculos erróneos debidos a posibles flóculos y precipitados derivados de mezclar efluentes de procesos tan dispares. Las imágenes de estos efluentes después de su filtrado se muestran en la Tabla 5.8 a continuación.

Tabla 5.8 Efluentes mezcla EFTA 6, 7, 8 y 9

			
EFTA 6	EFTA 7	EFTA 8	EFTA 9

Con todos estos efluentes EFTA se comprobó la efectividad del tratamiento fotocatalítico solar (foto-Fenton), tanto con los efluentes de tintura por materias (EFTA 1 - 5) como con los efluentes mezcla de distintas tinturas (EFTA 6 - 9).

5.1.2. Efluentes Industriales Homogeneizados (EH)

Las muestras de efluentes homogeneizados (EH) se recogieron en distintos meses desde la instalación depuradora emplazada en la misma empresa textil. Concretamente desde la salida de la balsa de homogeneización y antes de la aplicación del tratamiento biológico, ambos procesos realizados en continuo. Esta mezcla es necesaria, previa a la aplicación del tratamiento biológico, para principalmente neutralizar los valores de pH altamente básicos o ácidos e

igualar la carga orgánica y temperatura del efluente. Para evitar muestras que no fueran ciertamente representativas, la toma de muestras se realizó tras de varios días de actividad en la empresa para que ésta presentara una mezcla lo más completa y homogénea posible de todos los efluentes de los procesos textiles que se realizan en estas empresas. Los efluentes se recogieron en distintas épocas del año para comprobar la variabilidad en los valores de su caracterización.

Estos efluentes homogeneizados son la mezcla de los efluentes coloreados más los procedentes de otros procesos como descrude, blanqueo, mercerizado, lavado, aclarado, suavizado y otros procesos de ennoblecimiento textil. Este hecho disminuye considerablemente la carga orgánica, ya que según la fibra a teñir, el proceso empleado y la familia de colorantes que se utilicen, se producen diluciones desde 1/3^a hasta 1/15^a parte del efluente correspondiente a la tintura.

Al igual que se hizo con los efluentes EFTA, los efluentes homogeneizados (EH) se filtraron después de su recogida y antes de aplicar tratamiento alguno. Se realizó su caracterización antes y después de su filtrado pero no se apreciaron diferencias significativas en los parámetros registrados. La Tabla 5.9 resume su la caracterización de los efluentes estudiados siguiendo los mismos parámetros que con los efluentes anteriores.

Tabla 5.9 Caracterización de los efluentes industriales homogeneizados (EH)

	EH 1	EH 2	EH 3	EH 4
pH	9.2	7.3	7.9	8.1
Absorbancia (UA) _(400nm)	0.696	0.856	1.550	1.409
Aromaticidad (UA) _(254nm)	3.299	3.664	4.620	4.180
COD (mgC/L)	345.0	227.0	394.0	400.0
DQO (mgO ₂ /L)	1094	932	1498	1476
DBO ₅ (mgO ₂ /L)	380	210	360	400
Conductividad (μS/cm)	4710	3024	3320	3010
Ten. superficial (mN/m)	37.5	41.5	37.9	37.1
Nitrógeno total (mgNT/L)	25.3	12.3	26.5	23.0

Las imágenes de estos efluentes homogeneizados industriales se exponen en la siguiente Tabla 5.10 después de su filtrado.

Tabla 5.10 Efluentes Industriales Homogeneizados (EH)

			
EH 1	EH 2	EH 3	EH 4

5.1.3. Efluentes Homogeneizados Tratados en depuradora (EHTr)

Los efluentes industriales homogeneizados tratados en la estación depuradora instalada en estas empresas (EHTr) se recogieron finalizado su tratamiento. Las muestras se tomaron a la salida del decantador final, antes de su conducción hasta la EDAR (ver Figura 5.1).

Estos efluentes EHTr provienen de los efluentes homogeneizados descritos en el apartado anterior 5.1.2. A estos efluentes se les habían aplicado varios tratamientos físico-químicos, biológicos y físicos antes de su vertido final.

Como también se explicó en el apartado anterior, las muestras se tomaron después de varias semanas de actividad en la empresa para que el tratamiento biológico estuviera estabilizado y funcionando correctamente. Las diferentes muestras de estos efluentes se recogieron en distintas épocas del año para comprobar la variabilidad en los valores de los parámetros de su caracterización.

Siguiendo el mismo proceso experimental que con los efluentes EFTA y EH, los efluentes EHTr se filtraron tras su recogida y antes de aplicar tratamiento

alguno. La caracterización de los efluentes estudiados se presenta en la Tabla 5.11 siguiendo también los mismos parámetros que con los efluentes anteriores.

Tabla 5.11 Caracterización de los efluentes homogeneizados tratados en depuradora EHTr

	EHTr 1	EHTr 2	EHTr 3	EHTr 4	EHTr 5	EHTr 6	EHTr 7	EHTr 8
pH	8.2	8.0	8.0	8.4	8.3	8.0	8.0	8.2
Absorbancia (UA) _(400nm)	0.190	0.207	0.187	0.484	0.431	0.607	0.236	0.251
Aromaticidad (UA) _(254nm)	1.565	1.508	1.487	2.850	2.895	3.294	2.276	2.235
COD (mgC/L)	66.0	75.6	70.3	298.0	289.0	87.6	78.6	78.1
DQO (mgO ₂ /L)	156	138	133	459	392	374	246	207
Conductividad (μS/cm)	3704	3510	3280	3630	3660	3722	3640	2786
Ten. superficial (mN/m)	56.1	51.7	49.4	48.3	47.1	53.6	55.9	52.8
Nitrógeno total (mgNT/L)	11.5	5.9	6.1	23.6	20.6	26.8	22.6	20.2

La Tabla 5.12 presenta las imágenes de los efluentes textiles homogeneizados tratados en la depuradora instalada en la empresa después de su filtrado.

Tabla 5.12 Efluentes Industriales Homogeneizados tratados en depuradora (EHTr)

			
EHTr 1	EHTr 2	EHTr 3	EHTr 4
			
EHTr 5	EHTr 6	EHTr 7	EHTr 8

5.2. Técnicas analíticas

5.2.1. Determinación de la absorbancia UV-Visible

Para la determinación de la absorbancia (UA) de los efluentes textiles se siguió la norma para examen y determinación del color ISO 7887:2011 (ISO:7887 2011). Las mediciones se realizaron según el método B: “Determinación del color verdadero utilizando instrumentación óptica”. Entendiendo como color aparente del agua (según apartado 3.1 de la norma): “Color debido a las sustancias disueltas y las materias no disueltas en suspensión, determinado en la muestra de agua original sin filtración ni centrifugación.” Y como color verdadero (según apartado 3.5 de la norma): “Color únicamente debido a las sustancias disueltas, determinado tras filtración del agua a través de un filtro de membrana de 0,45 μm de tamaño de poro.”

Como se indica en los apartados 5.1 y 5.2 de la norma, “Se caracteriza la intensidad del color de una muestra de agua por su grado de absorción de la luz a la longitud de onda de máxima absorción y se cuantifica mediante la medida del coeficiente de absorción con un fotómetro de filtro o un espectrofotómetro. ... Las aguas residuales procedentes de plantas de tratamiento de aguas industriales no presentan máximos de absorción lo suficientemente marcados y diferenciados. Estas aguas deben examinarse utilizando tres longitudes de onda como mínimo, distribuidas a lo largo del rango del espectro visible: a) $\lambda_{(1)} = 436 \text{ nm}$; b) $\lambda_{(2)} = 525 \text{ nm}$ y c) $\lambda_{(3)} = 620 \text{ nm}$ Para una mejor caracterización, pueden llevarse a cabo medidas en longitudes de onda adicionales cercanas al máximo de absorción.”

Con los valores obtenidos se pueden calcular parámetros como el Coeficiente de Absorción Espectral: $\alpha(\lambda)$, absorbancia por metro (según apartado 5.8 de la norma ISO 7887:2011); o el Índice de color (CN) según la ecuación (5.1) (Tizaoui, Bouselmi et al. 2007).

$$CN = \frac{ABS_{436}^2 + ABS_{525}^2 + ABS_{620}^2}{ABS_{436} + ABS_{525} + ABS_{620}} \quad (5.1)$$

La absorbancia se relaciona con la concentración por la ley de Lambert-Beer:

$$A = \epsilon \cdot C \cdot b \quad (5.2)$$

Por tanto, se puede establecer una recta de calibrado y calcular la concentración de una sustancia midiendo su absorbancia a una longitud de onda específica. Sin embargo, en mezclas las absorbancias son aditivas y solamente se podrá utilizar este método si las curvas de absorción individuales no se acercan demasiado ni coinciden. Además, se deberá tener en consideración que la ley de Lambert-Beer es una ley límite, es decir, que existe una desviación del comportamiento lineal para disoluciones muy concentradas. Es por ello que se advierte utilizar esta ley para concentraciones entre 10^{-6}M y 10^{-2}M .

En la determinación de la absorbancia de los efluentes se siguieron las instrucciones del fabricante del espectrofotómetro de barrido UV-Visible (descrito en el apartado 4.2.1.), correspondientes a su puesta en marcha y tiempo de espera antes de realizar las mediciones. Se empleó agua desionizada como blanco para obtener la línea base en los espectros. Al ser los efluentes provenientes de procesos productivos industriales, se realizaron a cada muestra inicial dos mediciones: una como tal después de su recogida (color aparente) y otra tras su filtración según la norma (color verdadero). Al realizar varias medidas de la misma muestra, los valores de absorbancia del efluente sin filtrar presentaban diferencias producidas por materia en suspensión. Por tanto, todos los valores de absorbancia de esta tesis doctoral se han determinado tras su filtración según la norma ISO 7887:2011.

En la determinación de la absorbancia de cada muestra se realizó un barrido espectral en el rango entre 200 y 700 nm. En paralelo se midió el pH de la muestra ya que, con frecuencia, los colores dependen del valor del pH. Como valor de absorbancia se consideró el valor máximo registrado en el espectro visible (entre 400 y 700 nm).

También se midieron los valores de absorbancia UV y se registró el valor correspondiente a 254 nm o aromaticidad. El valor de absorbancia a esta longitud de onda hace referencia al contenido en compuestos orgánicos

aromáticos, ya que éstos absorben la radiación UV (Ravikumar and Gurol 1994) (Moraes, Quina et al. 2004) (García-Montaña, Torrades et al. 2006) (Torrades, García-Montaña et al. 2004a). A esta longitud de onda se registran las mayores absorbancias de estos compuestos al tiempo que se minimizan las posibles interferencias de otros componentes.

5.2.2. Métodos espectrofotométricos para la determinación de hierro y peróxido de hidrógeno en disolución

Determinación de hierro en disolución mediante el método de la o-fenantrolina

En los procesos de oxidación avanzada Fenton o foto-Fenton para el tratamiento de contaminantes en fase acuosa es necesaria la presencia de Fe^{2+} para la consecución de la reacción y conseguir la degradación de los compuestos. El ión ferroso en disolución actúa como catalizador en la reacción de oxidación con el peróxido de hidrógeno (Fenton) y la radiación UV (foto-Fenton). Por tanto, es muy importante conocer y controlar la concentración de este ión durante el proceso.

En la determinación de hierro en disolución mediante un método espectrofotométrico de los efluentes textiles se siguió la norma ISO 6332:1988 (ISO:6332 1988), equivalente a la norma 3500-Fe B APHA-AWWA-WEF (APHA-AWWA-WEF 2005). Este ión en disolución forma un complejo de color anaranjado-rojizo con tres moléculas de 1, 10-fenantrolina (a un pH ente 2 y 9). Sin embargo, a valores de pH superiores a 3 y presencia de otros iones se puede producir su precipitación a Fe^{3+} , por tanto para su medida se añade una solución tampón de ácido acético/acetato amónico (acetato amónico 250 gr./L y ácido ascórbico 700 ml/L). La absorbancia del complejo Fe^{2+} con 1, 10-fenantrolina se mide a 510 nm y es proporcional a la concentración de ión ferroso.

La coloración que presenten las muestras a la longitud de onda de lectura, como es el caso de los efluentes textiles, puede suponer una interferencia a tener en consideración. También la presencia de oxidantes, como el peróxido de

hidrógeno, pueden interferir en el método porque el ión ferroso se oxida a férrico, el cual no forma complejo con la o-fenantrolina. Se puede evitar esta oxidación si se añade ácido ascórbico a la muestra para reducir el Fe^{3+} a Fe^{2+} , y medir el hierro total en disolución. Realizando medidas periódicas durante el tratamiento permite comprobar si la cantidad de catalizador añadida inicialmente se mantiene o disminuye durante el tratamiento fotocatalítico.

Para la determinación del hierro total en los efluentes se siguieron las instrucciones del fabricante del espectrofotómetro descrito en el apartado 4.2.2. (puesta en marcha y preparación del equipo). Se prepara un blanco con 4 ml de agua desionizada, 1 ml de solución tampón ácido, 1 ml de ortofenantrolina en disolución 1 gr/L, y una punta de espátula de ácido ascórbico. Se agita ligeramente la mezcla y se espera entre 5 y 10 minutos. Se llena la cubeta de medida con la muestra filtrada mediante un filtro de jeringa de $0.45 \mu\text{m}$, se introduce en el espectrofotómetro con su longitud de onda fijada a 510 nm y se ajusta a cero.

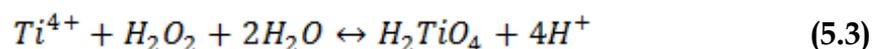
Paralelamente se prepara la muestra con el efluente a medir: se repiten las mismas cantidades de reactivos pero utilizando 4 ml del efluente. El espectrofotómetro nos indica una medida de absorbancia que trasladamos a la tabla de calibración establecida con anterioridad. La siguiente Tabla 5.13 ha sido la utilizada para establecer los valores de la recta de calibrado para Absorbancia / Concentración Fe^{2+} ($R^2 = 0.9996$).

Tabla 5.13 Valores de la recta de calibrado Fe^{2+}

Absorbancia	Concentración Fe^{2+} (mg/L)
1.300	10.098
1.164	9.020
1.036	8.006
0.910	7.008
0.783	6.002
0.657	5.003
0.531	4.005
0.405	3.006
0.278	2.000
0.152	1.002
0.089	0.502

Determinación espectrofotométrica de peróxido de hidrógeno

El reactivo que se emplea en los procesos de oxidación avanzada Fenton o foto-Fenton es el peróxido de hidrógeno. Será por tanto determinante para la eficiencia del proceso realizar un control de su concentración durante la duración del tratamiento de los efluentes textiles. Los test de peróxidos Merck® (descritos en el capítulo 4.1.) son un método sencillo y rápido, pero el uso de estas tiras con aguas coloreadas o para bajas concentraciones de peróxido no indica una lectura con exactitud. El método para determinar el peróxido de hidrógeno en disolución se basa en la reacción del oxisulfato de titanio (TiOSO_4) con el peróxido, en medio acuoso, para formar ácido pertitánico (ecuación 5.3). La lectura de la absorbancia se realiza a 410 nm y es proporcional a la concentración de peróxido de hidrógeno, siendo la proporción entre el reactivo de titanio y la muestra de 1:10 (Eisenberg 1943).



Para su determinación durante el tratamiento de los efluentes textiles se siguieron las instrucciones de puesta en marcha del espectrofotómetro (descrito en el apartado 4.2.2.). Se prepara un blanco con 5 ml de agua desionizada y 0.5 ml de disolución comercial de oxisulfato de titanio según normativa DEV (H 15) para ensayos de determinación de peróxidos. Se agita ligeramente la mezcla y se espera entre 1 y 5 minutos. Se llena la cubeta de medida con la muestra filtrada utilizando un filtro de jeringa de 0.45 μm y se introduce en el espectrofotómetro con su longitud de onda fijada a 410 nm. Realizamos su ajuste a cero antes de proceder al resto de lecturas.

Simultáneamente se prepara la muestra con el efluente a medir utilizando 5 ml del efluente y 0.5 ml de disolución de oxisulfato de titanio. La lectura indicada por el espectrofotómetro se traslada a la tabla de calibración calculada con anterioridad. Para evitar interferencias de iones (Cl^- , ion sulfato, NO_3^- ...) carbonatos o bicarbonatos, así como productos o subproductos resultantes del proceso de fotodegradación, la recta de calibración (solución de Oxisulfato de Titanio) se realizó utilizando aguas proveniente de efluentes textiles tratados

mediante proceso foto-Fenton con una absorbancia inferior a 0.01 UA. La siguiente Tabla 5.14 ha sido la utilizada para establecer los valores de la recta de calibrado para Absorbancia / Concentración de peróxido de hidrógeno en disolución ($R^2 = 0.9995$).

Tabla 5.14 Valores de la recta de calibrado H_2O_2

Absorbancia	Concentración H_2O_2 (mg/L)
1.905	100.0
1.794	90.0
1.378	70.0
1.178	60.0
0.979	50.0
0.788	40.0
0.592	30.0
0.490	25.0
0.383	20.0
0.293	15.0
0.172	10.0
0.096	5.0
0.040	2.5
0.018	1.0
0.006	0.5
0.000	0.1

5.2.3. Determinación de los espectros de reflectancia de las muestras textiles

El método para la determinación del color en textiles y el cálculo de diferencias de color se basa en las normas ISO 105-J01:1997 (ISO:105-J01 1997) e ISO 105-J03:1995 (ISO:105-J03 1995) respectivamente.

En el cálculo de diferencias de color y según dicta la norma “especifica un método de cálculo de la diferencia de color entre dos probetas del mismo material, medidas en las mismas condiciones, de modo que el valor numérico obtenido, $\Delta E_{cmc}(l:c)$, exprese cuantitativamente la diferencia total de color entre las dos probetas. Esta norma permite especificar un valor máximo (tolerancia), que depende solamente del grado de aproximación exigido a la imitación del color, para un determinado uso final del textil, pero no del color en sí, ni tampoco de las características de la diferencia de color.”

Para realizar la comparación entre las muestras se obtuvo el espectro de reflectancia y la curva K/S a longitudes de onda entre 400 y 700 nm, basada en la ley de Kubelka/Munk:

$$\frac{K(\lambda)}{S(\lambda)} = \frac{[1 - R_{\infty}(\lambda)]^2}{2 * R_{\infty}(\lambda)} \quad (5.4)$$

En la que: $K(\lambda)$ Coeficiente de absorción espectral

$S(\lambda)$ Coeficiente de difusión espectral

$R_{\infty}(\lambda)$ Factor de reflectancia intrínseca espectral

En la parte superior izquierda de la siguiente Figura 5.2 se muestran las coordenadas cromáticas CIELAB en coordenadas cartesianas: la claridad L^* adopta valores que van desde 0 para el negro hasta 100 para el blanco, mientras que a^* y b^* forman un plano perpendicular a la claridad o luminosidad. El origen de los ejes principales del plano corresponde al valor 0, los valores positivos de a^* ($a^* > 0$) presentan tendencia hacia el rojo, mientras que los negativos ($a^* < 0$) serán colores verdosos. El eje de las coordenadas b^* cuando adopta valores positivos ($b^* > 0$) tiende hacia colores amarillos y si los valores son negativos ($b^* < 0$) los colores serán azules.

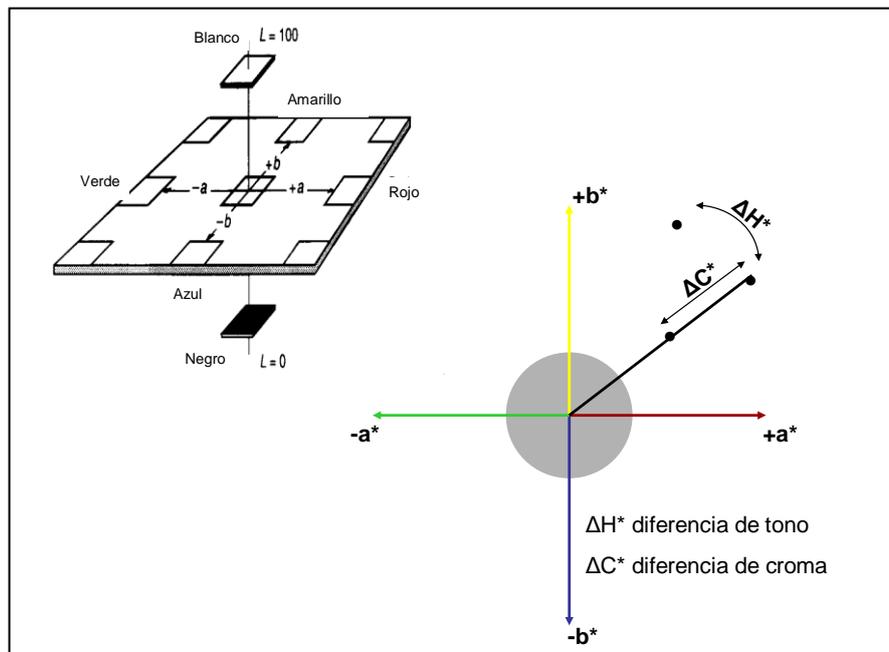


Figura 5.2 Coordenadas colorimétricas CIELAB

En la misma figura en el esquema inferior de la derecha se representa el espacio de color L^*C^*h , el cual utiliza en coordenadas polares el mismo espacio CIELAB. Al igual que en el anterior, la claridad L^* adopta valores de 0 a 100, el croma C^*_{ab} ($=[a^{*2} + b^{*2}]^{1/2}$) adopta valores de 0 a 60, y el matiz o tono h_{ab} ($=\arctan [b^*/a^*]$) expresado en la escala de 0° a 360° .

Para la determinación de los espectros de reflectancia se utilizó el espectrofotómetro MINOLTA descrito en el apartado 4.2.3. utilizando el iluminante D65, observador 10° y ΔE_{cmc} (2:1) del espacio de color CIELAB. El equipo registra los espectros de reflectancia de los textiles tintados y se comparan con la muestra patrón en la que se ha utilizado agua desionizada. El programa informático del espectrofotómetro a partir de las diferencias de claridad (ΔL^*), matiz o tono (ΔH^*), croma (ΔC^*) y coordenadas CIELAB (Δa^* , Δb^*), de dos muestras coloreadas, calcula la diferencia de color ΔE^*_{ab} , para juzgar la aceptabilidad de imitación de un color o tolerancia pasa / falla.

5.2.4. Determinación de la tensión superficial

La tensión superficial es una medida del equilibrio de fuerzas de adhesión y de cohesión existentes en un líquido y se expresa en unidades de fuerza por unidad de longitud (N/m). En el seno del líquido éstas se compensan y dan un resultado nulo, pero en las proximidades de la superficie (al disminuir el número de partículas) se presenta una fuerza hacia el interior del líquido. El método para la determinación de la tensión superficial de líquidos se basa en la norma UNE-EN 14370:2005 (UNE-EN:14370 2005).

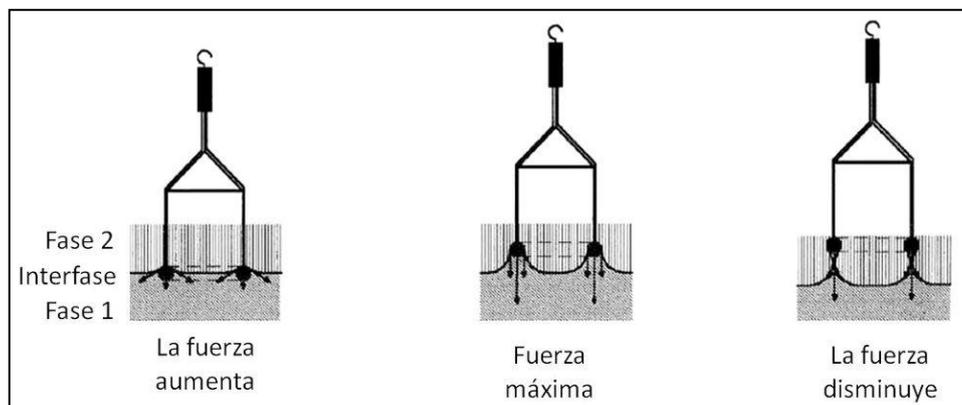


Figura 5.3 Procedimiento del método Du Noüy

El método del tensiómetro de Du Noüy es una medida dinámica consistente en suspender verticalmente (del brazo de una balanza de precisión) un anillo de platino sobre la muestra a medir (Noüy 1919). A continuación, éste se sumerge unos centímetros en el líquido y posteriormente, mediante un sistema manual de engranajes, se eleva lentamente hasta que se separa de la muestra. El método se fundamenta en medir la fuerza necesaria para separar el anillo a través de la interfase, siendo la tensión máxima cuando el menisco que forma el líquido se rompe. La expresión utilizada para indicar la relación entre esta fuerza y la tensión superficial (σ) es:

$$\sigma = \frac{\beta F}{2 \pi D} \quad (5.5)$$

donde F es la fuerza ejercida sobre el anillo en milinewtons, β es un factor de corrección y D es el diámetro medio del anillo, en centímetros. Para tener un nulo de contacto cero, se utilizan anillos de platino perfectamente limpios y es esencial que el anillo repose plano sobre la superficie líquida.

La balanza de precisión interna registra la fuerza máxima necesaria para romper el menisco formado antes de su separación. La calibración del equipo se realiza tomando como referencia la tensión superficial del agua destilada ultrapura a 20°C (72.75 mN/m). La siguiente Tabla 5.15 muestra la variación que se produce en este valor a distintas temperaturas.

Tabla 5.15 Valores de la tensión superficial del agua a distintas temperaturas

Temperatura °C	Tensión superficial (mN/m)
10	74.22
11	74.07
12	73.93
13	73.78
14	73.64
15	73.49
16	73.34
17	73.19
18	73.05
19	72.90
20	72.75
21	72.59
22	72.44
23	72.28
24	72.13
25	71.97
26	71.82

27	71.66
28	71.50
29	71.35
30	71.18
40	69.56

El procedimiento experimental seguido para determinar la tensión superficial inicial de los efluentes y la registrada después de su tratamiento fue el siguiente. Primero se elimina del anillo de platino del equipo descrito en 4.2.4. cualquier sustancia residual adherida de usos anteriores. Para ello, se retira el anillo cuidadosamente y se calienta exponiéndolo a una llama hasta que se aprecie el cambio de color a rojo, pero teniendo cuidado de sobrecalentarlo. Se coloca el anillo de nuevo en el equipo y se siguen las instrucciones del fabricante para su ajuste a cero. Se prepara la muestra en un vaso de vidrio y se coloca sobre la plataforma dispuesta en el equipo.



Figura 5.4 Anillo de platino y vaso

Se introduce en la muestra y se eleva lentamente mediante el sistema de engranajes hasta que se separa el anillo de la muestra. La fuerza máxima necesaria para romper el menisco del líquido, expresada en mN/m, queda registrada en el visor digital.

5.2.5. Determinación de Carbono Orgánico Disuelto (COD) y Nitrógeno Total (NT)

Como se indicó en el apartado 4.2.5. (Analizador de Carbono Orgánico Total) en los ensayos realizados durante la investigación de esta tesis doctoral se midieron siempre muestras líquidas, por tanto los valores registrados corresponden al carbono orgánico disuelto (COD). Se considera COD al carbono orgánico de la muestra filtrada utilizando un filtro de $0.45\ \mu\text{m}$, y carbono orgánico particulado (COP) al carbono orgánico que atraviesa un filtro de $0.12\ \mu\text{m}$ (Danielsson 1982) (Larson and Weber 1994).

La determinación del COD permite evaluar y comparar el grado de mineralización de los efluentes tras su tratamiento fotocatalítico. El método para la determinación del carbono orgánico total se basa en la norma UNE-EN 1484:1998 (UNE-EN:1484 1998). El equipo mide el Carbono Total (CT) y posteriormente el Carbono Inorgánico Total (CIT) disueltos en la muestra. La diferencia entre los dos valores indica el Carbono Orgánico Disuelto (COD).

Esta técnica analítica se basa en la combustión catalítica de la muestra a 680°C en un horno con un catalizador de platino soportado sobre pequeñas esferas de alúmina. El CT de la muestra se oxida a CO_2 , el cual es arrastrado por el flujo de oxígeno de alta pureza. Después de ser enfriado y secado mediante un deshumidificador se mide mediante un detector de infrarrojo no dispersivo (NDIR). El área del pico que se genera es proporcional a la cantidad de carbono de la muestra, cifra que es integrada mediante un procesador de datos para indicar la cantidad de carbono (mgC/L). Para medir el CIT la muestra se introduce en un recipiente con ácido fosfórico (H_3PO_4) y se burbujea aire. La descomposición de los carbonatos y bicarbonatos de la muestra genera CO_2 , el cual sigue el mismo procedimiento de cuantificación que el CT. El dispositivo también tiene instalado un generador de ozono (con equipo térmico de destrucción de ozono) para medir la cantidad de nitrógeno total (mgNT/L) que reacciona con los compuestos nitrogenados mediante un detector de quimioluminiscencia en el IR a $1200\ \text{nm}$.

Para la determinación del COD, CID y NT de los efluentes iniciales y después de su tratamiento se siguieron las instrucciones del fabricante del aparato (puesta en marcha y estabilización de la línea base). Se prepara la muestra filtrada en el vial y se coloca en la bandeja de auto-muestreo e inyección. El equipo realiza las medidas de forma autónoma después de indicarle mediante el programa informático el o los rangos a utilizar de los valores a cuantificar.

5.2.6. Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La demanda química de oxígeno de un agua es la cantidad de oxígeno consumido en la oxidación de la materia (orgánica e inorgánica) presente en la misma, en condiciones específicas de agente oxidante, temperatura (148°C) y tiempo (2 horas). Las sustancias oxidables de la muestra se oxidan en una solución fuertemente ácida utilizando dicromato potásico en presencia de sulfato de plata como catalizador. Trascorrida la digestión de la muestra se mide por espectrofotometría la concentración de iones de cromo (III), con coloración verdosa, que se han generado a partir del dicromato.

Este ensayo permite estimar la cantidad de materia oxidable en la muestra y se expresa en miligramos de oxígeno consumido por litro (mgO_2/L). El método para la determinación de la demanda química de oxígeno se basa en la norma ISO 6060:1989 (ISO:6060 1989).

Para la determinación de la DQO se utilizan los kits Spectroquant® de Merck descritos en el apartado 4.2.6. Los kits se componen de tubos Corning de vidrio Pyrex de 16x100 mm con 10 ml de capacidad. Se han utilizado dos rangos de medida según la DQO de los efluentes textiles a analizar (10 - 150 mgO_2/L) o (25 - 1500 mgO_2/L). Estos tubos de reacción contienen el dicromato potásico y el sulfato de plata y se emplean para la digestión de la muestra a analizar.

Tras agitar el tubo para disolver los sólidos de sulfato de plata depositados en el fondo se añaden 3 ml de muestra y se agita de nuevo para su homogeneizado. Se asegura el cierre estanco del tubo con su tapón con junta de teflón y se

colocan en el bloque del termo-reactor (descrito en el apartado 4.2.6.) durante un tiempo mínimo de 120 minutos a 148°C. Trascurrido el tiempo, se deja enfriar el tubo a temperatura ambiente de laboratorio al menos 30 minutos y se mide en el fotómetro MERCK modelo NOVA 60.

La comprobación del buen funcionamiento del equipo se puede evaluar mediante un patrón de hidrogenoftalato potásico. Para ello se preparan diluciones conocidas a partir de una dilución de 8.503 gr de hidrogenoftalato en 1000 ml de agua desionizada, que equivale a una DQO de 10000 mgO₂/L.

5.2.7. Determinación de la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO₅)

La demanda bioquímica de oxígeno de un agua a los cinco días de incubación en oscuridad (a 20°C) determina la cantidad de oxígeno consumido por microorganismos aerobios para la degradación de la materia orgánica presente en la misma. El fundamento del ensayo es bioquímico ya que se mide la cantidad de oxígeno que necesita la flora microbiana, descrita en el apartado 4.2.7., para mineralizar en 'n' días la materia de carácter orgánico presente en la muestra. Este método para la determinación de la demanda bioquímica de oxígeno se basa en la norma ISO 5815:1989 (ISO:5815 1989).

Este ensayo, también denominado demanda biológica de oxígeno, se realiza a con agitación magnética constante y puede considerarse como un método en el cual los microorganismos aerobios oxidan la materia orgánica hasta dióxido de carbono y agua. Como el ensayo se realiza en frascos cerrados herméticamente permite también evaluar la potencial biodegradabilidad de compuestos orgánicos volátiles.

Para la realización del ensayo se prepara en un frasco de incubación una cantidad de agua determinada y también una cantidad de flora bacteriana concreta. Durante 5 días en oscuridad y en agitación y temperatura constantes, los microorganismos consumen entre el 75 % y 85 % de la materia orgánica

(según constitución de la muestra). En todo este tiempo éstos consumen todo o parte del oxígeno del recipiente y liberan CO_2 . Al colocar una trampa alcalina en el interior del cierre del envase para transformar el CO_2 a bicarbonato, se produce una depresión que queda registra diariamente por el sensor de forma continua y guardada automáticamente cada 24 horas.

El procedimiento para determinar la demanda bioquímica de oxígeno de los efluentes textiles durante 5 días se realizó mediante el sistema de frascos y biómetros de la marca WTW, Weilheim (Alemania) descritos en el apartado 4.2.8. Este método se puede utilizar para valores de DBO entre 0 y 4000 mgO_2/L y el volumen de muestra utilizado depende del valor estimado de DBO a los 5 días.

Los frascos tienen un volumen máximo de 500 ml y según la cantidad de muestra que se utilice (entre 22 ml y 432 ml) varía la cantidad de oxígeno restante en el interior del recipiente.

Por tanto, si se estima que la muestra es muy biodegradable se debe utilizar poca cantidad de muestra. Por el contrario, si se cree que la muestra es poco biodegradable se puede utilizar mayor volumen de muestra. Otro aspecto importante a considerar en la realización de este ensayo con efluentes textiles es la interferencia que producen los efluentes con altas cantidades de sales en disolución sobre los microorganismos. En estos efluentes se deben realizar diluciones para evitar valores erróneos en los ensayos.

Antes de introducir la muestra en el frasco de incubación hay que ajustar su pH a valores entre 6.5 y 8. Se anotan las cantidades de muestra utilizada en cada ensayo y se vierten en los recipientes de incubación junto con un agitador magnético. Se dejan atemperar en el refrigerador a 20°C en agitación continua durante 10 - 15 minutos, se añade el inhibidor de nitrificación N-Aliltiourea y a continuación las soluciones salinas indicadas en la norma ISO 5815:1989 (tampón fosfatos, cloruro férrico, cloruro cálcico y sulfato magnésico). Después de unos minutos en agitación para su homogeneización se añade el inóculo procedente de la EDAR y se coloca en el cuello de cada recipiente la trampa alcalina de goma con dos comprimidos de hidróxido sódico.

A continuación se cierra herméticamente cada frasco mediante el sensor piezoresistivo electrónico OXITOP®.

Para iniciar los ensayos se presionan a la vez los dos pulsadores de cada OXITOP® hasta que aparezca en el visor "00". Cada sensor registra la caída de presión producida por el oxígeno consumido por los microorganismos en el interior del envase (pulsador derecho), y la guarda automáticamente cada 24 horas durante los 5 primeros días (pulsador izquierdo).



Figura 5.5 Sensor electrónico OXITOP®

El sensor registra valores entre un rango de 0 a 40 y para conocer el valor de DBO (mgO_2/L) es necesario aplicar a estos valores un factor multiplicador facilitado por el fabricante, según el volumen utilizado en cada muestra.

Es importante filtrar la muestra si presenta partículas en suspensión y es aconsejable preparar un blanco comparativo con la misma cantidad de agua desionizada que las muestras y resto de productos.

5.2.8. Determinación y normalización de la Radiación solar

La radiación solar ultravioleta (directa y difusa) recibida durante la realización de los ensayos fotocatalíticos en la planta piloto se registró mediante un radiómetro ACADUS 85 descrito en el apartado 4.3.4. Este radiómetro indica la radiación instantánea recibida en unidades de potencia/superficie (W/m^2) y también la energía acumulada durante el ensayo en ($\text{W} \cdot \text{h}$).

En los tratamientos de fotocátalisis solar se registra la radiación instantánea y acumulada durante el tiempo de tratamiento. Sin embargo, utilizar el tiempo de duración del ensayo o el tiempo de residencia de la muestra en el foto-reactor no son variables útiles para comparar distintos ensayos (Malato, Blanco et al. 2000). La radiación incidente es variable a lo largo del día y por efecto de las nubes, hechos que producen una variación de los valores de radiación instantánea registrados en un mismo ensayo, así como distintos valores de radiación acumulada en ensayos con idéntico tiempo experimental (Malato, Blanco et al. 2000a).

Para la normalizar los valores de radiación solar acumulada y poder comparar ensayos fotocatalíticos se utiliza el término “ t_{30W} ”. Éste se define como el tiempo de tratamiento normalizado considerando una radiación promedio durante todo el ensayo de 30 W/m^2 . Para su cálculo se emplea la ecuación (5.6)

$$t_{30W} (\text{min}) = \frac{R_{ac} \cdot 60 \left(\frac{\text{min}}{\text{h}}\right) \cdot V_i}{R_m \cdot A \cdot V_T} \quad (5.6)$$

Siendo R_{ac} la radiación acumulada en $\text{W} \cdot \text{h}$, V_i el volumen de muestra irradiado en litros (L), R_m la radiación media (considerada 30 W/m^2), A el área irradiada del reactor (m^2) y V_T el volumen total de la planta en litros (L) (Malato, Blanco et al. 2002b) (Malato, Cáceres et al. 2003) (Hincapié, Maldonado et al. 2005).

5.3. Tratamiento de efluentes textiles

Se ha demostrado que el tratamiento de efluentes industriales textiles mediante procesos de oxidación avanzada (UV/TiO₂; UV/O₃; UV/H₂O₂; UV/H₂O₂/Fe²⁺) resulta efectivo para su decoloración y mineralización. Los ensayos realizados en esta tesis doctoral han sido aplicando principalmente un tratamiento de fotocátalisis homogénea UV/H₂O₂/Fe²⁺ (o proceso foto-Fenton) en laboratorio utilizando un simulador o en reactores abiertos y en planta piloto con radiación solar. Simultáneamente se realizaron ensayos de catálisis homogénea en oscuridad con H₂O₂/Fe²⁺ (o proceso Fenton).

También se realizaron estudios comparativos de fotocátalisis heterogénea (UV/TiO₂) – homogénea (UV/H₂O₂/Fe²⁺) a un efluente final homogeneizado en simulador solar. Además, se comprobó el efecto de la fotólisis solar a los efluentes provenientes de tinturas por agotamiento de diversas materias.

5.3.1. Tratamiento de efluentes textiles mediante fotólisis solar

Para comprobar la degradación potencial de los efluentes textiles mediante radiación solar se realizaron ensayos simultáneos en los reactores de vidrio descritos anteriormente (4.3.1.). La finalidad principal de estos ensayos fue comprobar si únicamente la fotólisis solar resulta efectiva para la decoloración de los que presentan mayor coloración procedentes de tinturas por agotamiento (ver apartado 5.1.1.). Se eligieron muestras representativas de los diferentes efluentes textiles provenientes de los procesos de tintura por agotamiento más comunes de distintas fibras, tanto de origen natural como sintéticas.

Con estos ensayos se intentó representar el efecto producido por la radiación solar sobre los efluentes si se vierten en un medio natural acuático, y permaneciendo las muestras completamente irradiadas. Los ensayos se realizaron durante julio y agosto, meses con los mayores periodos de radiación solar y el mejor ángulo de incidencia. Se tomaron imágenes iniciales de los efluentes y cada dos días ininterrumpidamente hasta un tiempo total de 40 días.

5.3.2. Tratamiento de efluentes textiles mediante fotocátalisis heterogénea (UV/TiO₂)

Desde la publicación del primer ensayo en el que se utilizó el TiO₂ para la degradación del hidrocarburo bifenilo (Carey, Lawrence et al. 1976) este catalizador ha demostrado su utilidad para el tratamiento de compuestos orgánicos en medio acuoso (Legrini, Oliveros et al. 1993).

El tratamiento de efluentes textiles mediante fotocátalisis heterogénea se realiza principalmente usando en catalizador (TiO_2) en suspensión, aunque también se han encontrado estudios realizados con el catalizador fijado sobre distintos soportes. De este modo se evitan las posteriores etapas de decantación y filtrado del catalizador para su reutilización.

Los ensayos de fotocátalisis heterogénea se realizaron en simulador solar con agitación continua y se utilizaron reactores de vidrio abiertos para el tratamiento de un efluente final homogeneizado. Aunque se han realizado ensayos utilizando radiación solar y tan solo 200 mg/L de catalizador en diferentes foto-reactores (Malato, Blanco Galvez et al. 2004), para el tratamiento de efluentes coloreados (Vilar, Gomes et al. 2009) y contaminantes orgánicos como pesticidas (Arques, Amat et al. 2007), para el tratamiento y decoloración de efluentes textiles se recomienda una cantidad mínima de catalizador de 1 gr/L (Arslan, Balcioglu et al. 2000a) (Arslan-Alaton, Akmehmet Balcioglu et al. 2002) (Kanmani and Thanasekaran 2003) (Konstantinou and Albanis 2004) (Chatzisyneon, Petrou et al. 2013).

Se utilizaron 250 ml del efluente textil homogeneizado sin modificar el pH inicial (pH 9). Como catalizador se añadió 1 gr/L de Aeroxide[®] TiO_2 P-25 de Degussa (descrito en el apartado 4.1.) y se mantuvo en agitación durante 5 minutos para su completa homogeneización. Entonces se colocó la muestra en el simulador (descrito en el apartado 4.3.2.) siguiendo las instrucciones del fabricante para su puesta en marcha y estabilización de la lámpara. Se realizaron ensayos de fotocátalisis de 180 minutos de duración, tiempo suficiente para conseguir una disminución en la absorbancia de los efluentes superior al 80 % (Pey 2008).

Cada 60 minutos se tomaron muestras para comprobar la disminución de COD. Acabado el tratamiento se dejó reposar la muestra durante 24 horas en oscuridad, se filtró utilizando filtros circulares de 35 μm (descritos en el capítulo 4.1.). Finalmente se analizaron los principales parámetros para su comparación con los valores iniciales.

5.3.3. Tratamiento de efluentes textiles mediante fotocatalisis homogénea: procesos Fenton y foto-Fenton

Ambos procesos de catálisis homogénea han demostrado su efectividad en el tratamiento de compuestos recalcitrantes como los que contienen los efluentes textiles (Safarzadeh-Amiri, Bolton et al. 1997) (Vogelpohl and Kim 2004) (Machulek, Silvio et al. 2013).

Tratamiento de efluentes textiles mediante proceso Fenton

Los ensayos de fotocatalisis homogénea mediante proceso Fenton se realizaron en oscuridad y agitación continua utilizando reactores de vidrio abiertos. Éstos se colocaron sobre el agitador magnético y se envolvieron completamente con lámina de aluminio para impedir la iluminación de la muestra.

En cada ensayo se utilizaron 250 ml del efluente textil (sin dilución) y se ajustó el pH a 2.7 - 2.8 con H_2SO_4 . Se realizaron ensayos comparativos a temperatura ambiental de laboratorio (20 °C) y a temperatura (60 °C). A continuación se añadió la cantidad de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) requerida según las condiciones experimentales establecidas. Después de 10 minutos para su disolución y homogeneización de la muestra se comprobó el hierro total en disolución. Cuando se agregó el peróxido de hidrógeno, determinado según la DQO de la muestra, se empezó a contabilizar el tiempo del ensayo. Se tomaron muestras periódicas (cada 30 y/o 60 minutos) para registrar la disminución de la absorbancia del efluente y se comprobó la cantidad de H_2O_2 .

La duración del ensayo se condicionó hasta la completa descomposición del peróxido de hidrógeno. Acabado el tratamiento se dejó la muestra en reposo durante 24 horas en oscuridad y se filtró utilizando filtros circulares de 35 μm (descritos en el capítulo 4.1.). Se comprobó de nuevo el hierro total disuelto y se ajustó el pH de la muestra a valores entre 8.5 y 9 con NaOH para producir la precipitación del hierro en disolución a hidróxido de hierro.

En algunos casos resultó necesario incrementar el pH a valores entre 11 y 11.5 para que se produjera la mencionada precipitación. Finalmente se realizó un nuevo filtrado de la muestra antes de su caracterización final.

Tratamiento de efluentes textiles mediante proceso foto-Fenton

Los ensayos de fotocátalisis homogénea aplicando el proceso foto-Fenton se realizaron en planta piloto solar y en reactores de vidrio abiertos. Éstos últimos con agitación magnética continua y utilizando luz solar o en simulador solar. El uso del simulador solar es adecuado para la realización de series de experimentos en los que la energía radiante durante los ensayos sea constante y siempre la misma, variable difícilmente controlable cuando se emplea luz solar.

En cada ensayo se utilizaron 250 ml del efluente textil y se ajustó el pH de la muestra a 2.7 - 2.8 con H_2SO_4 . Se realizaron ensayos comparativos a temperatura ambiental de laboratorio (20 °C) y a temperatura (60 °C). A continuación se añadió la cantidad de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) según las condiciones experimentales establecidas. Trascurridos 10 minutos para su disolución y homogeneización de la muestra se comprobó el hierro total en disolución. Entonces se expuso la muestra a la radiación solar o se colocó en el simulador (descrito en el apartado 4.3.2.), siguiendo las instrucciones del fabricante para su puesta en marcha y estabilización de la lámpara.

Cuando se agregó el peróxido de hidrógeno, determinado según la DQO de la muestra, empezó a contabilizar el tiempo del ensayo. Se tomaron muestras periódicas (cada 30 y/o 60 minutos) para registrar la disminución de la absorbancia del efluente y también se comprobó la cantidad de H_2O_2 . La duración del ensayo se condicionó hasta la completa descomposición del peróxido de hidrógeno.

Acabado el tratamiento se dejó la muestra en reposo durante 24 horas en oscuridad y se filtró utilizando filtros circulares de 35 μm (descritos en el capítulo 4.1.).

Se comprobó de nuevo el hierro total disuelto y se ajustó el pH de la muestra a valores entre 8.5 y 9 con NaOH para producir la precipitación del hierro en disolución a hidróxido de hierro. En algunos casos resultó necesario incrementar el pH a valores entre 11 y 11.5 para que se produjera la mencionada precipitación. Finalmente se realizó un nuevo filtrado de la muestra y se registraron sus parámetros para compararlos con los valores iniciales.

El tratamiento mediante proceso foto-Fenton en planta piloto solar (descrita en el apartado 4.3.4.) se realizó en la azotea de la Universitat Politècnica de València (Campus de Alcoi) Latitud: 38° 41' 41,33" Norte, Longitud: 0° 281' 31,93" Oeste. Los ensayos se iniciaron entre las 9 y 10 de la mañana finalizando a las 18 horas y se efectuaron indistintamente en cualquier época del año, incluyendo tanto los meses de diciembre o enero, como junio y julio.

La siguiente Tabla 5.16 resume los valores de radiación y temperatura de los tratamientos de fotocatalisis en planta piloto utilizando luz solar

Tabla 5.16 Valores de radiación y temperatura en planta piloto solar

Radiación Puntual (W/m^2)					
Verano			Invierno		
Mínima	Máxima	Media	Mínima	Máxima	Media
4.2 – 38.0	27.8 – 44.2	21.1 – 42.4	4.0 – 17.0	23.0 – 25.4	15.2 – 22.4
Radiación Acumulada ($W\cdot h$)					
Verano			Invierno		
5.4 – 97.1			13.2 – 15.1		
Radiación Acumulada (t_{30W})					
Verano			Invierno		
19.2 – 345.7			47.0 – 53.8		
Temperatura ($^{\circ}C$)					
Verano			Invierno		
27.1 – 47.7			13.7 – 26.2		

En cada ensayo se utilizaron entre 4 y 5 litros del efluente textil sin dilución. En laboratorio se ajustó el pH de la muestra a 2.7 - 2.8 con H_2SO_4 y seguidamente se añadió la cantidad de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) según las condiciones experimentales establecidas. Trascurridos 15 minutos para su disolución y homogeneización de la muestra se comprobó el hierro total en disolución antes del inicio del ensayo.

La muestra del efluente a tratar se volcó en el depósito de la planta y se puso en marcha la bomba de circulación y resto de sistemas de control. Seguidamente se agregó el peróxido de hidrógeno, determinado según la DQO de la muestra, y se empezó a contabilizar el tiempo del ensayo. Se tomaron muestras periódicas (cada 15, 30 y 60 minutos) para registrar la disminución de la absorbancia del efluente y comprobar la cantidad de H_2O_2 . Como en los ensayos anteriores, la duración del ensayo se condicionó hasta la completa descomposición del peróxido de hidrógeno.

Acabado el tratamiento se retiró la muestra de la planta y se dejó en reposo durante 24 horas en oscuridad. Entonces se realizó su filtrado mediante filtros circulares de 35 μm (descritos en el capítulo 4.1.).

Se comprobó de nuevo el hierro total disuelto y para producir la precipitación de éste a hidróxido de hierro se ajustó el pH de la muestra a valores entre 8.5 y 9 con NaOH . También resultó necesario incrementar el pH a valores entre 11 y 11.5 para que se produjera la mencionada precipitación en la mayoría de las muestras tratadas. Finalmente se realizó un nuevo filtrado y se registraron sus parámetros para compararlos con los valores antes del tratamiento.

5.4. Tintura de textiles

Como ya se indicó en los objetivos de la tesis, finalizado el tratamiento de los efluentes textiles mediante fotocatalisis solar homogénea (proceso foto-Fenton), se comprobó la reutilización de estas aguas en nuevas tinturas de las materias textiles más comúnmente utilizadas. La reutilización de estos efluentes tratados en nuevos procesos textiles de lavado, tintura o acabado por las empresas que los generan supondría un ahorro económico para las mismas y al tiempo un remedio medioambiental al disminuir el consumo de agua como recurso natural. Se eligieron entre todos los procesos textiles los de tintura porque son los que requieren un agua con los mayores requerimientos de calidad para la correcta aplicación, rendimiento e igualación de los colorantes y auxiliares.

En la realización de las tinturas se emplearon las materias textiles (flocas y tejidos) descritas en el capítulo 4.1. y los reactivos de tintura presentados en la Tabla 4.1. Se utilizaron los colorantes comerciales especificados en el capítulo 4.1. con distintos cromóforos (Azo, Antraquinona, Oxacina y Ftalocianina) de forma unitaria y algunos en tricromía. Los equipos de tintura de laboratorio donde se realizaron las tinturas fueron los detallados en el apartado 4.4.1.

Las tinturas por agotamiento de laboratorio se realizaron siguiendo un proceso "All-in" en vasos de tintura de vidrio o de acero inoxidable abiertos, como también en recipientes de acero inoxidable cerrados, según las distintas materias y los equipos utilizados. Tanto con las flocas como con los tejidos se utilizaron muestras de 10 g. de materia. En cada uno de los ensayos comparativos de tintura se preparó una muestra utilizando agua desionizada que se consideró como patrón de referencia y otra muestra usando el efluente tratado en los reactores abiertos o en planta piloto. De este modo, cada ensayo de tintura se referenció como:

- "Patrón x (colorante)": tintura utilizando agua desionizada
- "Efluente x (colorante)": tintura utilizando el efluente tratado

5.4.1. Tintura de acrílica

Para las tinturas de floca acrílica se utilizaron los colorantes básicos:

- Rojo Maxilon GRL (C.I. 110825 BASIC RED 46)
- Azul Astrazon FGGL 300% (C.I. 11105 BASIC BLUE 41)

Los dos en formato comercial y según los suministran las empresas productoras. Estas tinturas por agotamiento se realizaron utilizando para cada una de ellas un único colorante.

En la preparación de los baños de tintura con los colorantes básicos se dispusieron:

- Baño de tintura patrón: 200 ml de agua desionizada al que se añadió 1 ml/L de Ácido Fórmico. Se comprobó su valor de pH (4.0) y se rotuló la muestra como "Patrón x (colorante)".
- Baño con el efluente tratado: 200 ml del efluente al que se añadió la cantidad necesaria de Ácido Fórmico para ajustar su pH al del baño de tintura patrón (4.0). Se tituló la muestra como: "Efluente x (colorante)".

Se completaron los baños a la relación 1/25 añadiendo 50 ml de la disolución del colorante preparada a 1 g/L. Se introdujeron las muestras de floca acrílica en los recipientes de tintura cerrados y se dispusieron en los equipos de tintura de laboratorio. Seguidamente se puso en funcionamiento el sistema mecánico de agitación continua del equipo.

Las condiciones de las tinturas por agotamiento de floca acrílica con colorantes básicos fueron:

- ✚ Intensidad de tintura del 0.5% s.p.f. (sobre peso fibra)
- ✚ Relación de baño de 1/25 (materia/baño)
- ✚ Ácido Fórmico (HCOOH): 1 ml/L

Las tinturas se realizaron mediante un proceso “All-in” siguiendo la gráfica de tintura de la Figura 5.6:

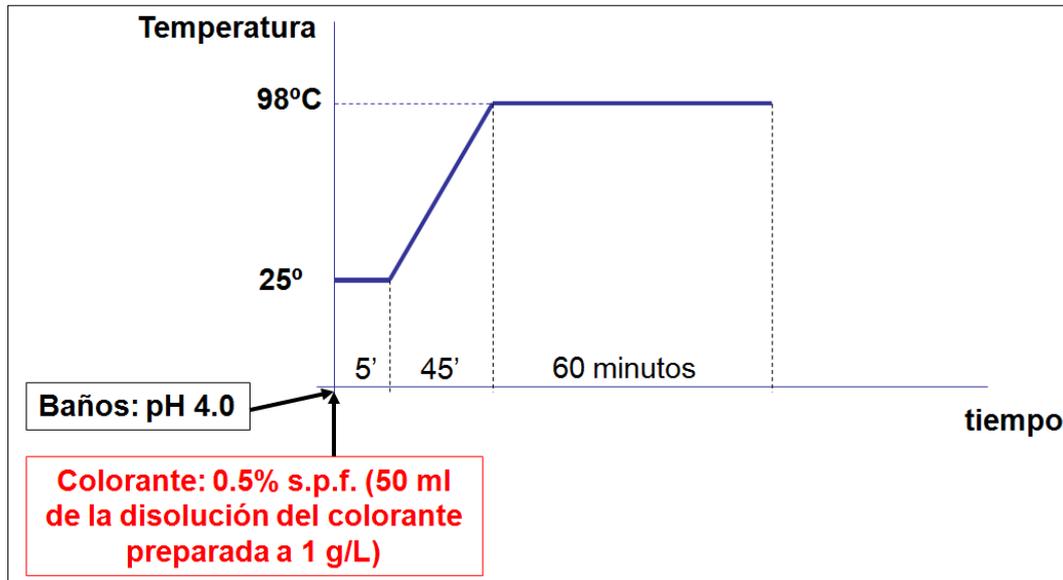


Figura 5.6 Gráfica de tintura de floca acrílica con colorantes básicos

Acabadas las tinturas se enfriaron y enjuagaron las muestras de floca para posteriormente dejarlas secar a temperatura ambiente.

5.4.2. Tintura de poliamida

En las tinturas del tejido calado de poliamida se usaron los colorantes ácidos:

- Escarlata Nylosan 4G (C.I. 14690 ACID ORANGE 19)
- Verde Acidol M-FGL (CAS 71872-22-5 ACID GREEN 108)

Los dos en formato comercial y según los suministran las empresas productoras. Las tinturas de poliamida por agotamiento se realizaron utilizando cada vez un único colorante. En la preparación de los baños de tintura con los colorantes ácidos se dispusieron:

- Baño de tintura patrón: 300 ml de agua desionizada al que se añadió 0.5 ml/L de Ácido Fórmico. Se comprobó su valor de pH (5.2) y se marcó la muestra como “Patrón x (colorante)”.

- Baño con el efluente tratado: 300 ml del efluente al que se ajustó su valor de pH al del baño de la tintura patrón pH (5.2) y se rotuló la muestra como: "Efluente x (colorante)".

Se completaron los baños de tintura abiertos a la relación 1/35 añadiendo 50 ml de la disolución del colorante preparada a 1 g/L. Se prepararon los tejidos en las varillas de acero inoxidable porta-tejidos. Los recipientes de tintura se dispusieron en los equipos de tintura de laboratorio y se introdujeron las varillas con los tejidos. Inmediatamente se puso en funcionamiento el sistema mecánico de agitación continua del equipo.

Las condiciones de las tinturas por agotamiento de los tejidos de poliamida con colorantes ácidos fueron:

- ✚ Intensidad de tintura del 0.5% s.p.f. (sobre peso fibra)
- ✚ Relación de baño de 1/35 (materia/baño)
- ✚ Ácido Fórmico (HCOOH): 0.5 ml/L

Las tinturas se realizaron mediante un proceso "All-in" siguiendo la siguiente gráfica de tintura (Figura 5.7):

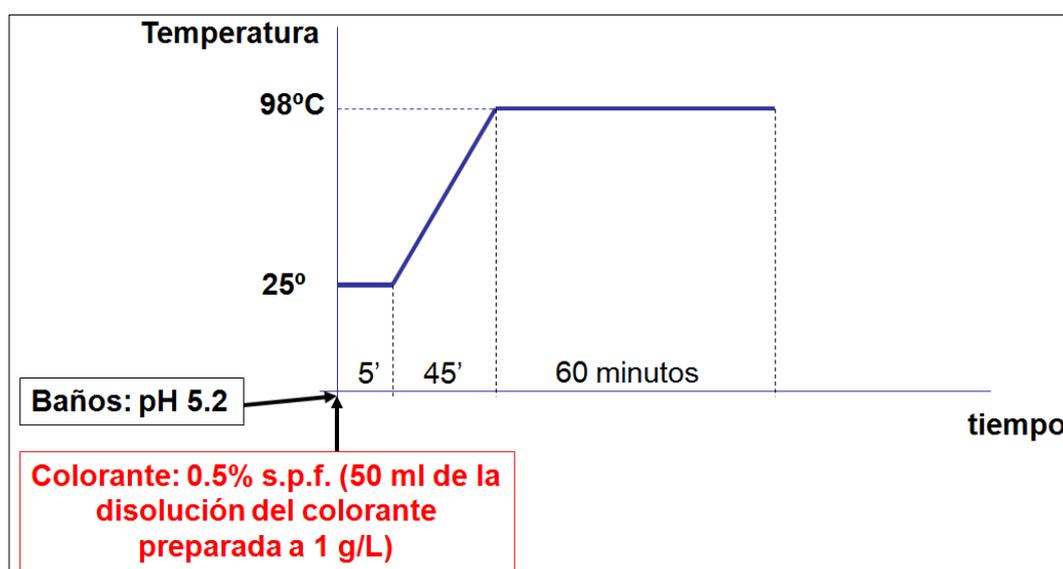


Figura 5.7 Gráfica de tintura para poliamida con colorantes ácidos

Acabadas las tinturas se enfriaron los recipientes y enjuagaron los tejidos para posteriormente dejarlos secar a temperatura ambiente.

5.4.3. Tintura de poliéster

Para las tinturas de floca y tejidos de poliéster se utilizaron los colorantes dispersos:

- Rojo brillante Foron E-2BL 200% (C.I. 60756 DISPERSE RED 60)
- Azul Foron RD-GLF
- Azul oscuro Serilene GN 150% (CAS 12222-75-2 DISPERSE DARK BLUE 35)

Los tres en formato comercial y según los suministran las empresas productoras. Las tinturas de poliéster por agotamiento se realizaron utilizando en cada tintura un único colorante.

En la preparación de los baños de tintura con los colorantes dispersos se dispusieron:

- Baño de tintura patrón: 200 ml de agua desionizada al que se añadió 2 ml/L de Ácido Fórmico y 1 g/L de sulfato amónico. Se comprobó su valor de pH (3.6) y se tituló la muestra como "Patrón x (colorante)".
- Baño con el efluente tratado: 200 ml del efluente al que se añadió 1 g/L de sulfato amónico y se ajustó su valor de pH a 3.6, el del baño de la tintura patrón. La muestra se rotuló la muestra como: "Efluente x (colorante)".

Se completaron los recipientes de tintura cerrados a la relación 1/25 añadiendo 50 ml de la disolución del colorante preparada a 1 g/L. Se prepararon los tejidos o las muestras de floca y tras introducir las en los vasos de tintura se dispusieron en los equipos de laboratorio. A continuación se conectó el sistema mecánico de agitación continua del equipo.

Las condiciones de las tinturas por agotamiento de los tejidos o las flocas de poliéster con colorantes dispersos fueron:

- ✚ Intensidad de tintura del 0.5% s.p.f. (sobre peso fibra)
- ✚ Relación de baño de 1/25 (materia/baño)
- ✚ Ácido Fórmico (HCOOH): 2 ml/L
- ✚ Sulfato Amónico ((NH₄)₂SO₄): 1 g/L

Las tinturas se realizaron mediante un proceso "All-in" siguiendo la gráfica de tintura siguiente (Figura 5.8):

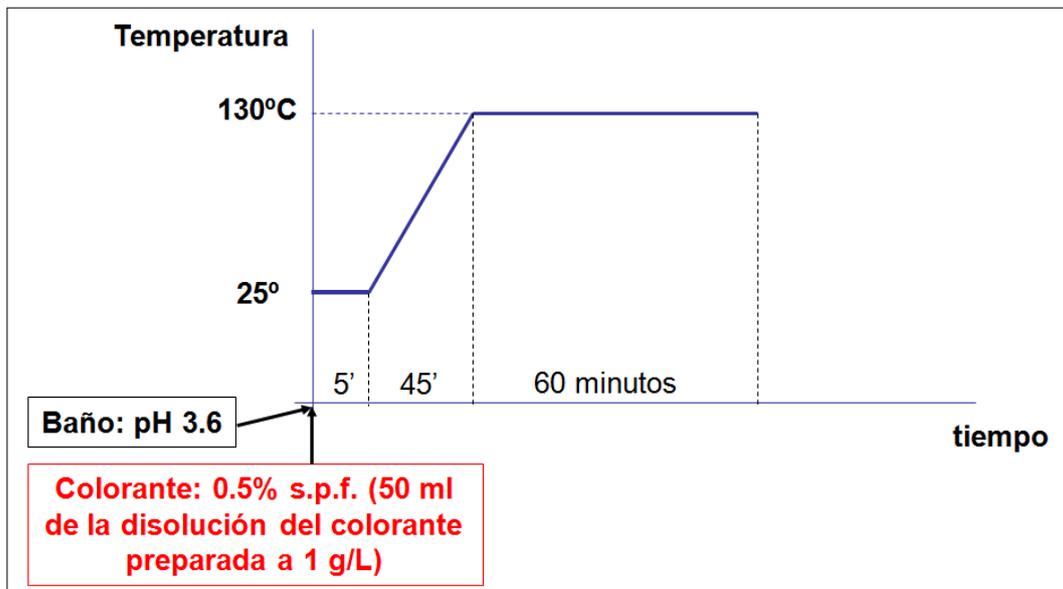


Figura 5.8 Gráfica de tintura para poliéster con colorantes dispersos

Acabadas las tinturas se enfriaron los recipientes y enjuagaron los tejidos o flocas para posteriormente dejarlos secar a temperatura ambiente.

5.4.4. Tintura de algodón y algodón/ lino

Para las tinturas de los tejidos de algodón y algodón/lino blanqueados se utilizaron los colorantes directos:

- Amarillo Solofenil 5GL (C.I. 29000 DIRECT YELLOW 44)
- Amarillo Solar 3GL (CAS 12222-58-1 DIRECT YELLOW 98)
- Rojo bte. Solar BA (C.I. 35780 DIRECT RED 80)
- Azul Solar 2GLN (CAS 89998-31-2 DIRECT BLUE 77)
- Azul Solar BL (C.I. 51300 DIRECT BLUE 106)

También los colorantes reactivos:

- Azul Turquesa Cibacron GF (C.I. 74459 REACTIVE BLUE 15)
- Azul Marino Drimaren HF-B

Todos ellos en formato comercial según son suministrados por las empresas productoras. Se realizaron tinturas por agotamiento con un único colorante y también con tricromías.

Tinturas con colorantes directos

Para la elaboración de los baños de tintura con los colorantes directos se prepararon:

- Baño de tintura patrón: 350 ml de agua desionizada al que se añadieron 30 g/L de Na_2SO_4 . Resultando un pH de 8.5 y una conductividad de 27.600 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Se rotuló la muestra como "Patrón x (colorante)".
- Baño con el efluente tratado: 350 ml del efluente al que se añadió la cantidad necesaria de Na_2SO_4 para ajustar su conductividad a la del baño de tintura patrón (27.600 $\mu\text{S}/\text{cm}$). También se ajustó su pH al de la tintura patrón. Se tituló la muestra como: "Efluente x (colorante)".

Se prepararon los tejidos en las varillas de acero inoxidable porta-tejidos. Los vasos de tinte abiertos se dispusieron en los equipos de tinte de laboratorio y se introdujeron las varillas con los tejidos. Se puso en funcionamiento el sistema mecánico de agitación continua y a los 5 minutos se completaron los baños a la relación de baño 1/40 añadiendo 50 ml de la disolución del colorante preparada a 1 g/L.

Las condiciones de las tinturas por agotamiento de algodón y de algodón/lino con colorantes directos fueron:

- ✚ Intensidad de tinte del 0.5% s.p.f. (sobre peso fibra)
- ✚ Relación de baño de 1/40 (materia/baño)
- ✚ Sulfato Sódico (Na_2SO_4): 30 g/L

Las tinturas se realizaron mediante un proceso "All-in" siguiendo la gráfica de tinte representada en la Figura 5.9 siguiente.

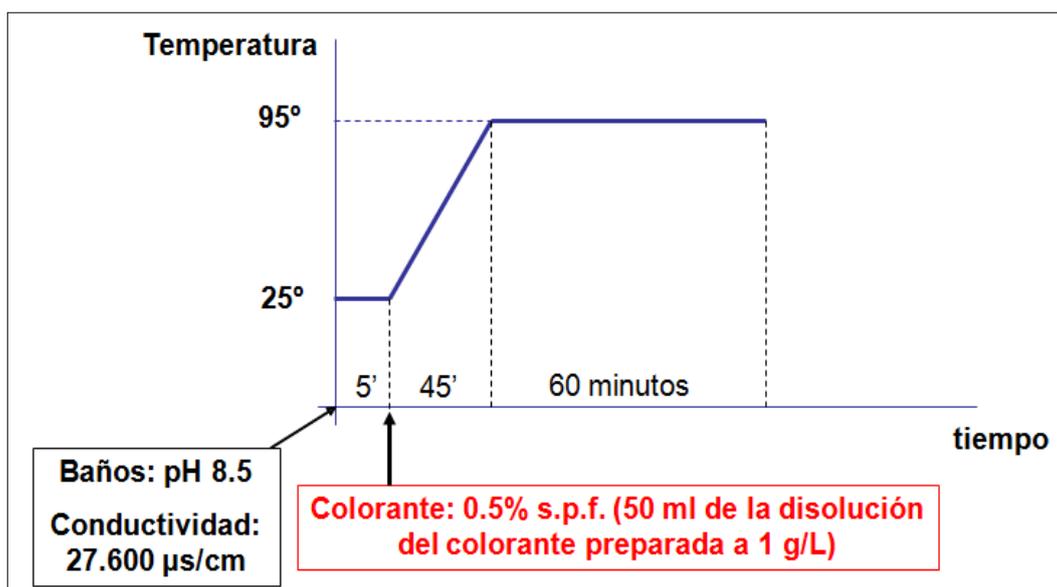


Figura 5.9 Gráfica de tinte de algodón y algodón / lino con colorantes directos

Acabadas las tinturas se enfriaron y enjuagaron las muestras para posteriormente dejarlas secar a temperatura ambiente.

Tinturas con colorantes reactivos

Para la elaboración de los baños de tintura con el colorante reactivo REACTIVE BLUE 15 se prepararon:

- Baño de tintura patrón: 350 ml de agua desionizada con 60 g/L de Na_2SO_4 y 4 ml/L de NaOH de 36°Be. Resultando un pH de 12.5 y una conductividad de 57.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Se rotuló la muestra como “Patrón REACTIVE BLUE 15”.
- Baño con el efluente tratado: 350 ml del efluente al que se añadió la cantidad necesaria de Na_2SO_4 para ajustar su conductividad a la del baño de tintura patrón (57.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$). También se añadieron 4 ml/L de NaOH de 36°Be y se ajustó su pH al de la tintura patrón. Se tituló la muestra como: “Efluente x REACTIVE BLUE 15”.

Se prepararon los tejidos en las varillas de acero inoxidable porta-tejidos. Los recipientes de tintura abiertos se dispusieron en los equipos de tintura de laboratorio y se introdujeron las varillas con los tejidos. Se puso en funcionamiento el sistema mecánico de agitación continua y a los 5 minutos se completaron los baños a la relación de baño 1/40 añadiendo 50 ml de la disolución del colorante preparada a 1 g/L.

Las condiciones de las tinturas por agotamiento de algodón y de algodón / lino con el colorante REACTIVE BLUE 15 fueron:

- ✚ Intensidad de tintura del 0.5% s.p.f. (sobre peso fibra)
- ✚ Relación de baño de 1/40 (materia/baño)
- ✚ Sulfato Sódico (Na_2SO_4): 60 g/L
- ✚ Sosa Caústica (NaOH) 36°Be: 4 ml/L

Las tinturas se realizaron mediante un proceso “All-in” siguiendo la gráfica de tintura representada en la Figura 5.10.

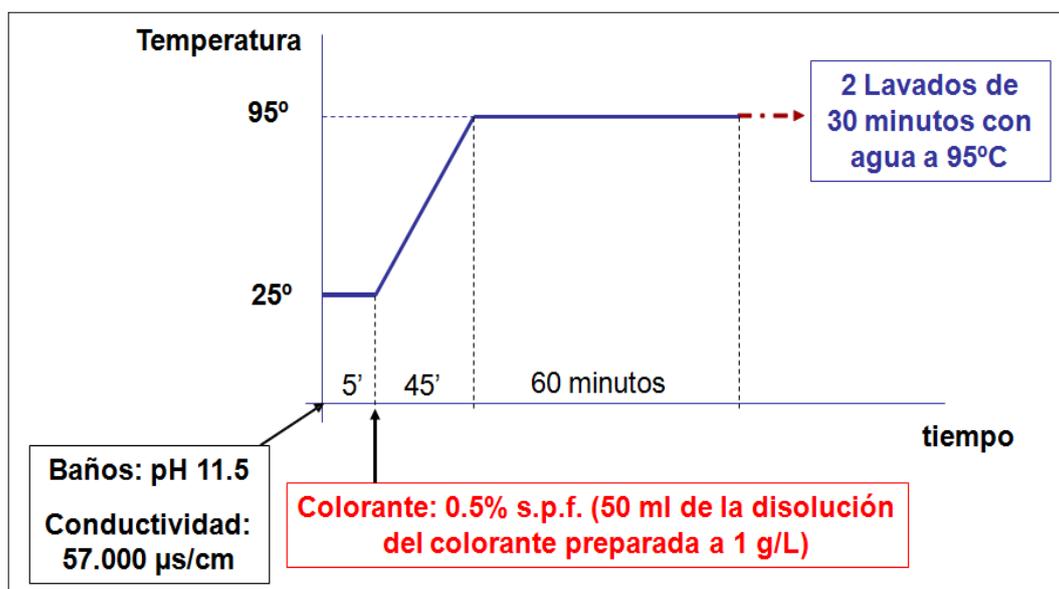


Figura 5.10 Gráfica de tincura de algodón y algodón / lino con REACTIVE BLUE 15

Acabadas las tinturas se enfriaron y se realizaron 2 lavados de 30 minutos (siempre en baño nuevo) con agua a 95°C. Finalmente se enjuagaron las muestras para posteriormente dejarlas secar a temperatura ambiente.

Para la elaboración de los baños de tincura con el colorante reactivo AZUL M. DRIMAREN HF-B se prepararon:

- Baño de tincura patrón: 300 ml de agua desionizada con 60 g/L de Na_2SO_4 y 10 g/L de Na_2CO_3 . Resultando un pH de 11 y una conductividad de 41.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Se rotuló la muestra como "Patrón AZUL M. DRIMAREN HF-B".
- Baño con el efluente tratado: 300 ml del efluente al que se añadió la cantidad necesaria de Na_2SO_4 para ajustar su conductividad a la del baño de tincura patrón (41.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$). También se añadieron 10 g/L de Na_2CO_3 y se ajustó su pH al de la tincura patrón. Se tituló la muestra como: "Efluente x AZUL M. DRIMAREN HF-B".

Se prepararon los tejidos en las varillas de acero inoxidable porta-tejidos. Los vasos de tincura abiertos se dispusieron en los equipos de tincura de laboratorio y se introdujeron las varillas con los tejidos. Se puso en funcionamiento el sistema mecánico de agitación continua y a los 5 minutos se completaron los

baños a la relación de baño 1/40 añadiendo 100 ml de la disolución del colorante preparada a 1 g/L.

Las condiciones de las tinturas por agotamiento de algodón y de algodón / lino con el colorante AZUL M. DRIMAREN HF-B fueron:

- ✚ Intensidad de tintura del 1% s.p.f. (sobre peso fibra)
- ✚ Relación de baño de 1/40 (materia/baño)
- ✚ Sulfato Sódico (Na_2SO_4): 60 g/L
- ✚ Carbonato Sódico (Na_2CO_3): 10 g/L

Las tinturas se realizaron mediante un proceso “All-in” siguiendo la gráfica de tintura representada en la Figura 5.11:

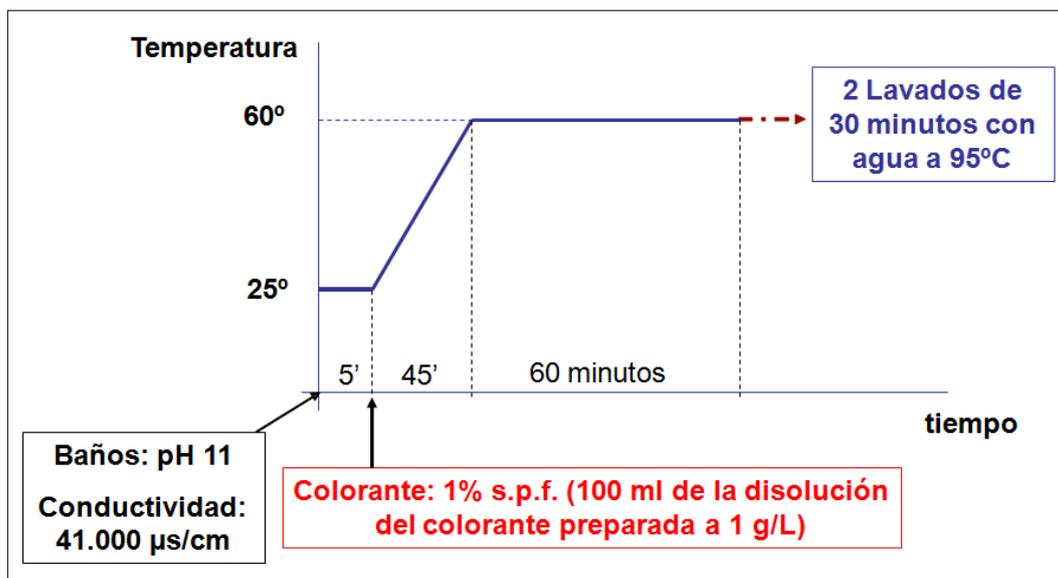


Figura 5.11 Gráfica de tintura de algodón y algodón/lino con AZUL M. DRIMAREN HF-B

Acabadas las tinturas se enfriaron y se realizaron 2 lavados de 30 minutos (siempre en baño nuevo) con agua a 95°C. Finalmente se enjuagaron las muestras para posteriormente dejarlas secar a temperatura ambiente.

5.4.5. Ensayos de solidez del color al lavado

Para la determinación de la solidez del color en textiles al lavado se siguió la norma ISO 105-C06 Ensayos de solidez del color. Parte C06: Solidez del color al lavado doméstico y comercial (ISO:105-C06 2010).

Los ensayos de solidez en húmedo se aplicaron a las muestras de los tejidos de distintas materias tintados reutilizando los efluentes homogeneizados tras su tratamiento fotocatalítico. Se utilizó el tejido multifibra tipo DW (descrito en el capítulo 4.1.) y el equipo de laboratorio Linitest[®] (descrito en el apartado 4.4.2.).

Según dicta su apartado 1 Objeto y campo de aplicación “Esta parte de la Norma ISO 105 tiene por objeto especificar métodos para determinar la solidez del color en los textiles de cualquier naturaleza, y en todos sus estados de transformación, frente a los procedimientos de lavado doméstico o comercial utilizados para artículos de uso doméstico habitual con un detergente de referencia.”

El procedimiento seguido fue cortar un trozo o probeta del tejido teñido de (100 ± 2) mm por (40 ± 2) mm y una probeta del tejido multifibra tipo DW de las mismas dimensiones. Seguidamente se cosen por uno de sus lados cortos la probeta a comprobar con el tejido testigo multifibra en contacto con el haz de la muestra. Las probetas se lavan a 40 °C durante 30 minutos en un volumen de baño de 150 ml y sin ajustar su pH (ensayo A1S). Se utiliza un detergente normalizado exento de blanqueador óptico a concentración 4 g de detergente por litro de baño. La acción abrasiva del lavado se consigue con la relación de baño baja y la utilización de 10 bolas de acero inoxidable de aproximadamente 6 mm de diámetro. Finalizado el ciclo de lavado se realizan a cada ensayo dos enjuagues a 40 °C durante 1 minuto en 100 ml de baño. Finalmente se procede al secado de las probetas.

La degradación del color de la probeta y la descarga sobre el tejido multifibra se valoran con las escalas de grises o instrumentalmente.

5.5. Diseño de experimentos

El diseño de experimentos es una herramienta muy eficaz para evitar procesos experimentales largos y con un gran número de ensayos. Además, permiten estudiar las interacciones que se producen entre las variables del proceso y finalmente conseguir la optimización del tratamiento. Un diseño experimental es una *“serie de pruebas en las cuales se inducen cambios deliberados en las variables de entrada de un proceso o sistema, de manera que sea posible observar e identificar las causas de los cambios en la respuesta de salida”* (Montgomery 2012). Los diseños experimentales que permiten optimizar la respuesta son los de superficie de respuesta, entre ellos el diseño experimental Doehlert, el CCD (Diseño Central Compuesto) o el Box-Behnken.

Su aplicación en un proceso tiene como finalidad la selección del subgrupo óptimo de combinaciones de los valores de las variables que influyen principalmente en este proceso y así recabar la información necesaria para su optimización. Es por ello que se han utilizado estos diseños en un gran número de procesos abarcando diversos campos y técnicas. Se han realizado estudios sobre los tratamientos para la mejora de la calidad de los productos textiles (Miró 2005), la desintoxicación de aguas contaminadas con pesticidas (Soler, García-Ripoll et al. 2009) (Soler, Santos-Juanes et al. 2011) (Gomis, Carlos et al. 2014) o la optimización del tratamiento de aguas residuales textiles mediante proceso foto-Fenton (Arslan-Alaton, Tureli et al. 2009b) (Kortangsakul and Hunsom 2009).

Las ventajas del diseño estadístico de experimentos se fundamentan en el planteamiento adecuado de los ensayos a realizar para poder analizar los resultados con métodos estadísticos y de este modo alcanzar conclusiones objetivas y prácticas. Por consiguiente, en todo proceso experimental se deberá considerar tanto el diseño de experimentos como el análisis de los datos de salida (Romero and Zúñica 2005).

La metodología que se siguió para la realización del DOE en esta tesis doctoral, descrita de manera general, estuvo estructurada en tres etapas.

En la primera fase se definieron las variables respuesta a estudiar. A continuación se eligieron los factores controlados a modificar (cuantitativos y/o cualitativos) con sus niveles y variantes. Seguidamente los objetivos experimentales (minimizar, maximizar o alcanzar un valor establecido) y si eran de tipo categórico o continuo. Para concluir esta fase se definió el diseño experimental a realizar. En la segunda fase de experimentación y modelización se realizaron las pruebas programadas y se analizaron estadísticamente los resultados para comprobar la efectividad del diseño. En la última fase de optimización y perfeccionamiento se ajustaron los factores experimentales para alcanzar las condiciones óptimas de proceso y lograr los objetivos definidos anteriormente. La representación de estas fases de forma esquemática sería la siguiente:

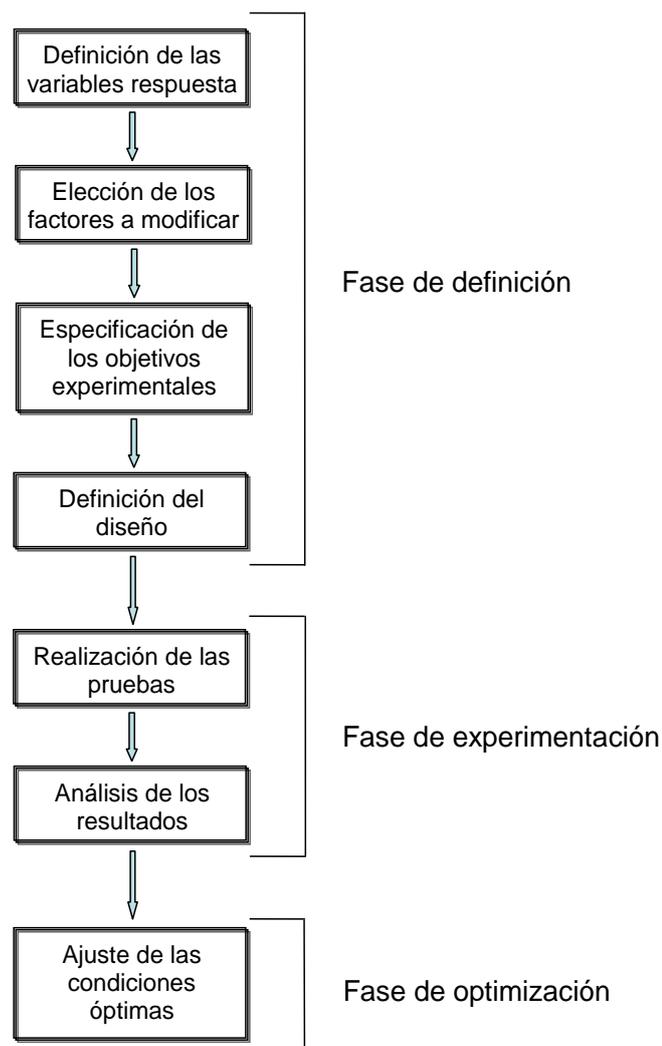


Figura 5.12 Metodología y fases del diseño de experimentos

5.5.1. Diseño Factorial

Los Planes Factoriales Equilibrados constituyen los esquemas más simples del diseño de experimentos. Particularmente los planes 2^K son en los que K factores se estudian sólo a dos niveles y coincidirá con el número de pruebas si el diseño no se replica. Todos los efectos posibles que se producen (efectos simples, interacciones dobles e interacciones de orden superior) son ortogonales entre sí y se pueden realizar estimaciones a partir de los estos datos.

Los resultados pueden analizarse mediante un Análisis de la Varianza (ANOVA) que se puede descomponer en:

- K efectos simples, cada uno de ellos con $2-1 = 1$ grado de libertad
- $\binom{K}{2}$ interacciones dobles, cada una con $1 \times 1 = 1$ grado de libertad
- $\binom{K}{3}$ interacciones triples, cada una con $1 \times 1 \times 1 = 1$ grado de libertad

.....

Estos planes son especialmente simples y sencillos por su diseño y en su análisis normalmente se estudian los efectos simples y las interacciones dobles. Es por ello que este tipo de diseños se utilizan de forma generalizada en la experimentación a escala industrial con la intención de optimizar el proceso buscando un ahorro económico y de tiempo de respuesta.

5.5.2. Diseño experimental Doehlert

Cuando se estudia la optimización de un proceso durante un trabajo complejo de investigación, resulta de gran efectividad la aplicación de los diseños experimentales de superficie de respuesta (Khuri and Mukhopadhyay 2010). Estos diseños permiten estudiar el efecto de distintas variables y sus interacciones con las mínimas pruebas (Teixeira, Guardani et al. 2003).

Los diseños de superficie de respuesta son un sub-grupo de los diseños experimentales que utilizan funciones polinomiales de primer, segundo u otro orden superior para modelar la relación entre las variables independientes o factores ($x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$) y la variable de respuesta (y) (Myers, Montgomery et al. 2009). Como la relación exacta no se conoce, ésta se aproxima mediante un modelo empírico o de superficie que puede tener las siguientes formas:

- Modelo de primer orden (lineal) sin interacciones entre las variables:

$$y = A_0 + A_1X_1 + A_2X_2 + \dots + A_nX_n$$

Que a partir de una muestra en el diseño experimental, se intenta estimar

$$y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + \dots + a_nX_n$$

Donde los coeficientes a_i del modelo estimado es un estimador del coeficiente A_i del modelo verdadero.

- Modelo de segundo orden de regresión múltiple cuando las variables independientes influyen de manera no lineal interactuando entre sí:

$$y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + \dots + a_nX_n + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + \dots + a_{nn}X_n^2 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 \dots + a_{ki}X_kX_i$$

Siendo la regla general seleccionar la variable con mayor efecto como el factor con más niveles, para así obtener la mayor información (Ferreira, Dos Santos et al. 2004). Como ya se ha indicado, los diseños experimentales de superficie de respuesta mayormente utilizados y que permiten su optimización son el Doehlert, el CCD (Diseño Central Compuesto) o el Box-Behnken. En el presente trabajo se eligió el método Doehlert porque permite utilizar diferentes niveles para cada factor. En el diseño Doehlert los puntos experimentales se eligen de forma que permanezcan equidistantes de un punto central (Doehlert 1970). Una de las ventajas que presenta este diseño es la posibilidad de desplazamiento dentro de la región experimental añadiendo puntos adyacentes a los ya obtenidos inicialmente, lo cual resulta ventajoso en el caso de modificar el diseño (Ferreira, Bruns et al. 2007).

El número de experimentos N viene dado por $N = K^2 + K + C_0$ donde K es el número de factores y C_0 es la repetición o repeticiones del punto central. Las repeticiones se realizan con el fin de validar el modelo mediante la estimación de la varianza. Para dos factores se requieren 7 pruebas y para tres factores 13 (sin repetición del punto central) (Montgomery 2012) (Araujo and Janagap 2012). Para el diseño con tres factores el dominio experimental viene representado por un cuboctaedro (Figura 5.13).

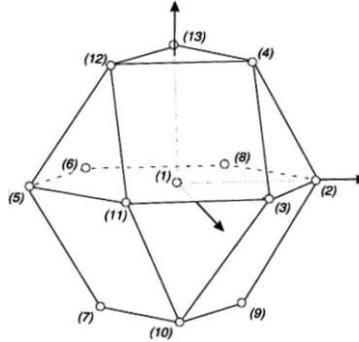


Figura 5.13 Dominio experimental del diseño Doehlert para tres factores

Las pruebas o experimentos a realizar con el diseño Doehlert para tres factores se presentan en la Tabla 5.17:

Tabla 5.17 Pruebas a realizar con el diseño Doehlert para tres factores

Pruebas	Valores codificados		
	C_1	C_2	C_3
1	0.000	0.000	0.000
2	1.000	0.000	0.000
3	0.500	0.866	0.000
4	0.500	0.289	0.817
5	-1.000	0.000	0.000
6	-0.500	-0.866	0.000
7	-0.500	-0.289	-0.817
8	0.500	-0.866	0.000
9	0.500	-0.289	-0.817
10	-0.500	0.866	0.000
11	0.000	0.577	-0.817
12	-0.500	0.289	0.817
13	0.000	-0.577	0.817

5.5.3. DOE aplicado a efluentes textiles

El diseño de experimentos (factorial y Doehlert) se aplicó a los efluentes textiles industriales homogeneizados procedentes del decantador final de la planta depuradora o planta de tratamiento instalada en las mismas empresas. Efluentes abreviados como EHTr (ver capítulo 5.1 Toma de muestras y 5.1.3).

Tras su tratamiento en la planta estos efluentes cumplen con los parámetros de vertido autorizados para aguas residuales industriales a EDAR. Estos efluentes textiles finales son los que presentan menor variabilidad entre los parámetros que los caracterizan ya que se les han aplicado, mediante proceso continuo, tratamientos físico-químicos y biológicos. Sin embargo, los valores de su caracterización y principalmente su absorbancia muestran que no son aguas adecuadas para su reutilización en nuevos procesos textiles.

Aplicando el **diseño factorial** primeramente se eligieron las variables respuesta que nos indican la efectividad del tratamiento aplicado para la decoloración y mineralización de los efluentes estudiados. Las variables elegidas fueron:

- **Carbono Orgánico Disuelto (COD)**
- **Demanda Química de Oxígeno (DQO)**
- **Absorbancia**
- **Conductividad**
- **Tensión Superficial.**

A continuación se eligieron los factores controlados del proceso de oxidación avanzada que se modificarían. Los factores elegidos fueron:

- **Cantidad de peróxido de hidrógeno (H₂O₂)** - dos niveles (bajo / alto)
- **PAO** - (Fenton / foto-Fenton)
- **Temperatura** de la prueba - (20 °C / 60 °C)

Se realizaron pruebas con estos factores a tres efluentes recogidos en distintas épocas del año para comprobar su homogeneidad o variabilidad (ver capítulo 5.6 Toma de muestras). En ambos tratamientos (Fenton y foto-Fenton) y con los

tres efluentes se utilizaron 5 mg/L de Fe^{2+} . A un cuarto efluente se realizó un DOE con cuatro factores, los tres anteriores y como nuevo factor la **cantidad de Fe^{2+}** : factor cuantitativo a dos niveles (3 mg/L / 5 mg/L).

La siguiente Tabla 5.18 resume los factores y los valores utilizados en el diseño factorial de experimentos.

Tabla 5.18 Factores a modificar en el DOE

Factores	Tipo	Efluente	Valores	
H_2O_2	cuantitativo	EHTr 1	90 mg/L	180 mg/L
		EHTr 2		
		EHTr 3	60 mg/L	120 mg/L
		EHTr 4	180 mg/L	360 mg/L
Tratamiento	cualitativo	EHTr 1 EHTr 2 EHTr 3 EHTr 4	Fenton	Foto-Fenton
Temperatura	cuantitativo	EHTr 1 EHTr 2 EHTr 3 EHTr 4	20 °C	60 °C
Fe^{2+}		EHTr 1 EHTr 2 EHTr 3		5 mg/L
Fe^{2+}	cuantitativo	EHTr 4	3 mg/L	5 mg/L

Los ensayos fotocatalíticos (foto-Fenton) se realizaron en laboratorio utilizando el simulador solar descrito en el apartado 4.3.2. La utilización de este equipo nos permitió efectuar todas las series de ensayos con idénticas condiciones de radiación. Posteriormente se especificaron los objetivos experimentales para cada una de las variables (Tabla 5.19).

Tabla 5.19 Variables y objetivos experimentales

Variables	Objetivo
Carbono Orgánico Disuelto (COD)	minimizar
Demanda Química de Oxígeno (COD)	minimizar
Absorbancia	minimizar
Conductividad	maximizar
Tensión Superficial	normalizar

Con los tratamientos de oxidación avanzada se fijaron como objetivos minimizar el COD, la DQO y la Absorbancia. Inicialmente también se intentó minimizar la Conductividad de los efluentes pero esto no se consiguió en ninguna de las pruebas. Como la finalidad del tratamiento de estas aguas era su reutilización en nuevos procesos de tintura y en los procesos de tintura de fibras celulósicas se necesita añadir cloruro sódico (NaCl) o sulfato sódico (Na₂SO₄), el incremento de este parámetro no representaba un inconveniente sino todo lo contrario. Por tanto, el objetivo experimental de la variable Conductividad fue maximizar ésta con el tratamiento de los efluentes. Con referencia a la variable Tensión Superficial, el objetivo que se intentó alcanzar fue conseguir un valor de referencia adecuado para la reutilización posterior.

Finalmente, se definió el diseño experimental a realizar. Para los tres primeros efluentes (EHTr 1, 2 y 3) se realizó un diseño de 8 pruebas que corresponden a las 8 combinaciones posibles de los dos niveles de los tres factores elegidos. Para el cuarto efluente (EHTr 4) el diseño consistió en 16 pruebas que corresponden a las 16 combinaciones de los dos niveles de los cuatro factores a modificar.

La aplicación del diseño experimental **Doehlert**, al igual que en el diseño factorial, también se aplicó a efluentes textiles industriales homogeneizados y tratados en la planta depuradora instalada en las mismas empresas. Se utilizó el efluente EHTr 5 (ver capítulo 5.1.3.) para realizar las pruebas experimentales. Este efluente registró una absorbancia inicial a 400 nm de 0.430 UA. Para obtener los otros valores o niveles experimentales se realizaron diluciones añadiendo agua desionizada. Todos los ensayos fotocatalíticos aplicando el tratamiento foto-Fenton se realizaron en laboratorio utilizando el simulador solar descrito en el apartado 4.3.2. Los efluentes EHTr 6, 7 y 8 se trataron en la planta piloto solar (descrita en 4.3.4.) con los resultados del modelo de respuesta obtenidos con el diseño Doehlert. Se eligieron como factores a codificar:

- **Absorbancia** del efluente
- **Cantidad de peróxido de hidrógeno (H₂O₂)**
- **Cantidad de Fe²⁺**

Se establecieron 5 niveles para el primer factor, 7 niveles para el segundo y 3 niveles para el tercero. La elección del factor cantidad de peróxido como el factor con más niveles se decidió tras el análisis de los resultados del diseño factorial (ver ANEXO C). La Tabla 5.20 muestra los factores, niveles y los valores mínimos y máximos utilizados en el diseño Doehlert.

Tabla 5.20 Factores, niveles y valores del diseño Doehlert

Factores	Niveles	Valor mínimo	Valor máximo
X1 (Absorbancia)	5	0.150 UA	0.430 UA
X2 (H ₂ O ₂)	7	90 mg/L	450 mg/L
X3 (Fe ²⁺)	3	3 mg/L	5 mg/L

Los valores experimentales para cada factor, los incrementos y los valores codificados se resumen en las Tabla 5.21 a Tabla 5.23 presentadas seguidamente.

Tabla 5.21 Valores experimentales para el factor X1 (absorbancia)

Factor	Incremento	Valores experimentales	Valores codificados
X1 (Absorbancia)	0.07	0.150 UA	-1.000
		0.220 UA	-0.500
		0.290 UA	0.000
		0.360 UA	0.500
		0.430 UA	1.000

Tabla 5.22 Valores experimentales para el factor X2 cantidad de H₂O₂

Factor	Incremento	Valores experimentales	Valores codificados
X2 (H ₂ O ₂)	60	90 mg/L	-0.866
		150 mg/L	-0.577
		210 mg/L	-0.289
		270 mg/L	0.000
		330 mg/L	0.289
		390 mg/L	0.577
		450 mg/L	0.866

Tabla 5.23 Valores experimentales para el factor X3 cantidad de Fe²⁺

Factor	Incremento	Valores experimentales	Valores codificados
X3 (Fe ²⁺)	1	3 mg/L	-0.817
		4 mg/L	0.000
		5 mg/L	0.817

5.5.4. Experimentos a realizar

Pruebas para el diseño factorial

El diseño factorial de 8 pruebas se denomina plan equilibrado con tres factores, cada uno de ellos a dos niveles. La Tabla 5.24 y Tabla 5.25 muestran las pruebas realizadas para estos efluentes, los factores y los valores utilizados en cada prueba.

Tabla 5.24 Pruebas realizadas a los efluentes EHTr 1 y 2, factores y valores

Prueba	Factores		
	H ₂ O ₂	Tratamiento	Temperatura
1	90 mg/L	Fenton	20 °C
2	180 mg/L	Fenton	20 °C
3	90 mg/L	Foto-Fenton	20 °C
4	180 mg/L	Foto-Fenton	20 °C
5	90 mg/L	Fenton	60 °C
6	180 mg/L	Fenton	60 °C
7	90 mg/L	Foto-Fenton	60 °C
8	180 mg/L	Foto-Fenton	60 °C

Tabla 5.25 Pruebas realizadas al efluente EHTr 3, factores y valores

Prueba	Factores		
	H ₂ O ₂	Tratamiento	Temperatura
1	60 mg/L	Fenton	20 °C
2	120 mg/L	Fenton	20 °C
3	60 mg/L	Foto-Fenton	20 °C
4	120 mg/L	Foto-Fenton	20 °C
5	60 mg/L	Fenton	60 °C
6	120 mg/L	Fenton	60 °C
7	60 mg/L	Foto-Fenton	60 °C
8	120 mg/L	Foto-Fenton	60 °C

Para el efluente EHTr 4 se realizaron 16 pruebas. Diseño factorial con cuatro factores, cada uno de ellos a dos niveles. La Tabla 5.26 muestra las pruebas realizadas, los factores y los valores utilizados en cada prueba.

Tabla 5.26 Pruebas realizadas al efluente EHTr 4, factores y valores

Prueba	Factores			
	H ₂ O ₂	Tratamiento	Temperatura	Fe ²⁺
1	180 mg/L	Foto-Fenton	20 °C	5 mg/L
2	360 mg/L	Foto-Fenton	20 °C	5 mg/L
3	180 mg/L	Fenton	20 °C	5 mg/L
4	180 mg/L	Foto-Fenton	60 °C	5 mg/L
5	360 mg/L	Fenton	20 °C	5 mg/L
6	180 mg/L	Foto-Fenton	20 °C	3 mg/L
7	180 mg/L	Foto-Fenton	60 °C	3 mg/L
8	180 mg/L	Fenton	60 °C	3 mg/L
9	180 mg/L	Fenton	20 °C	3 mg/L
10	360 mg/L	Fenton	20 °C	3 mg/L
11	360 mg/L	Foto-Fenton	60 °C	5 mg/L
12	360 mg/L	Fenton	60 °C	3 mg/L
13	180 mg/L	Fenton	60 °C	5 mg/L
14	360 mg/L	Fenton	60 °C	5 mg/L
15	360 mg/L	Foto-Fenton	60 °C	3 mg/L
16	360 mg/L	Foto-Fenton	20 °C	3 mg/L

Pruebas para el diseño Doehlert

Aplicando el diseño experimental Doehlert para tres factores resultan 13 pruebas, como anteriormente se ha indicado en el apartado 5.5.2. Por tanto, con las aguas del efluente EHTr 5 se realizaron un total de 15 pruebas, las dos últimas repeticiones del punto central para la validación el modelo.

En la Tabla 5.27 se resumen las pruebas realizadas, los valores codificados y los experimentales utilizados para cada prueba.

Tabla 5.27 Pruebas realizadas con el diseño Doehlert para tres factores

Pruebas	Valores codificados			Valores experimentales		
	C ₁	C ₂	C ₃	X ₁ (Abs.) UA	X ₂ (H ₂ O ₂) mg/L	X ₃ (Fe ²⁺) mg/L
1	0.000	0.000	0.000	0.290	270	4
2	1.000	0.000	0.000	0.430	270	4
3	0.500	0.866	0.000	0.360	450	4
4	0.500	0.289	0.817	0.360	330	5
5	-1.000	0.000	0.000	0.150	270	4
6	-0.500	-0.866	0.000	0.220	90	4
7	-0.500	-0.289	-0.817	0.220	210	3
8	0.500	-0.866	0.000	0.360	90	4
9	0.500	-0.289	-0.817	0.360	210	3
10	-0.500	0.866	0.000	0.220	450	4
11	0.000	0.577	-0.817	0.290	390	3
12	-0.500	0.289	0.817	0.220	330	5
13	0.000	-0.577	0.817	0.290	150	5
14	0.000	0.000	0.000	0.290	270	4
15	0.000	0.000	0.000	0.290	270	4

Las respuestas obtenidas tras la realización de las pruebas con ambos diseños fueron analizados mediante el programa informático STATGRAPHICS® Centurion XVI de StatPoint Technologies, U.S.A.

Se utilizó la metodología multifactorial ANOVA (Análisis de la Varianza) para la estimación de la significatividad de los factores en cada una de las variables respuesta y objetivos experimentales al aplicar a cada efluente los tratamientos

de oxidación avanzada (Fenton o foto-Fenton). También se analizaron los resultados alcanzados comparando entre ambos tratamientos la influencia de los factores sobre las variables y los objetivos experimentales, así como las interacciones a dos niveles que se producen. Con la finalidad de facilitar la comprensión de los resultados se usaron para cada variable en cada efluente las Gráficas de Efectos Principales, las Gráficas de Interacciones y los Diagramas de Pareto.

6. RESULTADOS

“Los tropiezos de un hombre son sus pasos en pos del descubrimiento”

“A man’s errors are his portals of discovery”

James Joyce

Escritor irlandés (1882 - 1941)

En el presente capítulo se exponen los resultados alcanzados en este trabajo según los objetivos indicados en el segundo capítulo y la planificación de la investigación del tercer capítulo.

Para comprobar la efectividad de los procesos de oxidación avanzada, catalítico (Fenton) y fotocatalítico (foto-Fenton), en el tratamiento de efluentes textiles se han clasificado los resultados en tres subcapítulos, correspondientes a los distintos efluentes que se producen en las empresas de tintura y acabado.

Seguidamente, se explican los resultados de las tinturas conseguidos con la reutilización de las aguas provenientes de los distintos efluentes tratados mediante fotocátalisis solar (proceso foto-Fenton). En este subcapítulo, los resultados de las nuevas tinturas se presentan agrupados por el tipo de materia textil teñida utilizando varios colorantes con distinto cromóforo.

Finalmente se muestran los resultados obtenidos con la aplicación de los diseños experimentales factorial y Doehlert en el tratamiento de estos efluentes textiles industriales.

6.1. Resultados del tratamiento de efluentes textiles Finales de Tinturas por Agotamiento (EFTA)

Como ya se expuso en el apartado 5.1.1. los efluentes Finales de Tinturas por Agotamiento (EFTA) pertenecen a los efluentes con normalmente la mayor concentración de auxiliares de tintura y de colorantes no fijados. Consecuentemente, estos efluentes se consideran entre los potencialmente más contaminantes de todos los que se producen en las distintas operaciones de preparación, tintura y acabado de textiles.

Aunque las muestras recogidas correspondían a tinturas individuales se utilizaron más de un colorante en cada una de ellas, como se puede comprobar en las recetas de tintura (ANEXO A). Tras su recogida y posterior filtrado, para

su tratamiento se agruparon según las materias textiles y proceso de tintura utilizado.

Por tanto, el tratamiento de estos efluentes se aplicó a las mezclas compuestas por efluentes finales de varias tinturas, descritas en la Tabla 5.2 (EFTA 1 - 5), y a las mezclas preparadas con los todos los efluentes finales recogidos (EFTA 6 - 9) mostrados en la Tabla 5.8.

Mediante la aplicación de un mismo tratamiento a estos efluentes mezcla agrupados por procesos de tintura se comprobó la efectividad del método para cada uno de los tipos de efluentes industriales de tintura por agotamiento.

6.1.1. Resultados del tratamiento de efluentes Finales de Tinturas por Agotamiento (EFTA) mediante fotólisis solar

La realización de ensayos de fotólisis solar a los efluentes finales de tinturas (como se indicó en el capítulo 5.3.1.) resultó imprescindible para demostrar que la exposición a la luz solar no es un tratamiento suficientemente efectivo para la decoloración o degradación de los efluentes industriales de tintura por agotamiento.

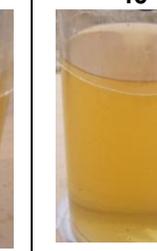
El estudio se efectuó con los efluentes de descarga de tintura por agotamiento clasificados por materia (referenciados en la Tabla 5.1) para estudiar la posible eficiencia en cada uno de los efluentes por separado. Las pruebas se efectuaron durante los meses de julio y agosto para aprovechar las mejores condiciones de radiación solar. Tanto los efluentes procedentes de procesos de tintura de fibras de origen natural como los de sintéticas mantuvieron su coloración y carga orgánica tras un prolongado periodo de exposición (40 días).

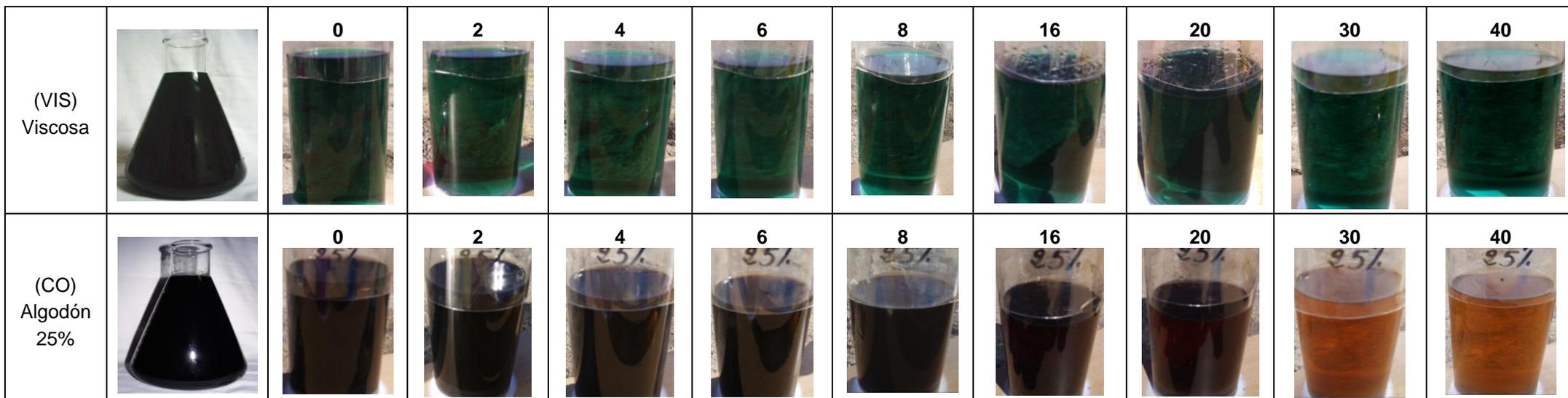
Como se puede comprobar en las imágenes de la siguiente Tabla 6.1 en la mayoría de los efluentes no se producen cambios en su coloración. Si en alguno parece que se aprecia una disminución en la intensidad de coloración es a partir de los 20 días de exposición solar ininterrumpida.

Tabla 6.1 Ensayos de fotólisis solar aplicados a los efluentes finales de tinturas por agotamiento (EFTA)

EFTA	Tiempo (días)									
(PAN) Acrílica / (WO) Lana		0 	2 	4 	6 	8 	16 	20 	30 	40 
(PA) Poliamida		0 	2 	4 	6 	8 	16 	20 	30 	40 
(PAN) Acrílica / (PA) Poliamida 50%		0 	2 	4 	6 	8 	16 	20 	30 	40 

(PAN) Acrílica		0 	2 	4 	6 	8 	16 	20 	30 	40 
(PAN) Acrílica / (WO) Lana / (PA) Poliámid 50%		0 	2 	4 	6 	8 	16 	20 	30 	40 
(PES) Poliéster		0 	2 	4 	6 	8 	16 	20 	30 	40 
(PES) Poliéster		0 	2 	4 	6 	8 	16 	20 	30 	40 

(PES) Poliéster		0 	2 	4 	6 	8 	16 	20 	30 	40 
(VIS) Viscosa		0 	2 	4 	6 	8 	16 	20 	30 	40 
(VIS) Viscosa		0 	2 	4 	6 	8 	16 	20 	30 	40 
(VIS) Viscosa		0 	2 	4 	6 	8 	16 	20 	30 	40 



Transcurridos 40 días de exposición a la luz solar los efluentes conservaron su coloración y en consecuencia estas aguas no pueden reutilizarse para nuevos procesos textiles de tintura o acabado. Por lo tanto, la mayoría de los colorantes son resistentes a la fotodegradación y se necesitan un largo periodo de exposición para que se produjera una decoloración apreciable, como ya se ha observado en trabajos anteriores (Porter 1973).

6.1.2. Resultados del tratamiento de efluentes Finales de Tinturas por Agotamiento (EFTA) mediante fotocátalisis solar homogénea: proceso foto-Fenton

Los ensayos de fotocátalisis homogénea aplicados a los efluentes finales de tinturas por agotamiento se realizaron en planta piloto solar y en reactores de vidrio abiertos, como se indicó en el capítulo 5.3.3. Los primeros ensayos en simulador solar indicaron que el proceso de oxidación foto-Fenton no resultó suficientemente efectivo con dos de estos efluentes mezcla, como se explicó en el capítulo 5.1.1. La elevada absorbancia inicial de estos dos efluentes, consecuencia de su intensa coloración, no permite la irradiación de la totalidad de la muestra y alarga excesivamente el tiempo de tratamiento. Por tanto, se utilizaron las proporciones de los efluentes EFTA 1 (50%) y EFTA 5 (25%) diluidos con agua desionizada. El proceso fotocatalítico solar se aplicó a las mezclas compuestas por los efluentes finales de varias tinturas descritas en la Tabla 5.1 (EFTA 1 - 5), y a las mezclas preparadas con los todos los efluentes finales (EFTA 6 - 9) mostrados en la Tabla 5.8.

Para el tratamiento de los efluentes se utilizaron en todos los ensayos 50 mg/L de sulfato ferroso (equivalente a 10 mg/L de Fe^{2+}). Esta cantidad ha sido considerada como la óptima según varios estudios sobre decoloración y mineralización de efluentes textiles reales y simulados utilizando irradiación solar (Pérez, Torrades et al. 2002) (Torrades, García-Montaña et al. 2004a). Actualmente, el valor de 10 mg/L de hierro se considera en la mayoría de ordenanzas municipales como la concentración máxima instantánea permitida de vertidos industriales a EDAR, aunque la tendencia es que en un futuro próximo se establezcan valores límite más restrictivos. Por tanto, en el caso de no reutilizar los efluentes tratados y siempre que se cumplan el resto de parámetros, se cumpliría el límite legal de vertido permitido (Malato, Blanco et al. 2002b) (Malato, Cáceres et al. 2003).

En la oxidación de estos efluentes EFTA también se estudió la efectividad del proceso foto-Fenton variando la dosificación de H_2O_2 . Se realizaron ensayos en

los que se añadió la cantidad de peróxido de hidrógeno al inicio del ensayo, mientras que en otros se realizó de manera escalonada durante el ensayo. Como se puede comprobar en la Tabla 6.2 en los EFTA 2 y 6 se realizó una única dosificación inicial, mientras que en el resto de ensayos se siguieron dosificaciones escalonadas.

Tabla 6.2 Concentración de H₂O₂ y dosificación en el tratamiento de EFTA

EFTA	Concentración H ₂ O ₂ (mg/L)	Dosificación H ₂ O ₂ (mg/L)
1	180	60 + 60 + 60
2	60	60
3	180	60 + 60 + 60
4	450	75 + 75 + 75 + 225
5	900	180 + 180 + 180 + 360
6	450	450
7	150	37.5 + 37.5 + 37.5 + 37.5
8	225	20 + 20 + 37 + 37 + 37 + 37 + 37
9	390	37 + 37 + 37 + 80 + 110 + 90

La Tabla 6.3 indica, además de los valores indicados anteriormente, la duración del tratamiento (min), la radiación solar acumulada (W · h) y su normalización al valor t_{30W} (según se expuso en el apartado experimental 5.2.8.).

Tabla 6.3 Concentración de H₂O₂, dosificación, tiempo y radiación (tratamiento EFTA)

EFTA	Concentración H ₂ O ₂ (mg/L)	Dosificación H ₂ O ₂ (mg/L)	Tiempo (min)	Radiación acumulada (W · h)	t _{30W} (min)
1	180	60 + 60 + 60	360	54.3	193.3
2	60	60	30	5.4	19.2
3	180	60 + 60 + 60	60	10.8	38.5
4	450	75 + 75 + 75 + 225	480	78.8	280.6
5	900	180 + 180 + 180 + 360	660	97.1	345.7
6	450	450	90	8.2	29.2
7	150	37.5 + 37.5 + 37.5 + 37.5	180	31.2	111.1
8	225	20 + 20 + 37 + 37 + 37 + 37 + 37	290	47.6	169.5
9	390	37 + 37 + 37 + 80 + 110 + 90	420	71.8	255.6

Resultados de absorbancia UV-Visible en los EFTA

Para la determinación de la absorbancia en los efluentes EFTA, según se indicó en el apartado 5.2.1. de la metodología experimental, se realizó un barrido espectral en el rango entre 200 y 700 nm y como valor de absorbancia se consideró el valor máximo registrado en el espectro visible (entre 400 y 700 nm).

Estos efluentes EFTA corresponden a la mezcla de varias tinturas y por tanto contienen varios colorantes comerciales en disolución junto con los productos auxiliares de tintura utilizados. Como se explicó en el capítulo 1.1.2. y en el 5.2.1. generalmente estas aguas residuales industriales no presentan máximos de absorción lo suficientemente marcados y diferenciados en su espectro. Sin embargo, la absorbancia de estos efluentes sí presentó máximos de absorbancia dentro de su espectro visible. Esta particularidad puede deberse a que los efluentes objeto de estudio únicamente contienen las aguas de tintura y no la mezcla de todos los efluentes.

En los efluentes EFTA que presentaban un único pico o valor máximo se estableció éste para determinar su porcentaje de disminución, pero en los efluentes que se registraban varios se escogió el de la longitud de onda en la que se consiguió una mayor disminución. Los resultados de absorbancia visible tras finalizar el tratamiento foto-Fenton a los efluentes por tinturas (EFTA 1 - 5) se muestran en la Tabla 6.4 y en la Figura 6.1.

Tabla 6.4 Disminución de la absorbancia en los EFTA 1 - 5

	EFTA 1 (50%) (570nm)	EFTA 2 (523nm)	EFTA 3 (625nm)	EFTA 4 (671nm)	EFTA 5 (25%) (467nm)
Absorbancia (UA) Inicial	0.376	0.037	0.103	0.954	1.832
Absorbancia (UA) Final	0.087	0.002	0.037	0.007	0.028
Disminución Absorbancia (%)	76.9	94.6	64.1	99.3	98.5

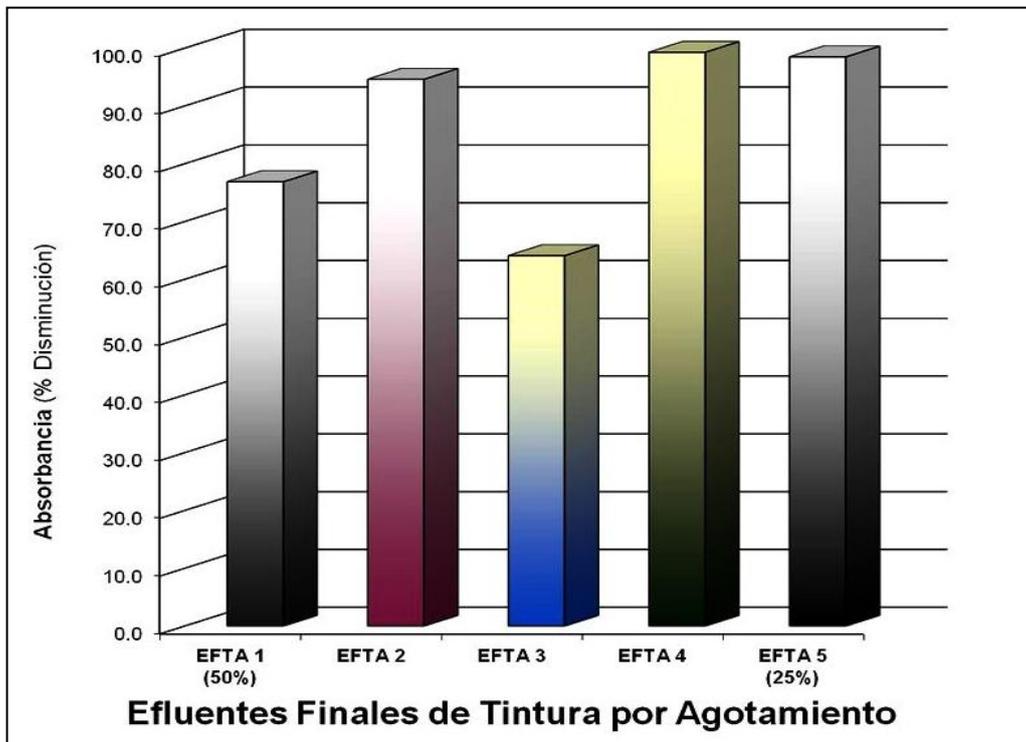


Figura 6.1 Disminución en la absorbancia en los EFTA 1 - 5

Los resultados de absorbancia visible aplicando el tratamiento foto-Fenton a los efluentes con las mezclas con todos los efluentes de tintura (EFTA 6 - 9) se presentan en la Tabla 6.5 y Figura 6.2.

Tabla 6.5 Disminución de la absorbancia en los EFTA 6 - 9

	EFTA 6 (619nm)	EFTA 7 (619nm)	EFTA 8 (619nm)	EFTA 9 (624nm)
Absorbancia (UA) Inicial	0.423	0.423	0.215	0.274
Absorbancia (UA) Final	0.071	0.040	0.046	0.046
Disminución Absorbancia (%)	83.2	90.5	78.6	83.2

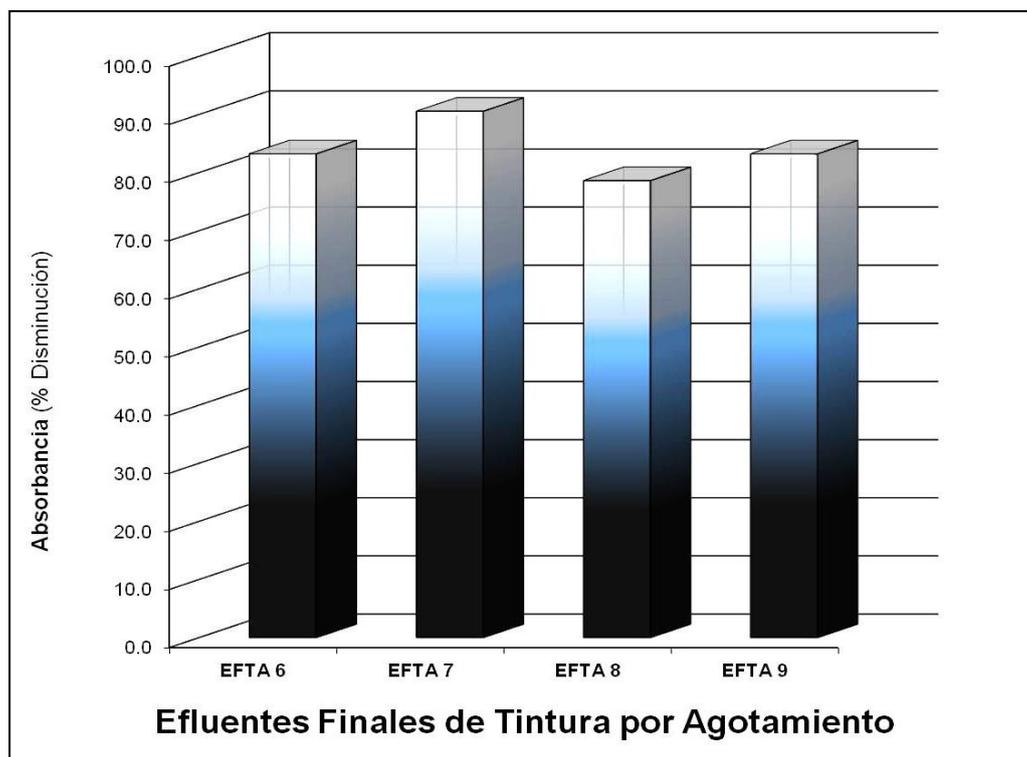


Figura 6.2 Disminución en la absorbancia en los EFTA 6 - 9

Los espectros de barrido en el rango visible (entre 400 y 700 nm) registrados durante el tratamiento foto-Fenton a los EFTA se pueden consultar en el ANEXO B.

Utilizando el mismo equipo y metodología que en el espectro visible, se registraron los valores de absorbancia UV de los EFTA iniciales y al finalizar su tratamiento mediante proceso foto-Fenton.

Se estableció el valor correspondiente a 254 nm (**aromaticidad**) para comprobar la disminución en compuestos orgánicos aromáticos. Como se indicó en el apartado 5.2.1. a esta longitud de onda se observa su mayor absorbancia, al tiempo que se minimizan las posibles interferencias con otros compuestos. En la Tabla 6.6 se aprecia que únicamente en el EFTA 3, el que correspondía a los efluentes de tinte de poliéster, aumentó su valor de aromaticidad finalizado el tratamiento foto-Fenton. En el resto de efluentes se produjo la disminución de este valor, variando ampliamente su porcentaje según el origen de las tinturas

que componían el efluente. La Figura 6.3 muestra gráficamente la variación en los porcentajes de aromaticidad en los EFTA finalizado su tratamiento mediante proceso foto-Fenton.

Tabla 6.6 Variación de la aromaticidad (254nm) en los EFTA 1 - 5

	EFTA 1 (50%)	EFTA 2	EFTA 3	EFTA 4	EFTA 5 (25%)
Aromaticidad (UA) Inicial	1.123	0.105	3.618	3.783	5.301
Aromaticidad (UA) Final	0.955	0.079	4.207	0.546	0.263
Disminución (%)	15.0	24.8		85.6	95.0
Aumento (%)			11.3		

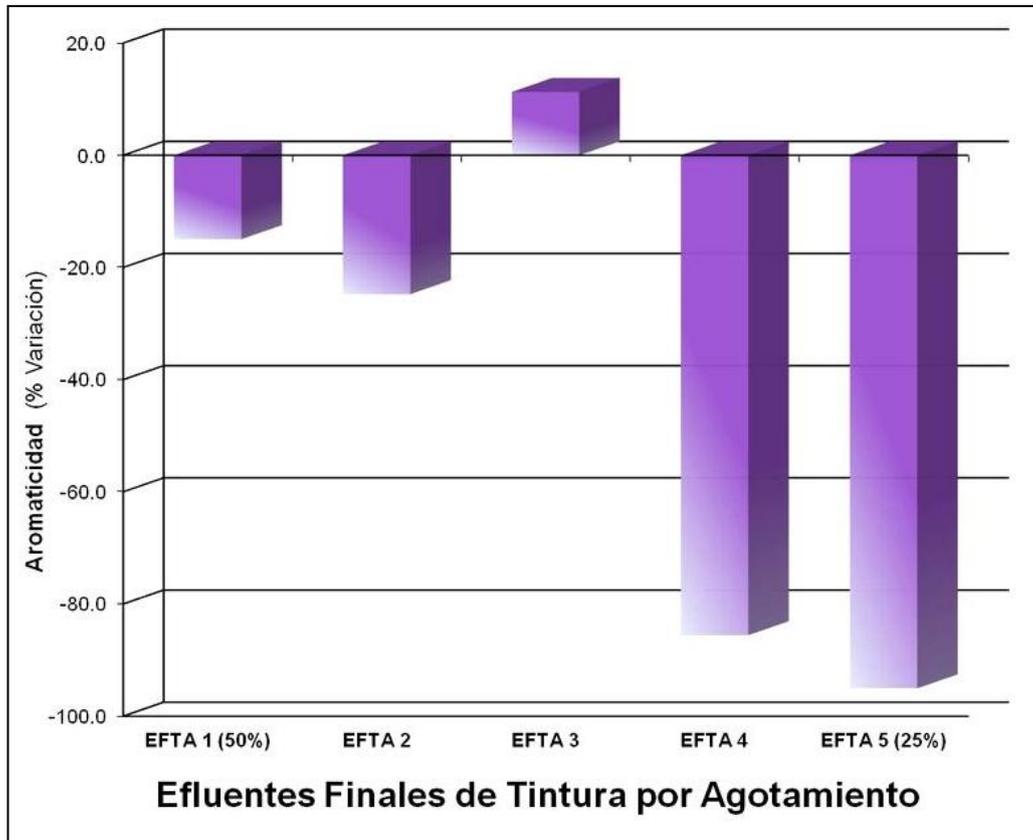


Figura 6.3 Variación de la aromaticidad en los EFTA 1 - 5

Los resultados de aromaticidad iniciales y después del tratamiento foto-Fenton de los efluentes con las mezclas con todos los efluentes de tintura (EFTA 6 - 9) se presentan en la Tabla 6.7 y en la Figura 6.4.

Tabla 6.7 Disminución de la aromaticidad (254nm) en los EFTA 6 - 9

	EFTA 6	EFTA 7	EFTA 8	EFTA 9
Aromaticidad (UA) Inicial	2.666	2.666	1.906	2.569
Aromaticidad (UA) Final	1.545	1.227	1.495	1.181
Disminución (%)	42.0	54.0	21.6	54.0

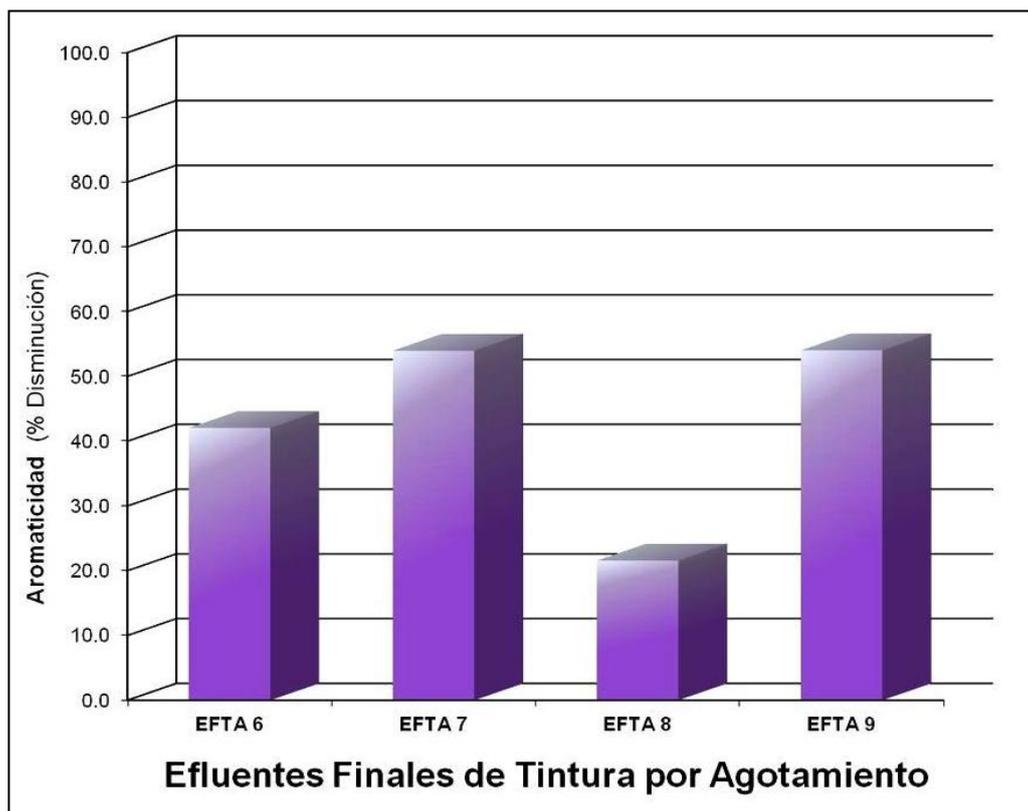


Figura 6.4 Disminución de la aromaticidad en los EFTA 6 - 9

La aplicación del tratamiento foto-Fenton tanto a los EFTA provenientes de diferentes tinturas como a las mezclas con todos los efluentes demostró ser efectivo para disminuir en su absorbancia visible. En todas las muestras se

alcanzaron valores inferiores a 0.09 UA, independientemente del valor de su absorbancia inicial. En tres de los efluentes por tinturas se lograron porcentajes de disminución superiores al 95% y en los EFTA mezcla de todos los efluentes los valores fueron superiores al 80% en todos los casos.

El tratamiento foto-catalítico solar también fue efectivo para disminuir la absorbancia UV de la mayoría de los EFTA de las diferentes tinturas como la de las mezclas con todos los efluentes. En todos los efluentes menos uno sus espectros UV registraron valores inferiores a los iniciales. Se consiguieron porcentajes máximos del 95% y mínimos del 15% en los EFTA por tinturas, mientras que en los EFTA mezcla de todos los efluentes los valores fueron cercanos al 50%. En el EFTA 3, que correspondía a los efluentes de tinte por agotamiento de fibras de poliéster, su valor de aromaticidad aumentó un porcentaje del 11% tras su tratamiento mediante foto-Fenton. Este aumento en su espectro ultravioleta puede ser resultado de la parcial degradación de los colorantes y productos auxiliares que contienen los efluentes de estas tinturas.

Finalizado el tratamiento de los EFTA y tras modificar el valor de pH para eliminar el posible hierro (III) en forma de precipitado como hidróxido férrico (Figura 6.5 y Figura 6.5), se filtraron las muestras y se efectuaron medidas finales de hierro (comprobando la no existencia de peróxido ya que interfiere en el análisis).

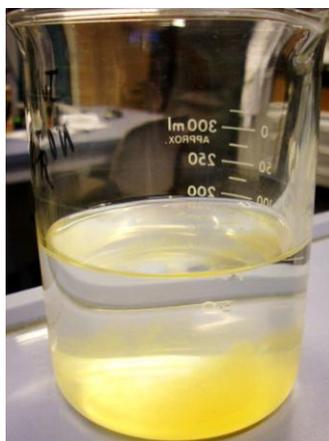


Figura 6.5 Precipitado del hidróxido férrico



Figura 6.6 Filtrado del hidróxido férrico

La Tabla 6.8 resume los valores iniciales de absorbancia a 510 nm para cada uno de los EFTA y la interferencia que produce su coloración inicial en el método, junto con los valores finales de absorbancia correspondientes al hierro en disolución.

Tabla 6.8 Valores de absorbancia y hierro en disolución en los EFTA

	Absorbancia Inicial (UA)	Interferencia Fe ²⁺ (mg/L)	Absorbancia Final (UA)	Fe ²⁺ Final (mg/L)
EFTA 1 (50%)	0.270	1.9	0.090	0.5
EFTA 2	0.000	0.0	0.000	0.0
EFTA 3	0.000	0.0	0.080	0.4
EFTA 4	0.079	0.4	0.020	0.0
EFTA 5 (25%)	0.360	2.7	0.020	0.0
EFTA 6	0.320	2.3	0.083	0.5
EFTA 7	0.320	2.3	0.070	0.4
EFTA 8	0.310	2.3	0.083	0.5
EFTA 9	0.380	2.8	0.080	0.4

Este control de hierro en disolución es importante para la reutilización de estos efluentes en nuevos procesos textiles, y especialmente en nuevas tinturas, éstas pueden causar manchas, precipitados u otros posibles defectos en los materiales textiles.

La valoración y control de peróxido de hidrógeno durante la realización del tratamiento fotocatalítico a los EFTA se realizó principalmente con los test de peróxidos Merck[®], descritos en el punto 4.1. También se utilizó el método espectrofotométrico del oxisulfato de titanio y el procedimiento experimental descrito en el apartado 5.2.2. para la valoración de bajas concentraciones de peróxido. El proceso foto-Fenton sobre los EFTA se concluyó finalizada la completa descomposición del peróxido de hidrógeno, ya que al igual que con las sales de hierro, la presencia de H₂O₂ puede producir posibles cambios de tonalidad o defectos de coloración en el caso de reutilización de estos efluentes en la realización de nuevas tinturas.

Resultados de conductividad en los EFTA

La conductividad inicial de los efluentes EFTA y finalizado su tratamiento fotocatalítico solar mediante foto-Fenton se registró con el conductímetro descrito en el apartado 4.2.11. Los valores iniciales, finales y el porcentaje de variación en los efluentes por tinturas (EFTA 1 - 5) se resumen en la Tabla 6.9 y en la Figura 6.7.

Tabla 6.9 Variación de la conductividad en los EFTA 1 - 5

	EFTA 1 (50%)	EFTA 2	EFTA 3	EFTA 4	EFTA 5 (25%)
Conductividad Inicial ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	738	1334	2206	86640	8300
Conductividad Final ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	1327	2350	2520	82407	8630
Variación conductividad (%)	79.8	76.3	14.2	-4.9	4.0

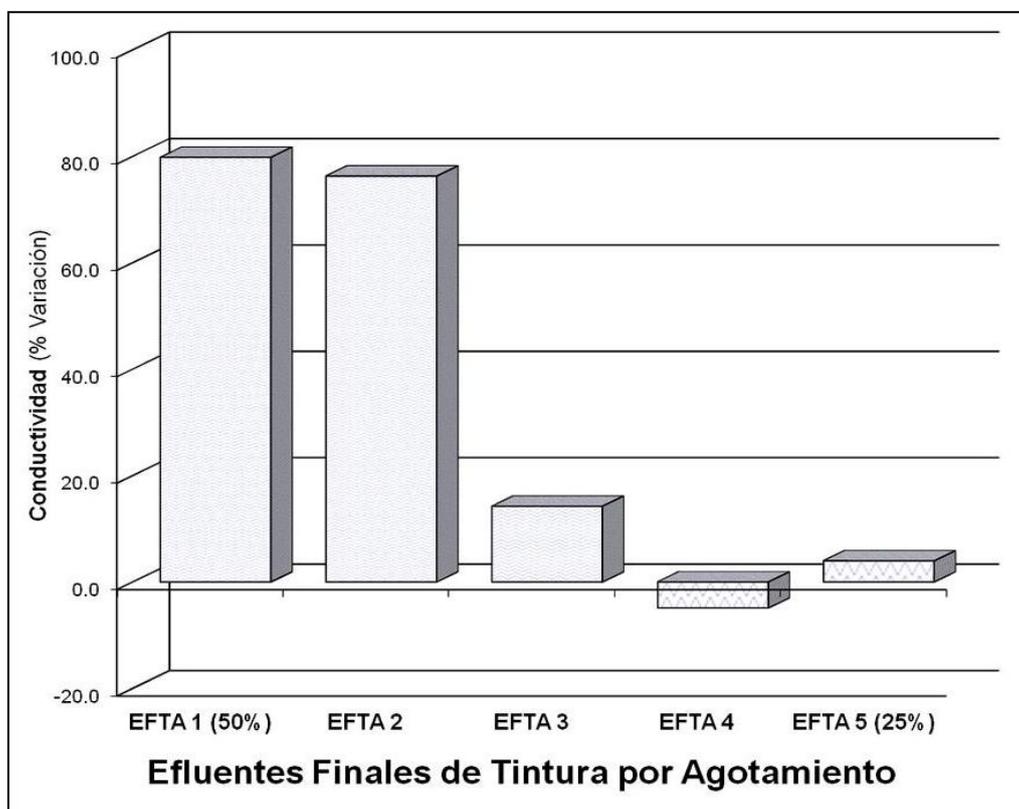


Figura 6.7 Variación de la conductividad en los EFTA 1 - 5

El tratamiento de los EFTA mediante foto-Fenton incrementó la conductividad de la mayoría de efluentes por tinturas. En el EFTA 4 se registró una pequeña disminución del 5% que no parece atribuible al tratamiento sino al proceso de filtrado o posibles precipitados. Los valores de conductividad iniciales, finales y el porcentaje de disminución correspondientes a los (EFTA 6 - 9), mezcla con todos los efluentes de tintura, se presentan en la Tabla 6.10 y Figura 6.8.

Tabla 6.10 Disminución de la conductividad en los EFTA 6 - 9

	EFTA 6	EFTA 7	EFTA 8	EFTA 9
Conductividad Inicial ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	33620	33620	12168	12630
Conductividad Final ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	27100	28200	9780	12240
Disminución conductividad (%)	19.4	16.1	19.6	3.1

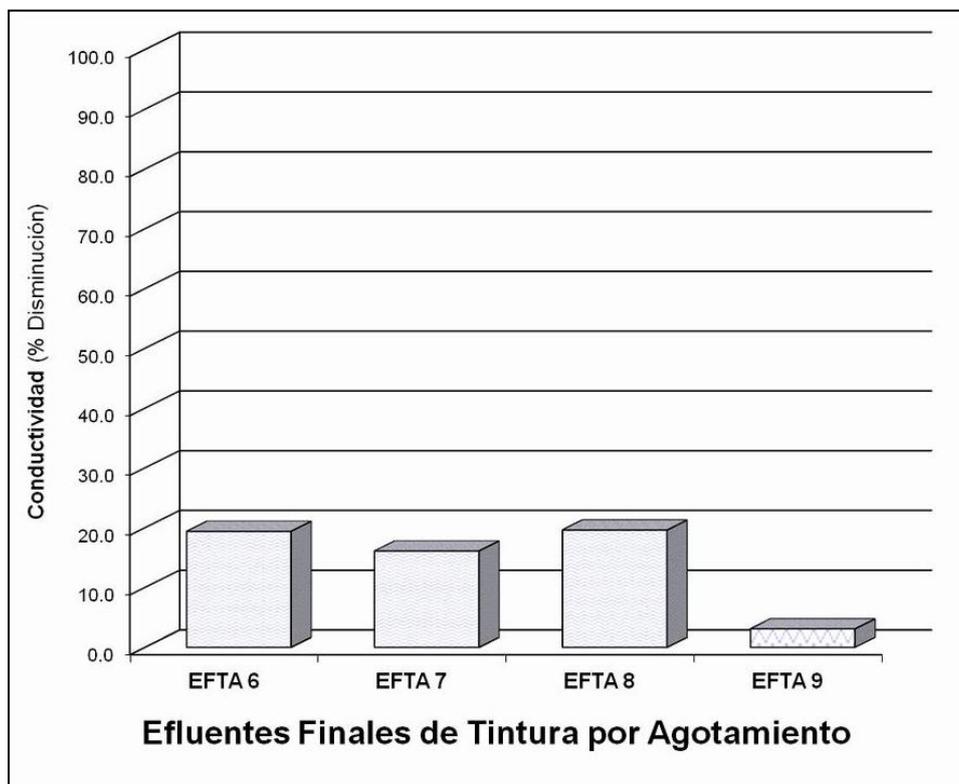


Figura 6.8 Disminución de la conductividad en los EFTA 6 - 9

Al contrario que en los efluentes por tinturas (EFTA 1 - 5), la aplicación del tratamiento foto-Fenton a los EFTA 6 - 9 mezcla con los efluentes de todas las tinturas, disminuyó su conductividad. En los primeros, la disparidad entre los porcentajes de incremento en conductividad indica que se está produciendo la oxidación y parcial mineralización de los compuestos presentes en los efluentes. Únicamente en el EFTA 4, efluente que contenía las aguas provenientes de tinturas de viscosa con colorantes reactivos, se registró una mínima disminución en su conductividad. Este efluente, al igual que los EFTA 6 - 9, fueron los que registraron los mayores valores de conductividad inicial. La disminución en los valores de conductividad finales después de su tratamiento mediante foto-Fenton (no superior al 20%), o los posteriores procesos de precipitado y filtrado parecen disminuir ésta moderadamente.

Resultados de tensión superficial en los EFTA

Los valores de tensión superficial en los efluentes EFTA iniciales y finalizado su tratamiento fotocatalítico solar se registraron mediante el método del tensiómetro de Du Noüy, siguiendo el procedimiento experimental indicado en el apartado 5.2.4. El tratamiento foto-Fenton incrementó la tensión superficial de los EFTA moderadamente. La Tabla 6.11 y la Figura 6.9 muestran sus valores iniciales, finales y el porcentaje de incremento en los efluentes por tinturas (EFTA 1 - 5).

Tabla 6.11 Incremento de tensión superficial en los EFTA 1 - 5

	EFTA 1 (50%)	EFTA 2	EFTA 3	EFTA 4	EFTA 5 (25%)
Tensión Superficial Inicial (mN/m)	37.1	49.5	40.1	45.7	43.1
Tensión Superficial Final (mN/m)	42.5	50.6	45.5	59.9	60.9
Incremento (%)	14.6	2.3	13.5	31.1	41.3

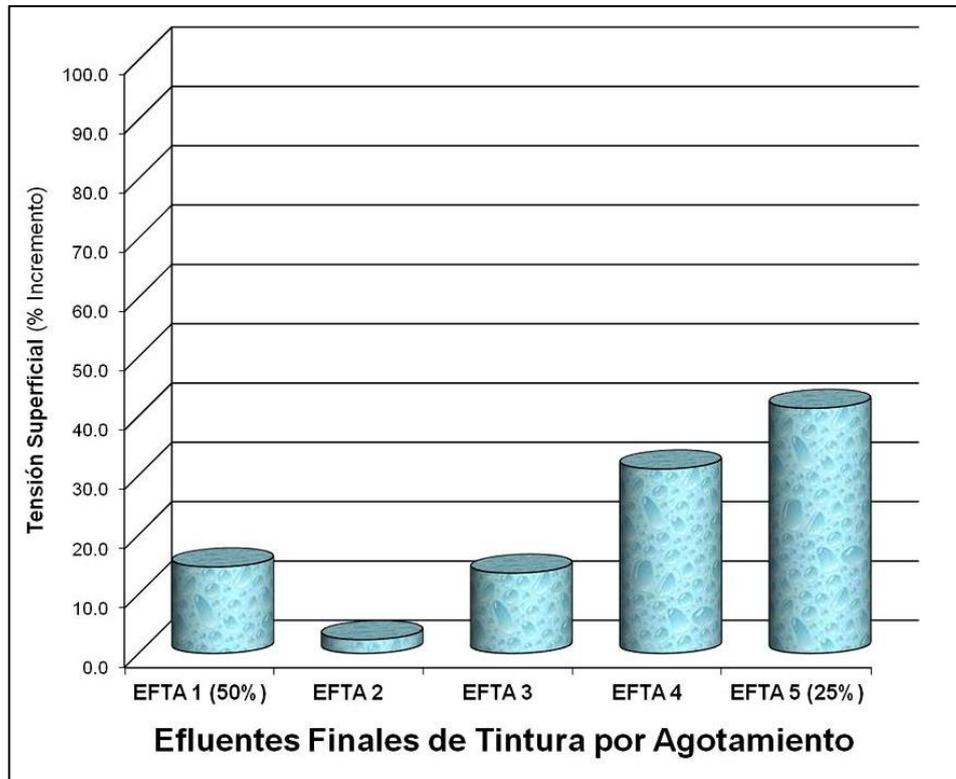


Figura 6.9 Incremento de la tensión superficial en los EFTA 1 - 5

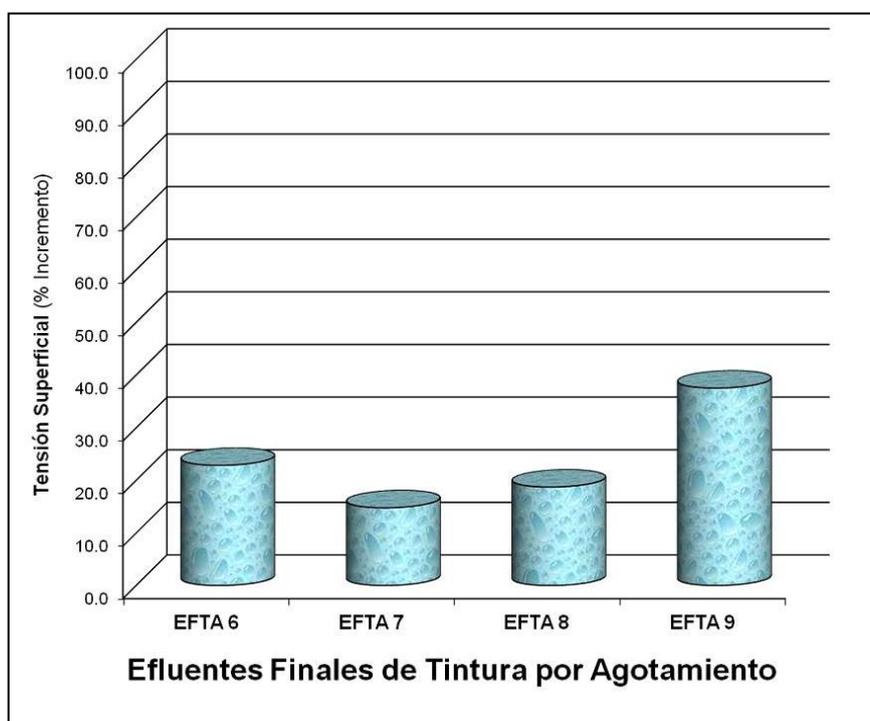
La tabla y figura anteriores muestran la diferencia entre los distintos porcentajes de incremento en la tensión superficial de los EFTA 1 - 5 tratados mediante proceso foto-Fenton. Esta variación puede ser consecuencia de la diversidad de tensioactivos y productos auxiliares que normalmente se usan según las diferentes fibras y procesos de tintura de textiles.

En los EFTA mezclas de todos los efluentes (6 - 9) la diferencia entre los valores no es tan dispar porque éstos son la mezcla de todas las aguas.

La Tabla 6.12 y Figura 6.10 muestran sus valores iniciales, finales y porcentaje de incremento en su tensión superficial.

Tabla 6.12 Incremento de tensión superficial en los EFTA 6 - 9

	EFTA 6	EFTA 7	EFTA 8	EFTA 9
Tensión Superficial Inicial (mN/m)	42.2	42.2	45.5	39.2
Tensión Superficial Final (mN/m)	51.8	48.4	54.0	53.9
Incremento (%)	22.8	14.7	18.7	37.5

**Figura 6.10 Incremento de la tensión superficial en los EFTA 6 - 9**

Los valores máximos de tensión superficial conseguidos en los EFTA han sido de 60 mN/m en los EFTA 4 y 5, mientras que en los EFTA mezclas se lograron valores entre 48 y 54 mN/m.

Resultados de COD en los EFTA

Siguiendo el procedimiento experimental descrito en el apartado 5.2.5. se registraron los valores de carbono orgánico disuelto (COD) de los EFTA tras su recogida y filtrado.

El objetivo principal de este trabajo de investigación ha sido la decoloración de los efluentes industriales de tintura por agotamiento, por lo que el tratamiento de oxidación se detuvo cuando se alcanzó este fin y no cuando se completó la mineralización de los EFTA.

Alcanzada la decoloración de los EFTA mediante proceso foto-Fenton y filtrar las muestras, se analizó el COD de los efluentes para comprobar el porcentaje de mineralización conseguido aplicando este tratamiento fotocatalítico.

Los resultados de COD iniciales y finales, junto con el porcentaje de mineralización correspondiente, finalizada la decoloración de los efluentes por tinturas (EFTA 1 – 5) mediante tratamiento foto-Fenton se muestran en la Tabla 6.13 y en la Figura 6.11.

Tabla 6.13 Disminución de carbono orgánico disuelto (COD) en los EFTA 1 – 5

	EFTA 1 (50%)	EFTA 2	EFTA 3	EFTA 4	EFTA 5 (25%)
COD Inicial (mgC/L)	423.6	769.8	855.2	205.2	238.2
COD Final (mgC/L)	364.1	341.9	628.5	31.7	13.4
Disminución COD (%)	14.0	55.6	26.5	84.6	94.4

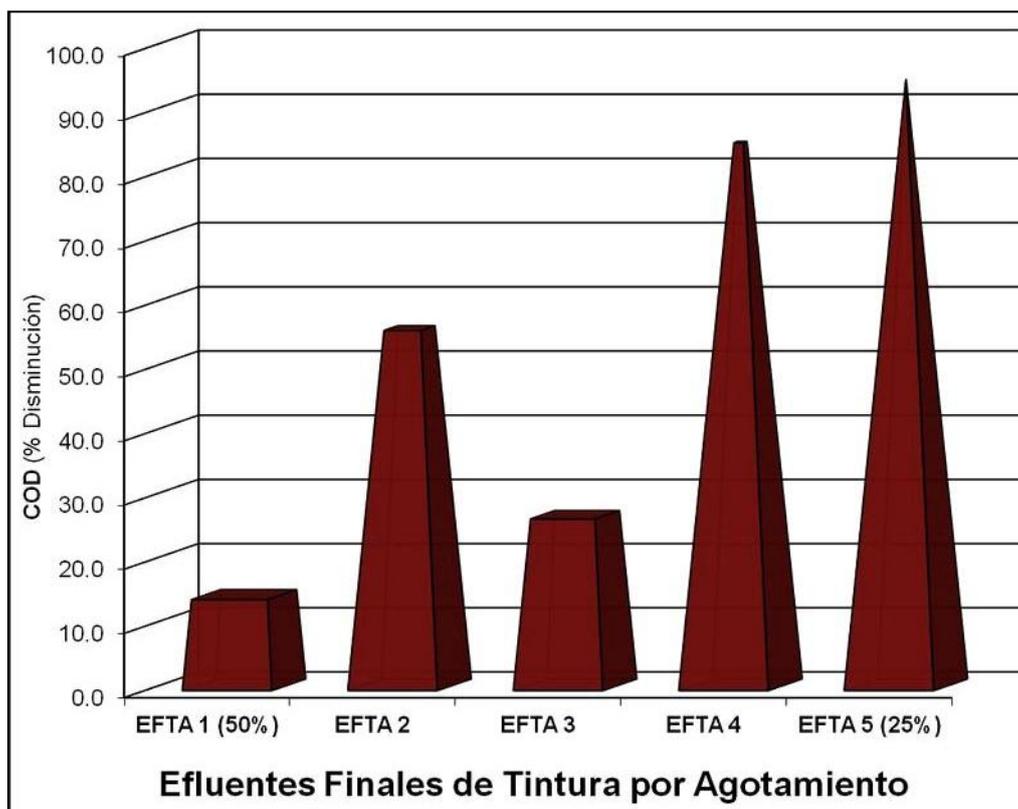


Figura 6.11 Disminución de carbono orgánico disuelto (COD) en los EFTA 1 - 5

Al igual que en parámetros anteriores, en los EFTA 6 - 9 mezclas de todos los efluentes, la disparidad entre resultados es menor que en los EFTA por tinturas. Sus resultados de COD iniciales y finales, junto con el porcentaje de mineralización correspondiente se resumen en la Tabla 6.14 y Figura 6.12.

Tabla 6.14 Disminución de carbono orgánico disuelto (COD) en los EFTA 6 – 9

	EFTA 6	EFTA 7	EFTA 8	EFTA 9
COD Inicial (mgC/L)	506.0	506.0	585.0	584.0
COD Final (mgC/L)	169.3	223.4	167.2	148.6
Disminución COD (%)	66.5	55.8	71.4	74.6

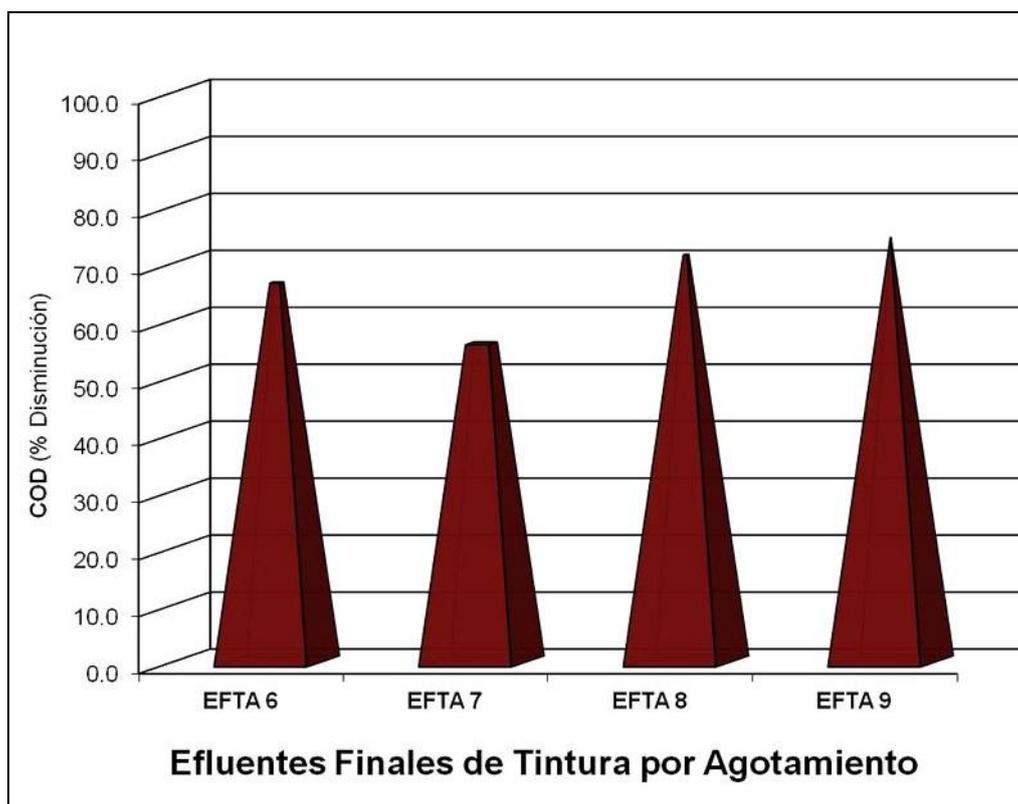


Figura 6.12 Disminución de carbono orgánico disuelto (COD) en los EFTA 6 - 9

El tratamiento de los EFTA mediante proceso foto-Fenton ha resultado efectivo para disminuir sus valores de COD en todos los casos. En los efluentes por tinturas (EFTA 1 - 5), los valores finales de COD probaron la mineralización parcial de los EFTA 1, 2 y 3. El porcentaje mayor obtenido entre estos tres efluentes fue del 55.6% en el EFTA 2, compuesto por aguas provenientes de tinturas de fibra acrílica.

En los EFTA 4 y 5 se alcanzó su casi completa mineralización, registrándose valores finales inferiores a 32 (mgC/L) y 14 (mgC/L), respectivamente. Sus porcentajes de disminución del 85 y 95% son muy significativos, si bien, los valores iniciales de COD en estos dos efluentes era notablemente inferior al resto. La aplicación del proceso foto-Fenton a los efluentes mezcla de todas las tinturas (EFTA 6 - 9) alcanzó porcentajes de mineralización similares. Finalizada la decoloración de éstos se registraron valores finales de COD entre 150 y 225 mgC/L.

El equipo utilizado para analizar el COD, descrito en el apartado 5.2.5. posee también la opción de analizar la cantidad de **nitrógeno total** (mgNT/L). Para comprobar si varía la nitrificación de los EFTA después del tratamiento foto-Fenton se registraron sus valores iniciales y finales, junto con el porcentaje de variación obtenido finalizado el tratamiento. La Tabla 6.15 y Figura 6.13 muestran que en dos de los efluentes (EFTA 1 y 3) se incrementó ligeramente su valor mientras que en el resto de efluentes por tinturas éste disminuyó.

Tabla 6.15 Variación de Nitrógeno Total en los EFTA 1 - 5

	EFTA 1 (50%)	EFTA 2	EFTA 3	EFTA 4	EFTA 5 (25%)
Nitrógeno Total Inicial (mgNT/L)	28.5	153.5	235.4	25.7	24.8
Nitrógeno Total Final (mgNT/L)	29.8	141.7	245.7	21.6	19.3
Disminución NT (%)		7.7		16.0	22.2
Incremento NT (%)	4.6		4.4		

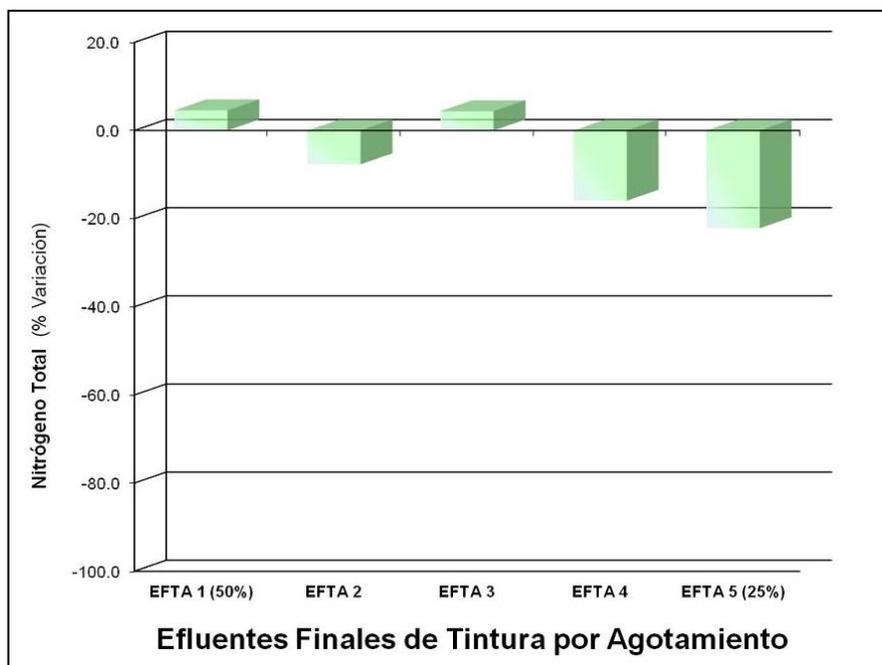


Figura 6.13 Variación de Nitrógeno Total en los EFTA 1 - 5

En los efluentes mezcla (EFTA 6 - 9) disminuyó el valor de NT después de su tratamiento, como indican la Tabla 6.16 y Figura 6.14.

Tabla 6.16 Disminución de Nitrógeno Total en los EFTA 6 - 9

	EFTA 6	EFTA 7	EFTA 8	EFTA 9
Nitrógeno Total Inicial (mgNT/L)	118.2	118.2	126.3	66.2
Nitrógeno Total Final (mgNT/L)	97.1	100.2	108.6	50.7
Disminución NT (%)	17.9	15.2	14.0	23.4

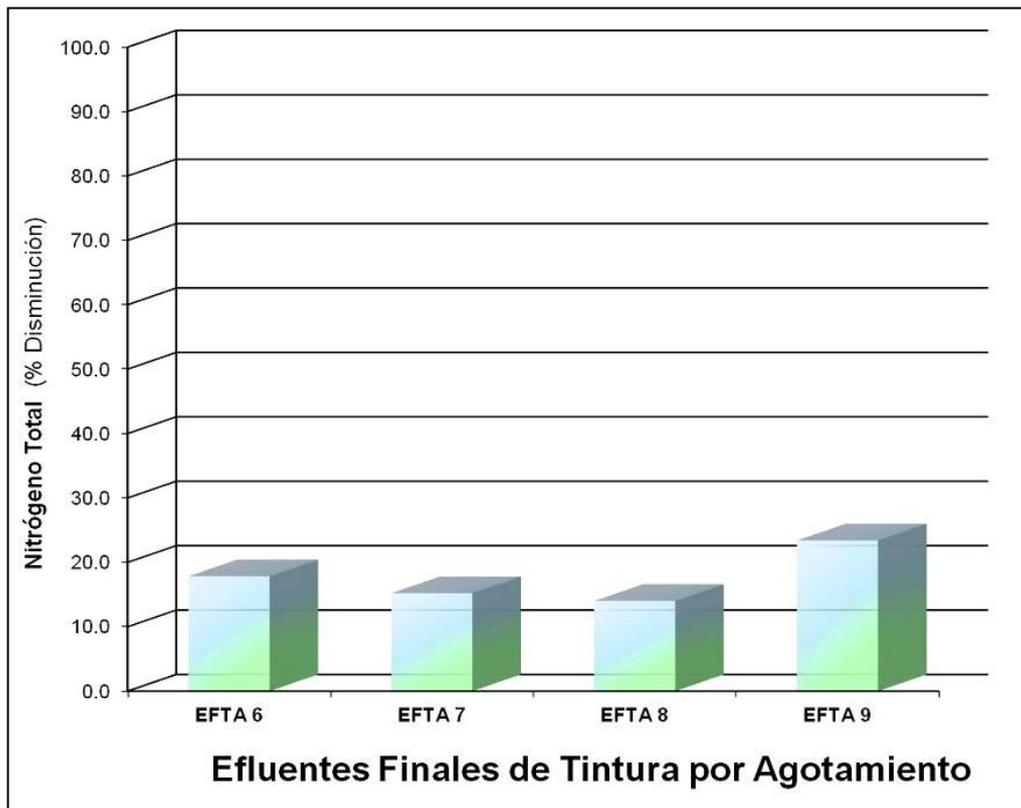


Figura 6.14 Disminución de Nitrógeno Total en los EFTA 6 - 9

El proceso foto-Fenton ha resultado efectivo para disminuir el nitrógeno total en la mayoría de los EFTA, aunque en los efluentes 1 y 3 se registró un aumento cercano al 5% acabado el proceso. Otros trabajos han comprobado que las variaciones de NT de los efluentes dependen de los grupos azo y amino de los

colorantes y auxiliares presentes en los efluentes (García, Oliveira et al. 2007) (García, Simionato et al. 2009). Esta variación es debida al potencial de oxidación del tratamiento foto-Fenton, produciendo un aumento o disminución del NT según los diferentes efluentes. En los EFTA 6 - 9 mezcla de todos los efluentes se registraron porcentajes de disminución de nitrógeno total entre el 14 y 23% con el tratamiento, manteniendo valores cercanos a 100 mgNT/L en la mayoría de efluentes.

El análisis de la **demanda química de oxígeno (DQO)** de los EFTA se realizó con los kits SPECTROQUANT[®] y los equipos descritos en el apartado 4.2.6. siguiendo el procedimiento experimental del apartado 5.2.6. Se registraron los valores de DQO iniciales de los efluentes después de su filtrado. Finalizada la decoloración de los EFTA mediante proceso foto-Fenton y tras el filtrado de las muestras, se analizó la DQO de los efluentes después del tratamiento para calcular el porcentaje de mineralización conseguido. También se comprobó que éstos no contenían peróxido de hidrógeno, ya que la presencia de H₂O₂ puede producir incremento en los valores de DQO.

Los valores de DQO iniciales y finalizada la decoloración de los efluentes por tinturas (EFTA 1 - 5) mediante tratamiento foto-Fenton se muestran en la Tabla 6.17 y en la Figura 6.15.

Tabla 6.17 Disminución de la demanda química de oxígeno (DQO) en los EFTA 1 - 5

	EFTA 1 (50%)	EFTA 2	EFTA 3	EFTA 4	EFTA 5 (25%)
DQO Inicial (mgO ₂ /L)	1180.0	1202.0	2350.0	1984.0	854.0
DQO Final (mgO ₂ /L)	970.0	702.0	1908.0	100.0	24.0
Disminución DQO (%)	17.8	41.6	18.8	95.0	97.2

De manera similar a los resultados anteriores correspondientes a COD, en estos efluentes por tinturas (EFTA 1 - 5) los registros finales de DQO demuestran una oxidación parcial de los efluentes EFTA 1, 2 y 3. Igualmente, los valores finales en los EFTA 4 y 5 prueban que en éstos casi se logró su total oxidación.

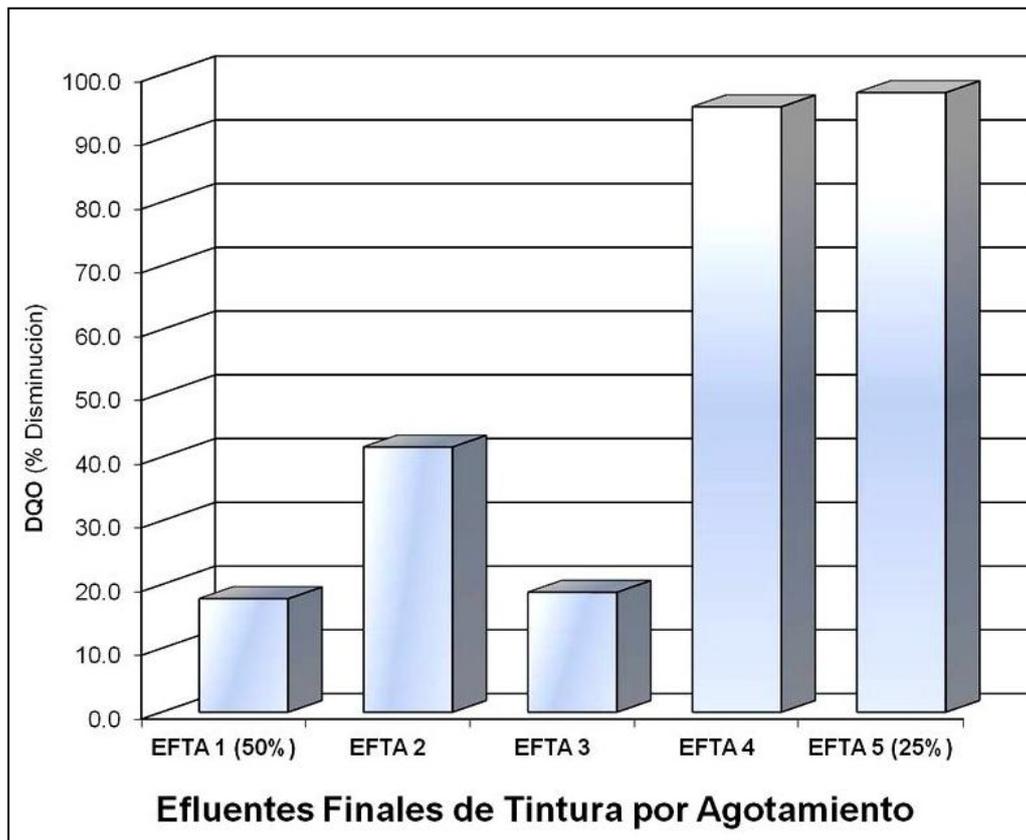


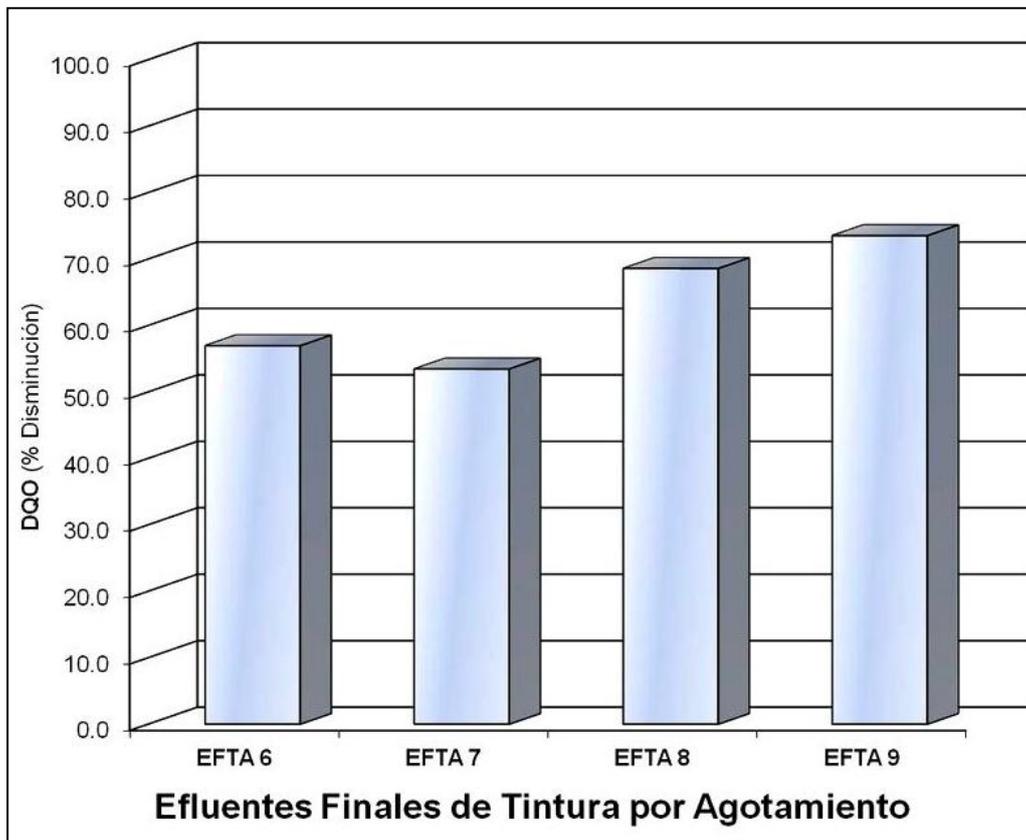
Figura 6.15 Disminución de la DQO en los EFTA 1 - 5

Al igual que en parámetros anteriores, en los efluentes mezcla de todas las tinturas (EFTA 6 - 9) los resultados presentan una menor variación entre ellos.

La Tabla 6.18 y la Figura 6.16 muestran sus valores de DQO iniciales, los análisis finales y el porcentaje de oxidación.

Tabla 6.18 Disminución de la demanda química de oxígeno (DQO) en los EFTA 6 – 9

	EFTA 6	EFTA 7	EFTA 8	EFTA 9
DQO Inicial (mgO ₂ /L)	1143.0	1143.0	1114.0	1492.0
DQO Final (mgO ₂ /L)	492.0	532.0	350.0	395.0
Disminución DQO (%)	57.0	53.5	68.6	73.5

**Figura 6.16 Disminución de la DQO en los EFTA 6 - 9**

El proceso solar foto-Fenton ha demostrado ser efectivo para disminuir los valores de DQO en todos los EFTA. Se analizaron valores finales inferiores a 1000 mgO₂/L en la mayoría de efluentes excepto en el EFTA 1 (970 mgO₂/L) y en el EFTA 3 (1900 mgO₂/L). Resultaron significativos los valores finales de los EFTA 4 y 5 (100 y 24 mgO₂/L respectivamente), en los que se logró casi su total oxidación. Los porcentajes de disminución de DQO respectivos fueron del 95 y del 97%. Los porcentajes finales obtenidos en los otros efluentes por tinturas (EFTA 1, 2 y 3) confirmaron su oxidación parcial. Al igual que con los valores de COD, se alcanzó un porcentaje mayor en el EFTA 2 (41.6%) compuesto por efluentes de tinturas de fibra acrílica.

De igual modo, en los efluentes mezcla de todas las tinturas (EFTA 6 - 9) se consiguieron porcentajes de oxidación similares a los obtenidos de COD (entre el 53 y 74%).

La **demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅)** de los EFTA se analizó utilizando los fangos y los equipos descritos en los apartados 4.2.7. y 4.2.8. Se siguió la norma ISO 5815:1989 como se indicó en el procedimiento experimental 5.2.7.

La Tabla 6.19 y Figura 6.17 muestran los valores de DBO₅ iniciales, finales y su porcentaje de disminución en los efluentes por tinturas (EFTA 1 - 5).

Tabla 6.19 Disminución de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅) en los EFTA 1 - 5

	EFTA 1 (50%)	EFTA 2	EFTA 3	EFTA 4	EFTA 5 (25%)
DBO ₅ Inicial (mgO ₂ /L)	480.0	470.0	1000.0	10.0	180.0
DBO ₅ Final (mgO ₂ /L)	460.0	260.0	580.0	10.0	10.0
Disminución DBO ₅ (%)	4.2	44.7	42.0	0.0	94.4

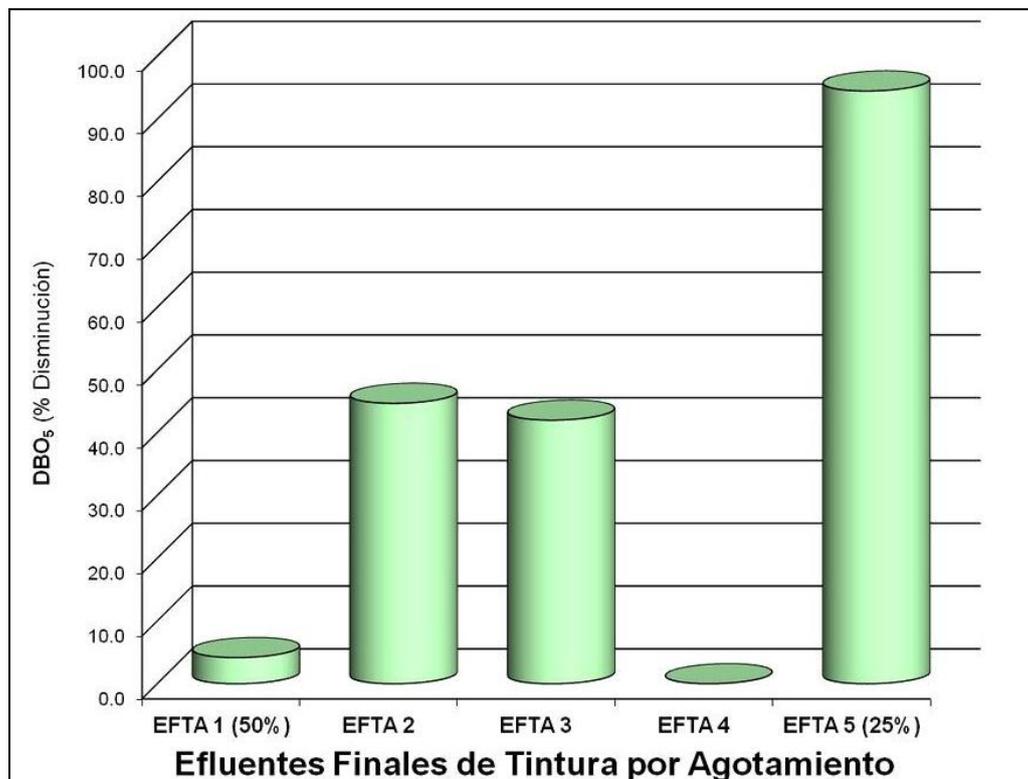


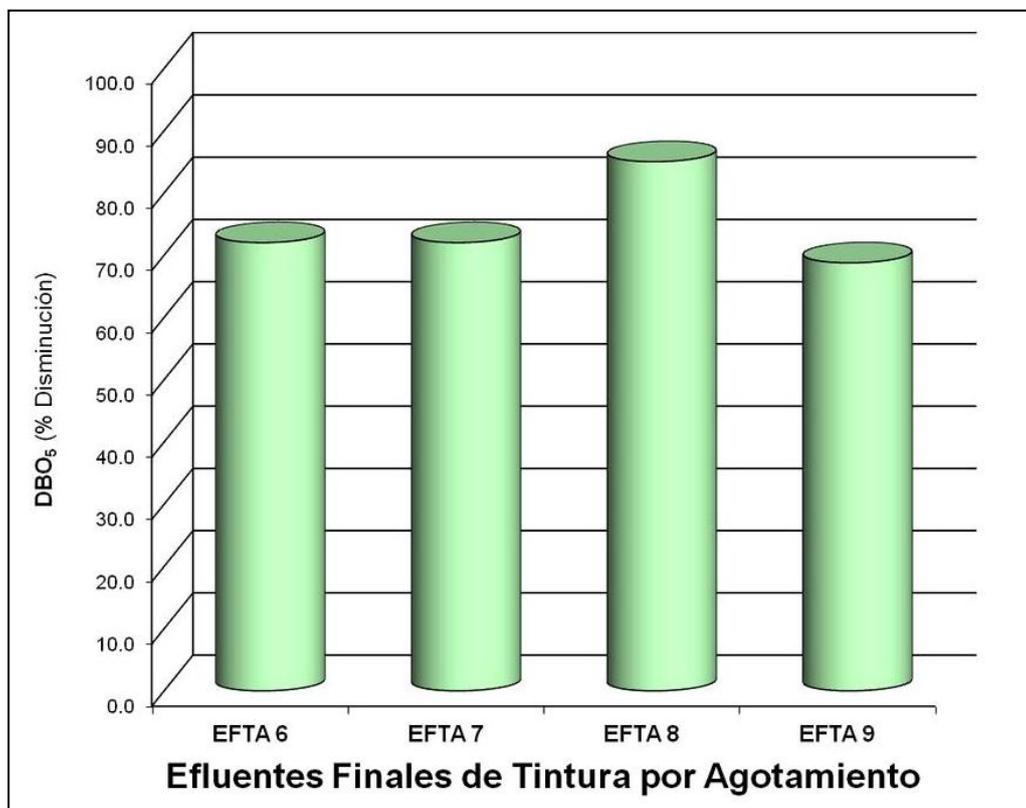
Figura 6.17 Disminución de la DBO₅ en los EFTA 1 - 5

Destacan los bajos valores correspondientes al EFTA 4 tanto el inicial como el registrado finalizado su tratamiento. Éste corresponde a la mezcla de los efluentes de tinturas por agotamiento con colorantes reactivos de fibras de viscosa y es el que presenta la conductividad más elevada. Como se puede comprobar en las recetas de tintura del ANEXO A, en este tipo de tinturas se utiliza una gran cantidad de cloruro sódico, el cual puede interferir en el ensayo de DBO₅, incidencia publicada en otros ensayos (Horning 1977).

En la Tabla 6.20 y Figura 6.18 se indican los valores de DBO₅ iniciales, finales y su porcentaje de disminución en los efluentes mezcla de todas las tinturas (EFTA 6 - 9). Todos ellos presentan resultados similares y una conductividad mayor que la mayoría de efluentes por tinturas (EFTA 1, 2, 3 y 5) pero menor al del EFTA 4.

Tabla 6.20 Disminución de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅) en los EFTA 6 – 9

	EFTA 6	EFTA 7	EFTA 8	EFTA 9
DBO ₅ Inicial (mgO ₂ /L)	500.0	500.0	800.0	640.0
DBO ₅ Final (mgO ₂ /L)	140.0	140.0	120.0	200.0
Disminución DBO ₅ (%)	72.0	72.0	85.0	68.8

**Figura 6.18 Disminución de la DBO₅ en los EFTA 6 - 9**

Los valores de DBO₅ de los efluentes disminuyeron finalizado el tratamiento de los EFTA mediante proceso solar foto-Fenton. En el EFTA 5 se registró un valor final de 10 mgO₂/L y un porcentaje de disminución del 94.4% en su DBO₅. En el resto de efluentes por tinturas se lograron porcentajes de disminución similares en los EFTA 2 y 3 (44 y 42% respectivamente) aunque en sus valores iniciales de

DBO₅ el EFTA 3 duplicaba al del EFTA 2. En cambio, en el EFTA 1 sus valores inicial y final registrados fueron muy similares.

Los resultados conseguidos en los efluentes mezcla de todas las tinturas (EFTA 6 - 9) fueron significativamente mejores. Los valores iniciales de demanda bioquímica de oxígeno en éstos se encontraban entre el valor de concentración medio diario y el de concentración máximo permitido para su vertido a EDAR. Después de su tratamiento foto-Fenton se registraron valores finales de DBO₅ entre 120 y 200 mgO₂/L, correspondiendo a unos porcentajes de disminución entre el 68 y el 85%.

Sinopsis del tratamiento de EFTA mediante proceso solar foto-Fenton

Los efluentes finales de tinturas por agotamiento (EFTA) objeto de estudio constituyen las aguas industriales representativas de la tintura de fibras textiles más comunes. Estos efluentes son las que normalmente contienen la mayor concentración de auxiliares y de colorantes no fijados o pérdidas de colorante. Como se indicó en el apartado 5.1.1. éstos corresponden a los efluentes textiles con mayor coloración y potencialmente más contaminantes.

Los valores de pH registrados en su caracterización inicial comprendían valores entre 2.7 y 11.4 según el tipo de fibra y el proceso de tintura aplicado. Únicamente el efluente correspondiente a la tintura de algodón en color negro con colorantes directos y el EFTA 5 (25% de este efluente) registraron valores de pH cercanos a valores neutros: pH 8.6 (tintura de algodón) y pH 7.4 (EFTA 5).

El efluente que procedía de las tinturas de fibra de viscosa con colorantes reactivos (EFTA 4) presentó un valor altamente básico, mientras que el resto de efluentes registraban valores ácidos de pH (entre 2.7 y 3.7). Estos efluentes provenían de las tinturas de fibra poliéster con colorantes dispersos (EFTA 3), de las de fibra acrílica con colorantes catiónicos (EFTA 2) o de las de fibra poliamida y las de fibra acrílica con lana o poliamida con colorantes ácidos y

catiónicos (EFTA 1). Los efluentes mezcla de todas las tinturas (EFTA 6 - 9) también poseían valores de pH ácido (entre 3.3 y 3.9). A todos estos efluentes se les tiene que aplicar algún tipo de tratamiento antes de su vertido y neutralizar su valor de pH para la aplicación de un proceso biológico.

El hecho que un gran número de los efluentes textiles objeto de estudio registren valores de pH ácido resulta adecuado para su tratamiento mediante proceso foto-Fenton, porque como se ha indicado, el valor cercano a pH 2.7 - 2.8 es el recomendado para este proceso.

En un estudio sobre los tratamientos utilizados para la eliminación del color de los efluentes textiles se afirma que los procesos físico-químicos de coagulación-floculación no son aplicables a los colorantes catiónicos, porque este tipo de colorantes no coagulan (Marmagne and Coste 1996).

Como se comprobó en el presente trabajo de investigación, varios de los efluentes por tinturas, entre ellos los realizados con colorantes catiónicos y todos sus efluentes mezcla, registraron valores de pH cercanos al valor recomendado para su tratamiento mediante proceso foto-Fenton. Para la aplicación de este método no sería necesaria su acidificación, con el consecuente ahorro económico y de tiempo en la fase de preparación de los efluentes (Hernández-Rodríguez, Fernández-Rodríguez et al. 2014).

Los resultados finales de absorbancia UV-visible en los EFTA aplicando el proceso solar fotocatalítico han sido significativos y demuestran su efectividad para el tratamiento de estos efluentes textiles de tintura. La siguiente Tabla 6.21 resume en imágenes la evolución del tratamiento para cada uno de los EFTA estudiados en el presente trabajo.

Tabla 6.21 Evolución del tratamiento de los EFTA mediante proceso solar foto-Fenton

	INICIAL	1 ^{er} precipitado / filtrado	2 ^o precipitado / filtrado	FINAL
EFTA 1 (50%)				
EFTA 2				
EFTA 3				
EFTA 4				

<p>EFTA 5 (25%)</p>				
<p>EFTA 6</p>				
<p>EFTA 7</p>				
<p>EFTA 8</p>				
<p>EFTA 9</p>				

El menor porcentaje de disminución en la absorbancia entre los EFTA por materias se registró en las aguas provenientes de tinturas de poliéster con colorantes dispersos. Estas aguas no presentaron una absorbancia inicial elevada pero sí los valores más altos de todos los EFTA en COD, NT, DQO y DBO₅.

Es difícil afirmar si su elevada carga orgánica es debida a la familia de colorantes o a los auxiliares utilizados en estas tinturas, aunque en un estudio comparativo entre diferentes familias de colorantes se indica que su DQO es similar a la de otras familias (Marmagne and Coste 1996). Otros autores que han realizado ensayos fotocatalíticos con efluentes de tinturas de poliéster, constatan que la solubilidad del colorante es el parámetro principal para su foto-descomposición. Por tanto, la baja solubilidad de los colorantes dispersos dificultó su decoloración (Chu and Ma 1997). En otros trabajos (Yang, Wyatt Ii et al. 1998) (Chu and Tsui 1999) (Forgacs, Cserháti et al. 2004) ratificaron que la oxidación mediante radicales hidroxilo se minimizaba enormemente debido al contacto limitado entre éstos y las moléculas del colorante además de la penetración relativamente débil de los radicales libres en las mismas moléculas.

También en otro estudio sobre la decoloración de efluentes procedentes de tinturas con colorantes ácidos o dispersos mediante foto-Fenton (Kortangsakul and Hunsom 2009) distinguieron tres fases: 1^a) una rápida decoloración durante los primeros 5 minutos debida al proceso H₂O₂/Fe²⁺, 2^a) una fase más lenta entre los 5 y 30 minutos por el proceso H₂O₂/UV-A, y 3^a) reaparición de la coloración por la foto-reducción de los iones férricos. El tratamiento de estos efluentes provenientes de tinturas de poliéster mediante procesos de coagulación ha demostrado ser efectivo (Horning 1977), aunque este proceso produce grandes cantidades de fangos (Ramachandran and Kumarasamy 2013).

Para todos los EFTA la aplicación del proceso fotocatalítico solar fue efectiva para su decoloración, tanto en los efluentes por tinturas como en las mezclas de todas los efluentes. Aunque los valores de absorbancia iniciales abarcaban el amplio rango entre 0.037 y 1.832 UA, finalizado el tratamiento foto-Fenton todos los EFTA presentaban valores menores de 0.09 UA.

La duración del proceso foto-Fenton en el tratamiento de cada efluente no fue la misma porque diversos factores condicionaron el tiempo del ensayo. Éstos fueron principalmente la absorbancia inicial, la cantidad de peróxido de hidrógeno utilizada, el modo de dosificación y la radiación solar puntual más la acumulada durante el tratamiento.

El hecho de conseguir estos valores finales de absorbancia presentó la posibilidad de usar los efluentes tratados para la realización de nuevas operaciones textiles, y como se ha comprobado en otros estudios (Pey, Amat et al. 2008) (Sanz, Monllor et al. 2012), su reutilización en nuevas tinturas.

Al inicio del presente capítulo se indicó que en el tratamiento de los EFTA se comprobó la efectividad del proceso foto-Fenton añadiendo la cantidad de peróxido de hidrógeno al inicio del ensayo o de forma escalonada (Tabla 6.2).

También se tuvo en consideración utilizar para el tratamiento de cada EFTA la correspondiente cantidad estequiométrica de H_2O_2 o cantidades inferiores. Como han demostrado varios trabajos (Hao, Kim et al. 2000) (Vautier, Guillard et al. 2001) (Kamel, Sihem et al. 2009) (Macías-Sánchez, Hinojosa-Reyes et al. 2011) (Guimarães, Guedes Maniero et al. 2012) (Prato-García and Buitrón 2012) (Zuorro, Fidaleo et al. 2013), la oxidación y degradación del cromóforo del colorante se produce con anterioridad a la total mineralización del efluente. Por tanto, se utilizaron en todos los tratamientos de los EFTA mediante foto-Fenton cantidades de H_2O_2 inferiores a la estequiométrica hasta lograr su decoloración.

Los valores correspondientes a la concentración de peróxido de hidrógeno estequiométrica para cada uno de los EFTA según su DQO y las concentraciones utilizadas en este trabajo se indican en la Tabla 6.22.

Tabla 6.22 Concentración estequiométrica de H₂O₂ y utilizada para los EFTA

EFTA	DQO (mgO ₂ /L)	Concentración estequiométrica H ₂ O ₂ (mg/L)	Concentración utilizada H ₂ O ₂ (mg/L)
1	1180	2280	180
2	1202	2320	60
3	2350	4540	180
4	1984	3830	450
5	854	1650	900
6	1143	2200	450
7	1143	2200	150
8	1114	2150	225
9	1492	2880	390

En dos de los ensayos se añadió la totalidad de la cantidad de H₂O₂ al inicio del tratamiento pero en el resto se utilizó una cantidad inicial y posteriores adiciones cuando se registraban valores inferiores a 10 mg/L.

Presentando los EFTA 6 y 7 la misma caracterización inicial, al EFTA 6 se le añadió la totalidad de la cantidad de H₂O₂ al inicio del tratamiento, mientras que en el EFTA 7 se utilizó una cantidad inicial y posteriores adiciones. Cuando se compararon los resultados alcanzados tras su tratamiento solar se comprobó que una única dosificación inicial logró un mayor porcentaje de disminución en COD, NT y DQO. Aplicando el mismo tratamiento pero dosificando de manera escalonada el H₂O₂ consiguió valores más bajos en absorbancia UV-Visible y se utilizó la tercera parte de peróxido de hidrógeno. Sin embargo la duración del tratamiento se duplicó de 90 a 180 minutos (ver Tabla 6.3).

El tratamiento de los EFTA industriales aplicando el proceso solar foto-Fenton, utilizando cantidades de H₂O₂ inferiores a la estequiométrica, ha conseguido la decoloración en todos los ensayos.

Entre los valores iniciales de conductividad en los EFTA y los registrados después de su tratamiento mediante foto-Fenton se distinguen dos tendencias.

Aquellos efluentes que registran valores iniciales inferiores a 9000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ incrementan su conductividad tras su tratamiento, siendo su incremento mayor cuanto menor valor inicial registran.

Por el contrario, aquellos que inicialmente presentan una conductividad elevada disminuyen ligeramente ésta finalizado el proceso foto-Fenton. Sin embargo en estos últimos no se aprecia ninguna pauta o relación entre sus resultados y no se puede afirmar si es el proceso aplicado o los posteriores precipitados que se producen y su filtrado los que disminuyen la conductividad.

El tratamiento foto-Fenton consiguió la mineralización parcial tanto de los EFTA por materias como también de las mezclas de todos los efluentes. En los EFTA mezclas 6 - 9 y en los EFTA 2 y 3 se lograron mejores porcentajes de disminución en COD que en DQO.

Destacaron los bajos resultados en COD y DQO en los EFTA 4 y 5, consiguiéndose casi su mineralización. Estos dos efluentes registraron valores iniciales de COD notablemente inferiores al resto, pero los correspondientes a su DQO eran parejos a los del resto de EFTA. Aunque sus valores tanto iniciales como finales de COD y DQO no eran similares los porcentajes de disminución registrados después del tratamiento fueron muy parecidos (como se puede comprobar en la Figura 6.19).

Según los resultados finales registrados de DBO_5 , comparados con otros parámetros como COD o DQO (Figura 6.19), el proceso foto-Fenton consiguió los mejores porcentajes de disminución en los efluentes mezcla de todas las tinturas (EFTA 6 - 9).

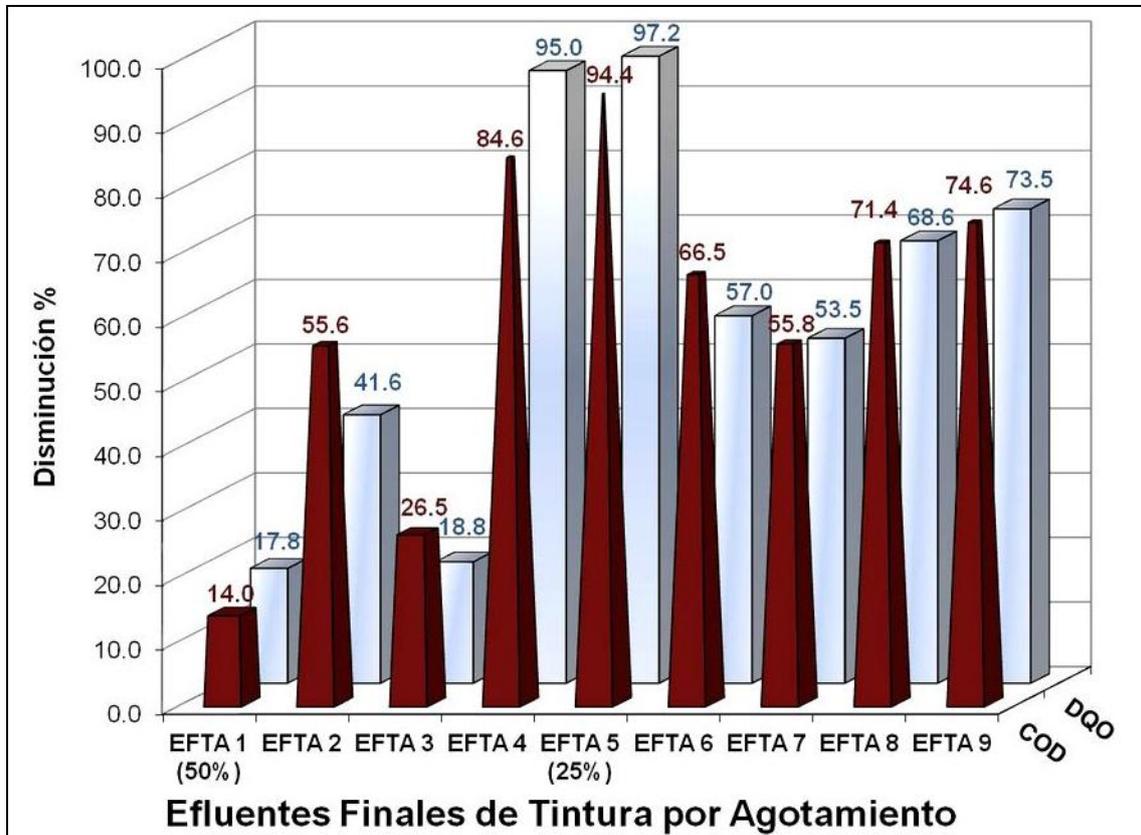


Figura 6.19 Porcentajes de disminución en COD y DQO en los EFTA

En los EFTA por tinturas apenas variaron los valores del EFTA 1, pero en los EFTA 2 y 3 se disminuyó su DBO_5 en un 45 y 42% respectivamente, mientras que en el EFTA 5 fue del 94%.

Aunque el objetivo principal de este trabajo fue la decoloración de los EFTA para su posterior reutilización, se puede considerar la aplicación del proceso solar foto-Fenton como pre-tratamiento a los efluentes textiles coloreados. Realmente, las posibilidades podrían ser tanto como proceso anterior a la aplicación de otro tratamiento como para la decoloración y parcial mineralización de los efluentes para así cumplir con los límites de vertido.

6.2. Resultados del tratamiento de Efluentes textiles Homogeneizados (EH)

Los efluentes homogeneizados (EH) industriales se recogieron de las balsas que se utilizan para reunir y mezclar todos los efluentes resultantes de los procesos de ennoblecimiento de textiles antes de aplicar un tratamiento biológico.

Como se explicó en los apartados 1.1.2., 5.1.2. y en la Figura 5.1, estas balsas tienen capacidad para aglutinar los efluentes de varios días de producción, por lo que estos efluentes teóricamente deben presentar una menor variación en los parámetros de su caracterización. Sin embargo, y como se puede comprobar en la Tabla 5.10, la caracterización de los EH estudiados en este trabajo presenta diferencias significativas en la mayoría de parámetros. Esta variación depende de los procesos de tintura, estampación y acabado en cada empresa, e incluso de otros factores como la demanda de mercado o la tendencia de moda. Según estos factores, las fibras textiles usadas y los procesos aplicados, se utilizarán ciertos colorantes o se aplicarán ciertos acabados, produciendo efluentes con distinta caracterización.

Para el tratamiento del EH 1 se aplicaron los procesos de oxidación: fotocátalisis heterogénea (UV-vis/TiO₂) y fotocátalisis homogénea (foto-Fenton) utilizando el simulador solar descrito en el apartado 4.3.2. en los dos procesos. El resto de efluentes (EH 2 - 4) se trataron mediante proceso foto-Fenton, usando el simulador solar con el EH 2 y el simulador solar y la planta piloto solar para los EH 3 y 4.

6.2.1. Resultados del tratamiento del Efluente textil Homogeneizado (EH 1) mediante fotocatalisis heterogénea (UV-Vis/TiO₂)

Los ensayos de fotocatalisis heterogénea, utilizando dióxido de titanio como catalizador en simulador solar, se realizaron en reactores de vidrio abiertos siguiendo el proceso experimental descrito en el apartado 5.3.2. Esta serie de experimentos se efectuaron para comparar la eficiencia de la fotocatalisis heterogénea frente a los procesos Fenton y foto-Fenton en el tratamiento de efluentes homogeneizados textiles y teniendo como finalidad su posterior reutilización. Todos los ensayos se realizaron manteniendo la misma intensidad de irradiación (450 W) en el simulador, sin modificar el pH inicial (9.2) del efluente EH 1 y se utilizó igual concentración de Aeroxide[®] TiO₂ P-25 de Degussa (1 gr/l). La posibilidad de realizar este tratamiento sin modificar el pH del efluente es una ventaja frente a otros tratamientos, especialmente en su aplicación a escala industrial (Visa, Sánchez et al. 2012). En varios trabajos utilizando UV/TiO₂ para la degradación de colorantes en formato comercial y efluentes simulados se demostró la eficiencia del proceso a pH 7 y pH alcalinos (9 - 10) (Arslan, Balcioglu et al. 2000a) (Arslan-Alaton, Akmehmet Balcioglu et al. 2002), como también utilizando radiación solar (Arslan, Balcioglu et al. 2000b) (Neppolian, Choi et al. 2002) (Neppolian, Choi et al. 2002a) (Muruganandham and Swaminathan 2007). Se vigiló el valor de pH durante los ensayos para controlar que no se aproximara a registros cercanos a pH 7, valor en el que se produce la pérdida de carga superficial y apantallamiento de las partículas de TiO₂ (Arslan, Balcioglu et al. 2000) (Fernández-Ibáñez, Blanco et al. 2003) (Tang and Chen 2004). En ninguna de las pruebas se registraron valores inferiores a pH 9.

Otros autores además han destacado la viabilidad que representa la utilización de la radiación solar. En estos ensayos, realizados tanto en simulador como con luz solar, se produce la oxidación fotocatalítica (radiación UV) y la degradación foto-asistida (radiación visible) de los colorantes (Konstantinou and Albanis 2004).

Los ensayos realizados con idénticas condiciones se diferencian en la variación del tiempo experimental y por tanto, periodo de irradiación (2, 3 y 4 horas) en simulador solar.

Resultados de absorbancia UV-Visible en el EH 1 tratado mediante fotocátalisis heterogénea

La absorbancia de los efluentes EH se determinó realizando un barrido espectral en el rango entre 200 y 700 nm y como valor de absorbancia se consideró el valor máximo registrado en el espectro visible (400 nm), según se indicó en el apartado 5.2.1. de la metodología experimental. Los efluentes homogeneizados EH contienen la mezcla de los efluentes provenientes de todos los procesos textiles acumulados tras varios días. Estos efluentes industriales, como se indicó en el apartado 1.1.2. no presentan máximos de absorción en su espectro visible, aunque presentan una intensa coloración (ver Tabla 5.10 del apartado 5.1.2.). Los valores de absorbancia UV_{254 nm} (aromaticidad) y visible (400 nm) iniciales del EH 1 y los registrados acabados los ensayos fotocatalíticos heterogéneos se presentan en la Tabla 6.23.

Tabla 6.23 Disminución de absorbancia UV-visible en el EH 1 (fotocatálisis heterogénea)

	EH 1 (120 min.)	EH 1 (180 min.)	EH 1 (240 min.)
Absorbancia UV _{254 nm} (UA) Inicial	3.299	3.299	3.299
Absorbancia UV _{254 nm} (UA) Final	2.244	1.853	1.548
Disminución Absorbancia UV _{254 nm} (%)	32.0	43.8	53.1
Absorbancia vis _{400 nm} (UA) Inicial	0.696	0.696	0.696
Absorbancia vis _{400 nm} (UA) Final	0.356	0.299	0.226
Disminución Absorbancia vis _{400 nm} (%)	48.9	57.0	67.5

El tratamiento del EH 1 mediante fotocátalisis heterogénea se mostró efectivo para disminuir su absorbancia ultravioleta y visible. Siguiendo las mismas condiciones experimentales se consiguió disminuir la absorbancia visible a casi la mitad en el ensayo de 2 horas, mientras que en el de 4 horas se logró una disminución del 68%. Valores inferiores se alcanzaron en aromaticidad, llegando al 53% en el ensayo de 4 horas de tratamiento.

Varios autores han indicado la importancia de la concentración de colorante o colorantes en el efluente para el tratamiento mediante UV/TiO₂ (Fernández, Larrechi et al. 2009). La presencia de colorantes tiene un efecto negativo en la distribución de la radiación en el reactor.

Además, mientras que el dióxido de titanio absorbe y dispersa la radiación recibida, el resto de compuestos del efluente y especialmente los colorantes absorben gran parte de esta radiación (Villafán-Vidales, Cuevas et al. 2007).

Como remarcan otros trabajos (Arslan and Balcioglu 1999) una menor efectividad en la decoloración puede ocurrir por la absorción de gran parte de la radiación por los colorantes, especialmente en los efluentes homogeneizados (EH) con elevados valores de absorbancia en UV y visible.

Resultados de conductividad en el EH 1 tratado mediante fotocátalisis heterogénea

Se registró la conductividad inicial y final de los ensayos aplicados al EH 1 mediante fotocátalisis heterogénea utilizando el conductímetro descrito en el apartado 4.2.11. Estos valores se muestran en la Tabla 6.24 junto con los porcentajes de disminución alcanzados finalizados los experimentos con distintos tiempos de tratamiento.

Tabla 6.24 Disminución de la conductividad en el EH 1 (fotocatálisis heterogénea)

	EH 1 (120 min.)	EH 1 (180 min.)	EH 1 (240 min.)
Conductividad Inicial ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	4710	4710	4710
Conductividad Final ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	4120	4030	3980
Disminución Conductividad (%)	12.5	14.4	15.5

La aplicación de la fotocátalisis heterogénea como tratamiento de los efluentes homogeneizados sirvió para disminuir ligeramente la conductividad de los mismos. Sin embargo, como han señalado otros trabajos (Tanaka and Saha 1994) (Fernández-Ibáñez, Blanco et al. 2003) (Tang and Chen 2004) (Manenti, Soares et al. 2015), la presencia de sales en los efluentes homogeneizados no favorece el proceso de fotocátalisis heterogénea.

Resultados de tensión superficial en el EH 1 tratado mediante fotocátalisis heterogénea

Siguiendo el procedimiento experimental indicado en el apartado 5.2.4. se registraron los valores de tensión superficial iniciales y finales en los ensayos. El tratamiento del efluente homogeneizado EH 1 mediante fotocátalisis heterogénea incrementó ligeramente la tensión superficial del efluente.

Tabla 6.25 Incremento de tensión superficial en el EH 1 (fotocatálisis heterogénea)

	EH 1 (120 min.)	EH 1 (180 min.)	EH 1 (240 min.)
Tensión Superficial Inicial (mN/m)	37.5	37.5	37.5
Tensión Superficial Final (mN/m)	42.8	44.2	44.5
Incremento Tensión Superficial (%)	14.1	17.9	18.7

Como se aprecia en la Tabla 6.25 en el ensayo de 120 minutos se consigue un porcentaje de incremento del 14%, aunque duplicando el tiempo experimental sólo se amplía este porcentaje en un 4.6% (registrando un valor de 45 mN/m). Todos los registros finales conseguidos finalizado el tratamiento continuaron distantes al del agua destilada ultrapura (72.75 mN/m).

Resultados de COD en el EH 1 tratado mediante fotocátalisis heterogénea

Utilizando el equipo descrito en el apartado 4.2.5. y siguiendo el procedimiento experimental del apartado 5.2.5. se registraron los valores de carbono orgánico disuelto y nitrógeno total en los ensayos realizados para el tratamiento del efluente homogeneizado EH 1 mediante fotocátalisis heterogénea.

Los valores de la siguiente Tabla 6.26 demuestran la mineralización parcial del EH 1 según el tiempo de irradiación (2, 3 y 4 horas) en el simulador solar. Se alcanzaron disminuciones de COD entre el 28 y 54% y porcentajes similares en nitrógeno total (entre 34 y 49%).

Tabla 6.26 Disminución de COD y NT en el EH 1 (fotocátalisis heterogénea)

	EH 1 (120 min.)	EH 1 (180 min.)	EH 1 (240 min.)
COD Inicial (mgC/L)	344.5	344.5	344.5
COD Final (mgC/L)	248.3	197.3	158.0
Disminución COD (%)	27.9	42.7	54.1
Nitrógeno Total Inicial (mgNT/L)	25.3	25.3	25.3
Nitrógeno Total Final (mgNT/L)	16.8	13.9	12.8
Disminución NT (%)	33.6	45.1	49.4

Al igual que en el tratamiento de los EFTA, se utilizaron los kits y los equipos descritos en el apartado 4.2.6. para analizar los valores de **demanda química de oxígeno (DQO)** en el tratamiento del EH 1 mediante UV/TiO₂, siguiendo el procedimiento experimental del apartado 5.2.6.

Los valores iniciales de DQO registrados y finales en los ensayos (después de su filtrado) se resumen en la Tabla 6.27.

Tabla 6.27 Disminución de DQO en el EH 1 (fotocatálisis heterogénea)

	EH 1 (120 min.)	EH 1 (180 min.)	EH 1 (240 min.)
DQO Inicial (mgO ₂ /L)	1094.0	1094.0	1094.0
DQO Final (mgO ₂ /L)	544.0	422.0	346.0
Disminución DQO (%)	50.3	61.4	68.4

El tratamiento fotocatalítico heterogéneo resultó eficaz para el tratamiento del efluente homogeneizado. Los porcentajes de disminución fueron significativos y en el ensayo de 2 horas se logró una disminución de DQO del 50%, consiguiendo el 68% con dos horas más de proceso. Sin embargo, como se comprobó con los resultados de COD en el apartado anterior, no se alcanzó la total mineralización del EH 1.

En un trabajo utilizando efluentes textiles homogeneizados industriales (Li and Zhao 1999) estudiaron su tratamiento aplicando un proceso biológico seguido por un proceso fotocatalítico (UV/TiO₂). Partiendo de un valor inicial en su DQO de 1081 mgO₂/L (similar al del EH 1), con el tratamiento biológico éste disminuyó a 598 mgO₂/L y a 90 mgO₂/L aplicando el segundo proceso, aunque la duración del tratamiento fotocatalítico fue siempre superior a 10 horas.

El análisis de la **demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅)** en el tratamiento del EH 1 mediante UV/TiO₂, se realizó siguiendo la norma ISO 5815:1989 con los fangos y equipos detallados en los apartados 4.2.7. y 4.2.8.

Como se puede apreciar en la Tabla 6.28, finalizado el tratamiento y posterior filtrado, los valores de DBO₅ registrados en todos los experimentos son idénticos. La aplicación de un tratamiento fotocatalítico heterogéneo de 2 horas consiguió un valor muy bajo de DBO₅, alcanzando un porcentaje de disminución del 84%.

Tabla 6.28 Disminución de DBO₅ en el EH 1 (fotocatálisis heterogénea)

	EH 1 (120 min.)	EH 1 (180 min.)	EH 1 (240 min.)
DBO ₅ Inicial (mgO ₂ /L)	380.0	380.0	380.0
DBO ₅ Final (mgO ₂ /L)	60.0	60.0	60.0
Disminución DBO ₅ (%)	84.2	84.2	84.2

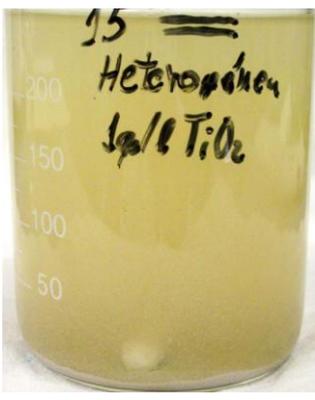
A diferencia de los parámetros estudiados anteriormente, los ensayos incrementando el tiempo de tratamiento no consiguieron una mayor disminución en el valor de DBO₅ del EH 1.

Sinopsis del tratamiento del EH 1 tratado mediante fotocatalisis heterogénea

La ventaja que podría suponer la aplicación de la fotocatalisis mediante UV-vis/TiO₂ en el tratamiento de efluentes textiles homogeneizados sin modificar su pH, se consideró como un factor de gran importancia técnica y económica para la decoloración y degradación de estos efluentes a escala industrial. Por el contrario, el principal inconveniente de este proceso es la separación del catalizador del efluente finalizado el tratamiento (Legrini, Oliveros et al. 1993) (Fernández-Ibáñez 2003) (Zhang, Wang et al. 2014).

La aplicación de la fotocátalisis heterogénea para el tratamiento del EH 1 consiguió disminuir la absorbancia UV-visible del efluente. Aunque únicamente se logró un porcentaje del 50% en su aromaticidad, en el espectro visible (400 nm) se alcanzó una disminución del 68%. Como se ha indicado anteriormente, la elevada absorbancia de los efluentes homogeneizados dificulta que la radiación alcance la muestra por completo. La Tabla 6.29 muestra las imágenes del efluente homogeneizado EH 1 inicial y finalizado el tratamiento durante 4 horas en simulador solar.

Tabla 6.29 Efluente homogeneizado EH 1 inicial y final (fotocatálisis heterogénea)

	INICIAL	FINAL (240 min)
EH 1		

Aunque se han realizado estudios que demuestran que el dióxido de titanio con peróxido de hidrógeno pueden generar radicales hidroxilo e hidropéroxilo en oscuridad, esta reacción no es suficiente eficaz para la completa oxidación de estos efluentes textiles homogeneizados (Sánchez, Taxt-Lamolle et al. 2013). Estos efluentes contienen la mezcla de diversos colorantes en formato comercial junto con los auxiliares de diferentes procesos y resulta imposible conocer su composición.

En otros trabajos se ha demostrado que la eficiencia del tratamiento mediante fotocátalisis solar heterogénea varía según el cromóforo del colorante (Guillard, Lachheb et al. 2003) (Pey 2008) (Byberg, Cobb et al. 2013). En el tratamiento del baño de tincura por agotamiento con el colorante comercial Reactive Red 110 (cromóforo azo) se

logró una decoloración del 91% a los 75 minutos; en el colorante comercial Reactive Black 5 (cromóforo azo) el 98 % después de 7 horas de tratamiento; en el Azul Procion H-EXL (cromóforo antraquinona) el 88 % y en el Marino Procion H-EXL (cromóforo azo) el 88 % mientras que en el Turquesa Procion H-EXL (cromóforo ftalocianina) únicamente se alcanzó el 6.5%, estos tres últimos con un tratamiento de 4 horas.

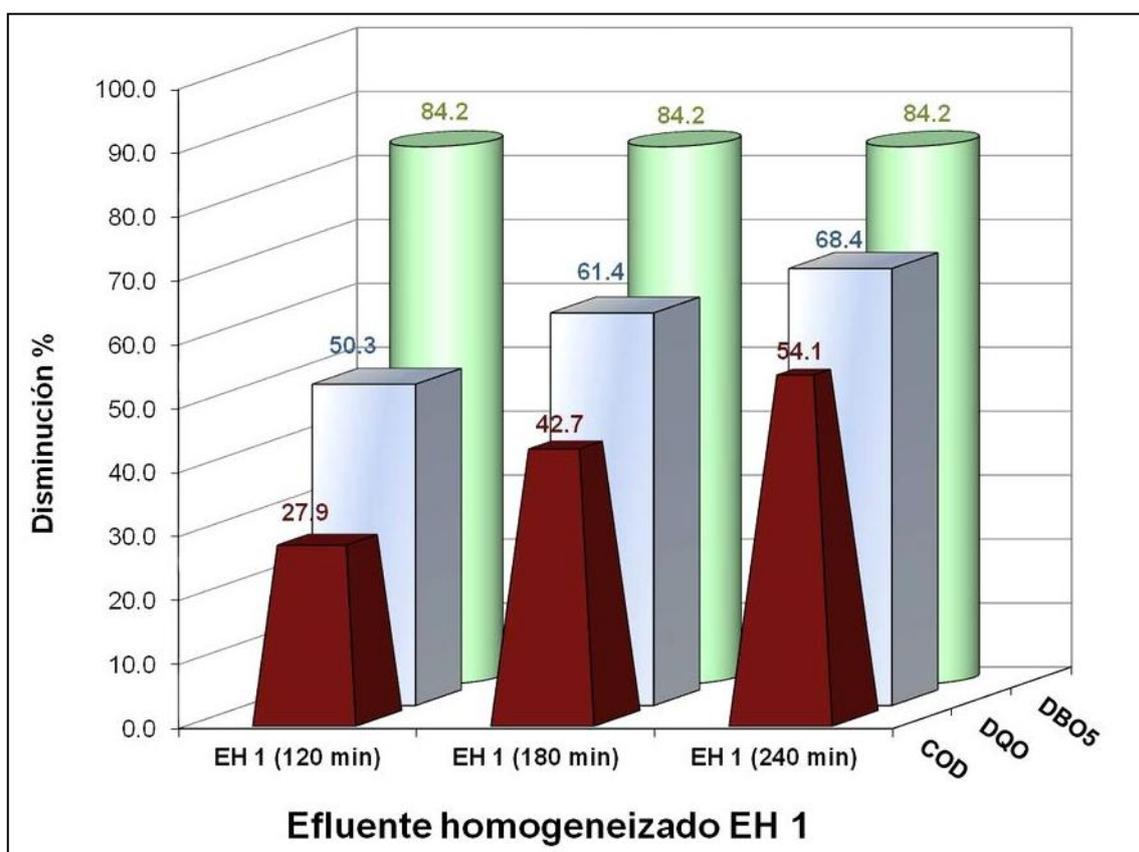


Figura 6.20 Porcentajes de disminución en COD, DQO y DBO₅ en el EH 1

Se consiguió la mineralización parcial del EH 1, incrementándose ésta a mayor tiempo de irradiación. Como se puede comprobar en la Figura 6.20 se alcanzaron porcentajes de disminución del 54% en COD y mejores resultados en DQO (68%) después de 4 horas.

Independientemente de la duración del tratamiento, en los distintos ensayos se consiguieron idénticos porcentajes de disminución (84%) en la DBO₅ del EH 1,

resultados que demuestran la validez del proceso para el tratamiento de los efluentes homogeneizados textiles. Sin embargo, hay escasos estudios publicados (Hussein 2013) que consideraron este parámetro como evaluación de los procesos de tratamiento.

La utilización de irradiación solar para el tratamiento de colorantes comerciales o efluentes textiles simulados mediante fotocátalisis heterogénea ha demostrado ser efectiva por motivos económicos y medioambientales (Gonçalves, Pinto et al. 2005) (Kansal, Singh et al. 2007) (Chatzisyneon, Petrou et al. 2013).

En otros trabajos aplicados a efluentes reales utilizando irradiación UV, simulador o luz solar (Pekakis, Xekoukoulotakis et al. 2006) (García, Oliveira et al. 2007) (García, Simionato et al. 2009) (Vilar, Pinho et al. 2011) (Manenti, Soares et al. 2015), se alcanzaron los mejores resultados tanto en decoloración como en mineralización utilizando bajas concentraciones de peróxido de hidrógeno. Sin embargo estos ensayos consiguieron la mayor decoloración y mineralización de los efluentes homogeneizados industriales a valores de pH ácido (3 - 4). Este hecho condiciona, como se expuso al inicio de este capítulo, las posibilidades de aplicación del tratamiento. La carga orgánica y absorbancia de los efluentes homogeneizados también influyen en la duración del proceso, necesitando a mayores valores iniciales prolongados periodos de irradiación.

Otros trabajos corroboran la efectividad de la fotocátalisis heterogénea y sugieren este proceso para el tratamiento de efluentes textiles diluidos, especialmente en países con prolongados periodos de irradiación solar (Vautier, Guillard et al. 2001) (Lachheb, Puzenat et al. 2002) (Aguedach, Brosillon et al. 2005).

Considerando todos estos factores, a los que se suma el proceso de separación del catalizador del efluente finalizado el tratamiento, se descartó la realización de nuevos ensayos.

6.2.2. Resultados del tratamiento de Efluentes textiles Homogeneizados (EH) mediante fotocátalisis homogénea: proceso foto-Fenton

El tratamiento de los efluentes homogeneizados (EH) mediante fotocátalisis homogénea se realizó en reactores de vidrio abiertos y en planta piloto solar siguiendo el procedimiento experimental descrito en 5.3.3. Durante la realización de este trabajo se recogieron cuatro muestras de efluentes de las balsas de homogeneización. Su descripción y caracterización se expuso en el apartado 5.1.2.

La fotocátalisis de los dos primeros efluentes (EH 1 y EH 2) se efectuó en reactores abiertos utilizando únicamente el simulador solar. Se realizaron series experimentales utilizando la cantidad estequiométrica de peróxido de hidrógeno y proporciones inferiores a ésta para comprobar la decoloración y mineralización de los efluentes. También se estudió la influencia de la temperatura en el tratamiento foto-Fenton de este tipo de efluentes utilizando el simulador solar. Se realizaron varios ensayos con el EH 1 a temperatura (60°C) con las mismas concentraciones de reactivos que en los ensayos realizados a temperatura ambiente del laboratorio (20°C).

Posteriormente, los otros dos efluentes (EH 3 y EH 4) se trataron primeramente en simulador solar y también en planta piloto utilizando irradiación solar. Las aguas de estos últimos ensayos se reutilizaron para la realización de nuevas tinturas con diferentes colorantes comerciales y varias materias textiles. Al igual que con los efluentes EFTA se utilizaron 50 mg/L de sulfato ferroso (equivalente a 10 mg/L de Fe^{2+}) para el tratamiento de los efluentes EH 1, EH 2 y EH 3.

Finalizado el tratamiento fotocatalítico de éstos, se comprobó que la cantidad de Fe^{2+} había disminuido ligeramente. Por tanto, en el tratamiento del efluente EH 4 se utilizaron 25 mg/L de sulfato ferroso (equivalente a 5 mg/L de Fe^{2+}), como

también han señalado otros autores (García-Montaño, Pérez-Estrada et al. 2008) (Fan, Huang et al. 2009) (Módenes, Espinoza-Quñones et al. 2012).

La Tabla 6.30 presenta los ensayos que se realizaron mediante proceso foto-Fenton con el efluente homogeneizado EH 1 variando la concentración de peróxido de hidrógeno. En el primer experimento se utilizó la cantidad estequiométrica de H_2O_2 según la DQO del efluente y en los otros ensayos concentraciones proporcionales. En la mayoría de experimentos se dosificó el H_2O_2 al inicio, aunque también se efectuó un ensayo comparativo realizando una dosificación escalonada.

Tabla 6.30 Concentración de H_2O_2 , dosificación y duración del tratamiento en el EH 1

EH	Concentración H_2O_2 (mg/L)	Dosificación H_2O_2 (mg/L)	Tiempo (minutos)
1	2100	2100	150
1	1800	1800	150
1	1500	1500	130
1	1200	1200	120
1	900	900	120
1	900	300 + 300 + 300	165

Los ensayos con este mismo EH 1 a temperatura constante de 60°C y con las mismas concentraciones de reactivos se resumen en la Tabla 6.31.

Tabla 6.31 Concentración H_2O_2 , dosificación y duración del tratamiento en el EH 1 a 60°C

EH	Temperatura (°C)	Concentración H_2O_2 (mg/L)	Dosificación H_2O_2 (mg/L)	Tiempo (minutos)
1	60	2100	2100	90
1	60	1800	1800	90
1	60	1500	1500	60
1	60	1200	1200	60

Los otros efluentes (EH 2, EH 3 y EH 4) se trataron en simulador solar variando también la concentración de peróxido de hidrógeno. En el EH 2 se empleó la

cantidad estequiométrica y cantidades proporcionales a ésta, en los ensayos con el EH 3 la mitad de la estequiométrica y para el EH 4 la mitad en un primer ensayo y en otro una tercera parte. Como refleja la Tabla 6.32, la dosificación del H_2O_2 se realizó en todos los casos al inicio del tratamiento.

Tabla 6.32 Concentración H_2O_2 , dosificación y duración del tratamiento en los EH 2, 3 y 4

EH	Concentración H_2O_2 (mg/L)	Dosificación H_2O_2 (mg/L)	Tiempo (minutos)
2	1800	1800	210
2	1200	1200	120
2	900	900	110
3	1500	1500	180
4	1500	1500	330
4	990	990	180

Los ensayos en planta piloto utilizando irradiación solar se realizaron con los efluentes EH 3 y EH 4, utilizando para el primero (EH 3) la mitad de la cantidad estequiométrica de H_2O_2 . Con el EH 4 se efectuaron tres ensayos comparativos empleando la cantidad estequiométrica de H_2O_2 , una proporción del 50% y una tercera parte de ésta. La Tabla 6.33 resume los parámetros experimentales y la duración de los ensayos con los tiempos normalizados a t_{30W} .

Tabla 6.33 H_2O_2 , dosificación, tiempo y radiación en los EH 3 y EH 4 (planta piloto)

EH	Concentración H_2O_2 (mg/L)	Dosificación H_2O_2 (mg/L)	Tiempo (minutos)	Radiación acumulada (W·h)	Tiempo t_{30W} (min.)
3	1500	1500	90	47.0	47.0
4	3000	3000	420	175.2	175.2
4	1500	1500	360	160.9	160.9
4	990	990	300	108.2	108.2

Las aguas de estos ensayos en planta piloto correspondientes a los EH 3 y 4 se reutilizaron posteriormente para la realización de tinturas de laboratorio con diferentes colorantes comerciales y diversas materias textiles.

Resultados de absorbancia UV-Visible en los EH tratados mediante foto-Fenton

La determinación de la absorbancia en los efluentes homogeneizados se efectuó mediante un barrido espectral (200 - 700 nm), como se especificó en el apartado 5.2.1. de la metodología experimental. Se consideró el valor de absorbancia en cada una de las muestras su valor máximo registrado en el espectro visible (entre 400 y 700 nm).

Los efluentes EH contienen la mezcla homogeneizada de todos los efluentes que se producen en las empresas textiles de tintura y acabado durante varios días de producción. Por tanto contienen diferentes tipos de colorantes comerciales en disolución y todos los productos auxiliares utilizados. En estos efluentes se registran valores altos en su espectro UV, pero normalmente no presentan máximos de absorción en su espectro visible, como se explicó en el capítulo 1.1.2. y en el 5.2.1. Por lo que los valores máximos de absorbancia visible en los efluentes EH se registraron a 400 nm. Con el EH 1 se realizaron varios ensayos en **simulador solar** y a temperatura ambiente de laboratorio (20 °C). En el primer experimento se utilizó la concentración estequiométrica de H₂O₂ y en los siguientes proporciones inferiores de ésta para comprobar su influencia en la decoloración y mineralización (ver Tabla 6.30). La Tabla 6.34 y Figura 6.21 muestran los resultados iniciales, finales y los porcentajes de disminución conseguidos finalizado el tratamiento del EH 1 mediante proceso foto-Fenton.

Tabla 6.34 Disminución de la absorbancia en el EH 1

	EH 1					
H ₂ O ₂ (mg/L)	2100	1800	1500	1200	900	300 + 300 + 300
Absorbancia (UA _{400nm}) Inicial	0.696	0.696	0.696	0.696	0.696	0.696
Absorbancia (UA _{400nm}) Final	0.002	0.147	0.206	0.262	0.239	0.316
Disminución Absorbancia (%)	99.7	78.9	70.4	62.4	65.7	54.6

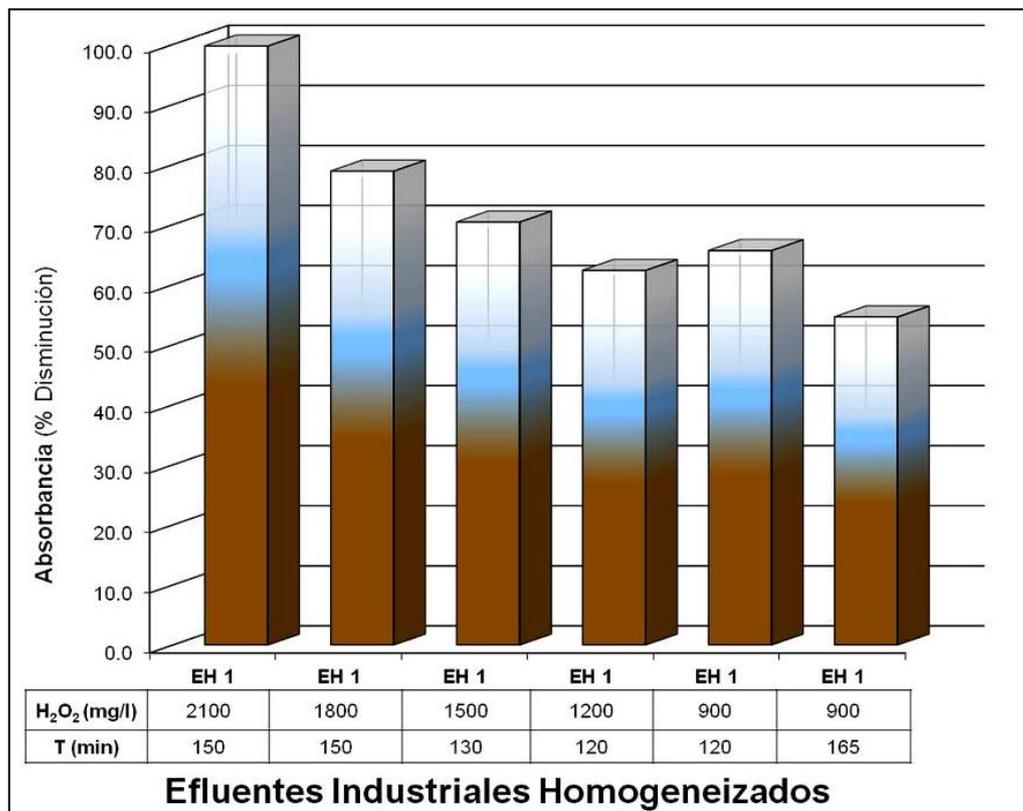


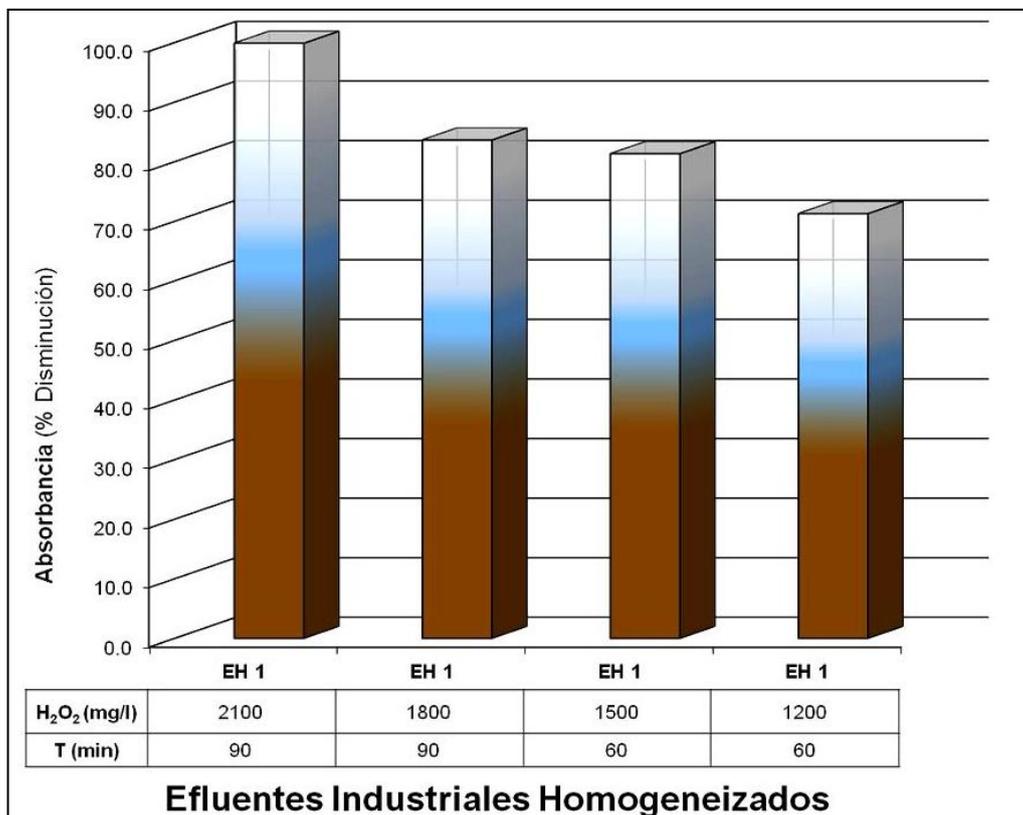
Figura 6.21 Disminución de la absorbancia en el EH 1

Con este mismo EH 1 se repitieron los cuatro primeros ensayos **en simulador solar** a temperatura constante de 60°C añadiendo las mismas concentraciones de reactivos que en los ensayos anteriores.

Como se puede comprobar en la Tabla 6.35 y Figura 6.22 en general se lograron mejores resultados realizando el tratamiento a temperatura 60°C que a 20°C. Sin embargo, la absorbancia final del efluente utilizando la concentración de peróxido estequiométrica es prácticamente la misma porque se alcanzó la completa decoloración del EH 1. La diferencia entre los porcentajes de disminución de absorbancia a temperatura fue significativa en los ensayos en los que se añadió una proporción (entre el 60% - 70%) de la estequiométrica. Por lo tanto, y como ahorro energético en la posible utilización de este tratamiento, se decidió realizar los procesos a los otros EH a temperatura de 20°C.

Tabla 6.35 Disminución de la absorbancia en el EH 1 a temperatura (60°C)

	EH 1	EH 1	EH 1	EH 1
H ₂ O ₂ (mg/L)	2100	1800	1500	1200
Absorbancia (UA _{400nm}) Inicial	0.696	0.696	0.696	0.696
Absorbancia (UA _{400nm}) Final	0.001	0.114	0.130	0.200
Disminución Absorbancia (%)	99.9	83.6	81.3	71.3

**Figura 6.22 Disminución de la absorbancia en el EH 1 a temperatura (60°C)**

Los resultados de absorbancia visible aplicando el tratamiento foto-Fenton en **simulador solar** al resto de efluentes homogeneizados EH (EH 2, EH 3 y EH 4) se presentan en la Tabla 6.36 y en la Figura 6.23.

Tabla 6.36 Disminución de la absorbancia en los EH 2, EH 3 y EH 4

	EH 2	EH 2	EH 2	EH 3	EH 4	EH 4
H ₂ O ₂ (mg/L)	1800	1200	900	1500	1500	990
Absorbancia (UA _{400nm}) Inicial	0.856	0.856	0.856	1.550	1.409	1.409
Absorbancia (UA _{400nm}) Final	0.002	0.004	0.006	0.001	0.053	0.101
Disminución Absorbancia (%)	99.8	99.5	99.3	99.9	96.2	92.8

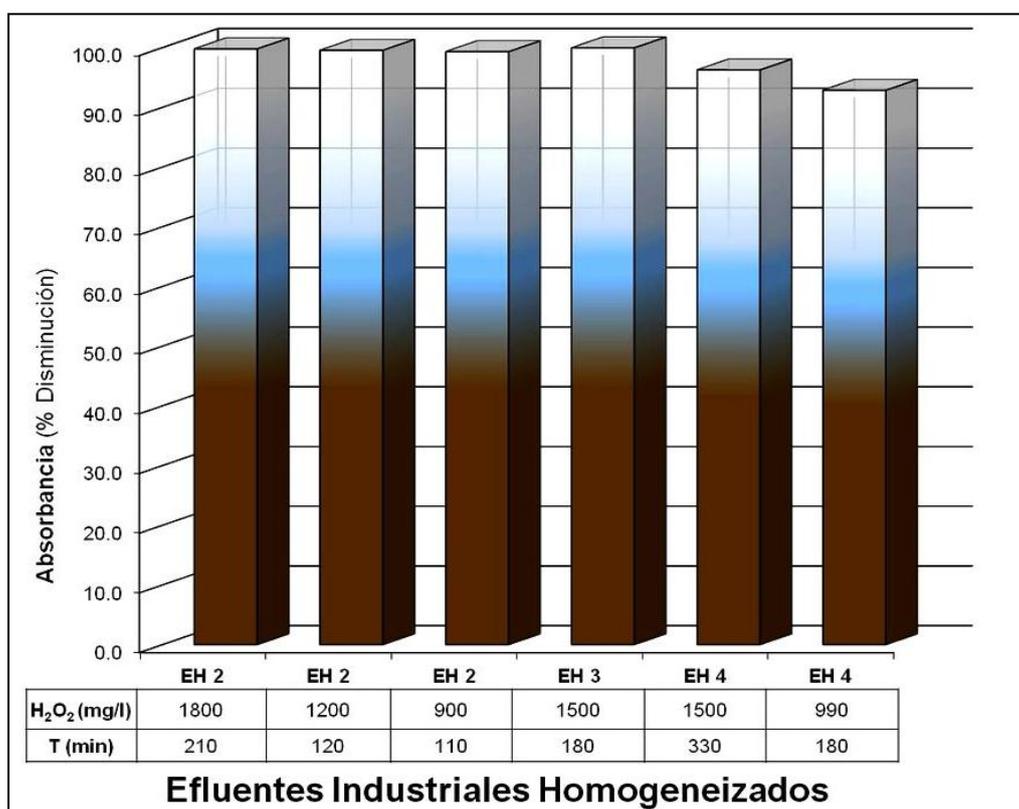


Figura 6.23 Disminución de la absorbancia en los EH 2, EH 3 y EH 4

Con los efluentes EH 3 y EH 4 se realizaron ensayos en **planta piloto solar**, utilizando en el tratamiento del EH 3 la mitad de la cantidad estequiométrica de H₂O₂ y con el EH 4 la cantidad estequiométrica, la mitad y una tercera parte de

ésta. La Tabla 6.37 y la Figura 6.24 muestran los resultados conseguidos con estos efluentes.

Tabla 6.37 Disminución de la absorbancia en los EH 3 y EH 4 en planta piloto

	EH 3	EH 4	EH 4	EH 4
H ₂ O ₂ (mg/L)	1500	3000	1500	990
Absorbancia (UA _{400nm}) Inicial	1.550	1.409	1.409	1.409
Absorbancia (UA _{400nm}) Final	0.031	0.007	0.032	0.048
Disminución Absorbancia (%)	98.0	99.5	97.7	96.6

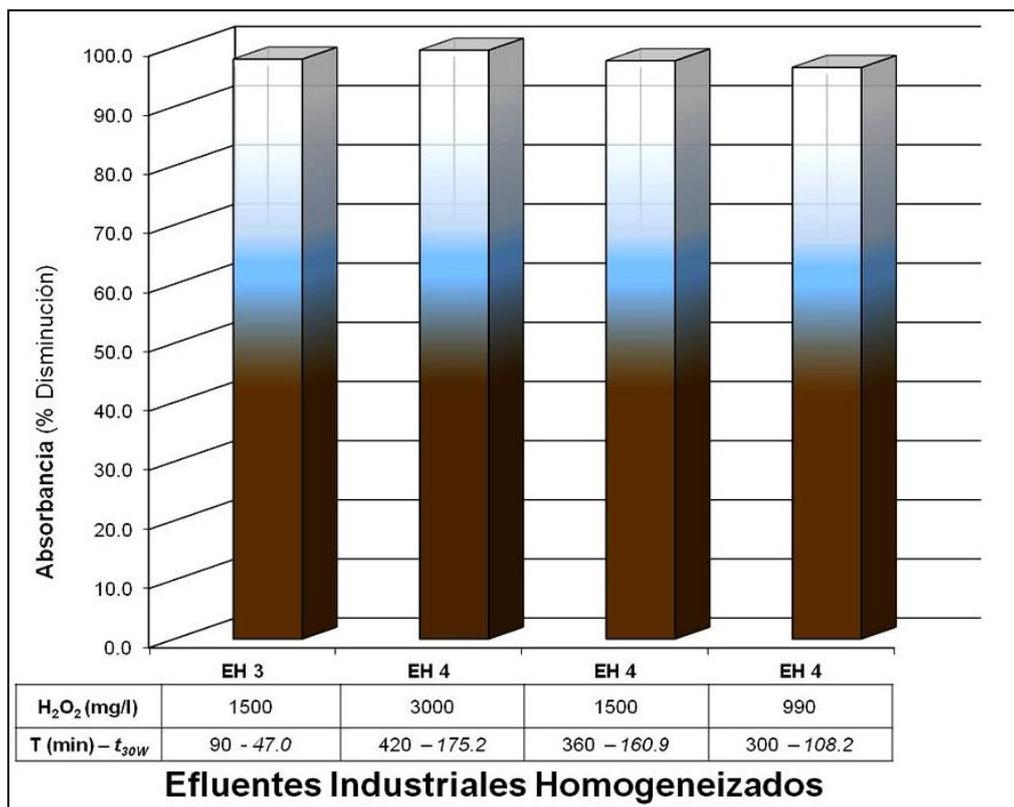


Figura 6.24 Disminución de la absorbancia en los EH 3 y EH 4 (planta piloto)

También se registraron los valores de **absorbancia UV a 254 nm (aromaticidad)** iniciales de todos los ensayos con los EH y cuando finalizó su tratamiento

mediante foto-Fenton. En la Tabla 6.38 y Figura 6.25 se resumen los resultados iniciales, finales y los porcentajes de disminución conseguidos finalizado el tratamiento del EH 1 mediante proceso foto-Fenton en **simulador solar** con las diferentes concentraciones de peróxido utilizadas.

Tabla 6.38 Disminución de la aromaticidad (254nm) en el EH 1

	EH 1					
H ₂ O ₂ (mg/L)	2100	1800	1500	1200	900	300 + 300 + 300
Aromaticidad (UA _{254nm}) Inicial	3.299	3.299	3.299	3.299	3.299	3.299
Aromaticidad (UA _{254nm}) Final	0.316	0.985	1.188	1.412	1.590	1.961
Disminución Aromaticidad (%)	90.4	70.1	64.0	57.2	51.8	40.6

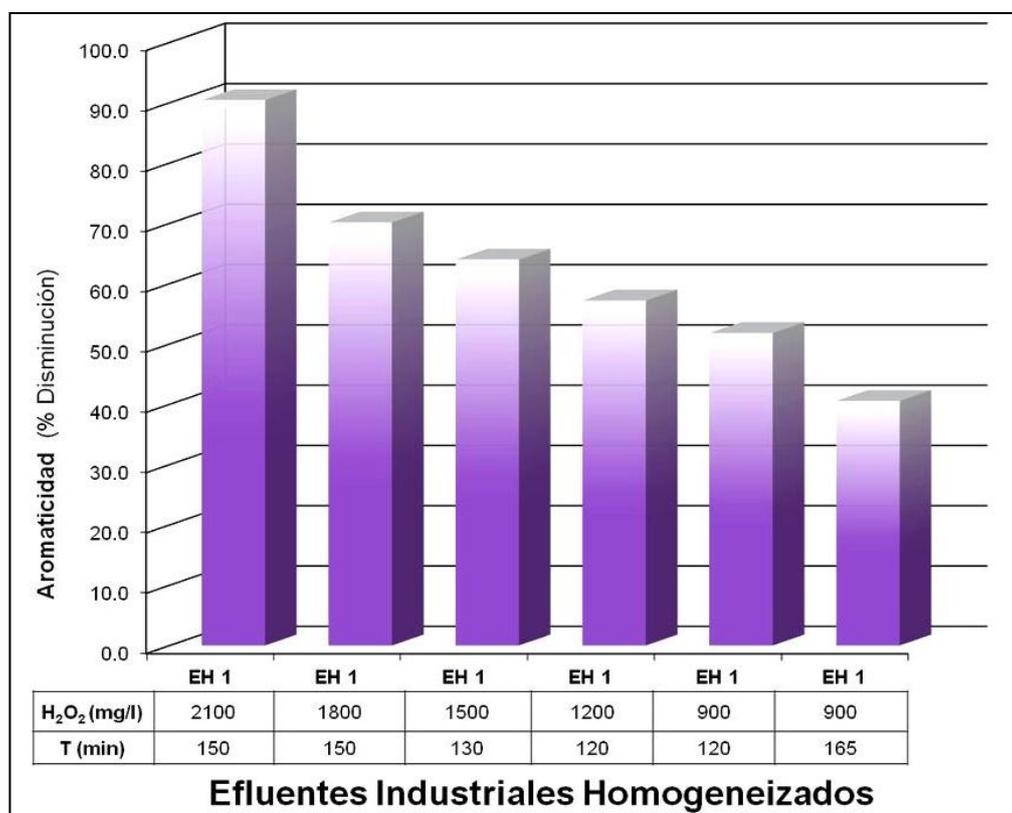


Figura 6.25 Disminución de la aromaticidad en el EH 1

Realizando los cuatro primeros experimentos del EH 1, también en el **simulador solar** y a temperatura constante de 60°C, se consiguieron los resultados resumidos en la Tabla 6.39 y en la Figura 6.26 según las distintas concentraciones de H₂O₂.

Tabla 6.39 Disminución de la aromaticidad (254nm) en el EH 1 a temperatura (60°C)

	EH 1	EH 1	EH 1	EH 1
H ₂ O ₂ (mg/L)	2100	1800	1500	1200
Aromaticidad (UA _{254nm}) Inicial	3.299	3.299	3.299	3.299
Aromaticidad (UA _{254nm}) Final	0.150	0.831	0.793	1.051
Disminución Aromaticidad (%)	95.5	74.8	76.0	68.1

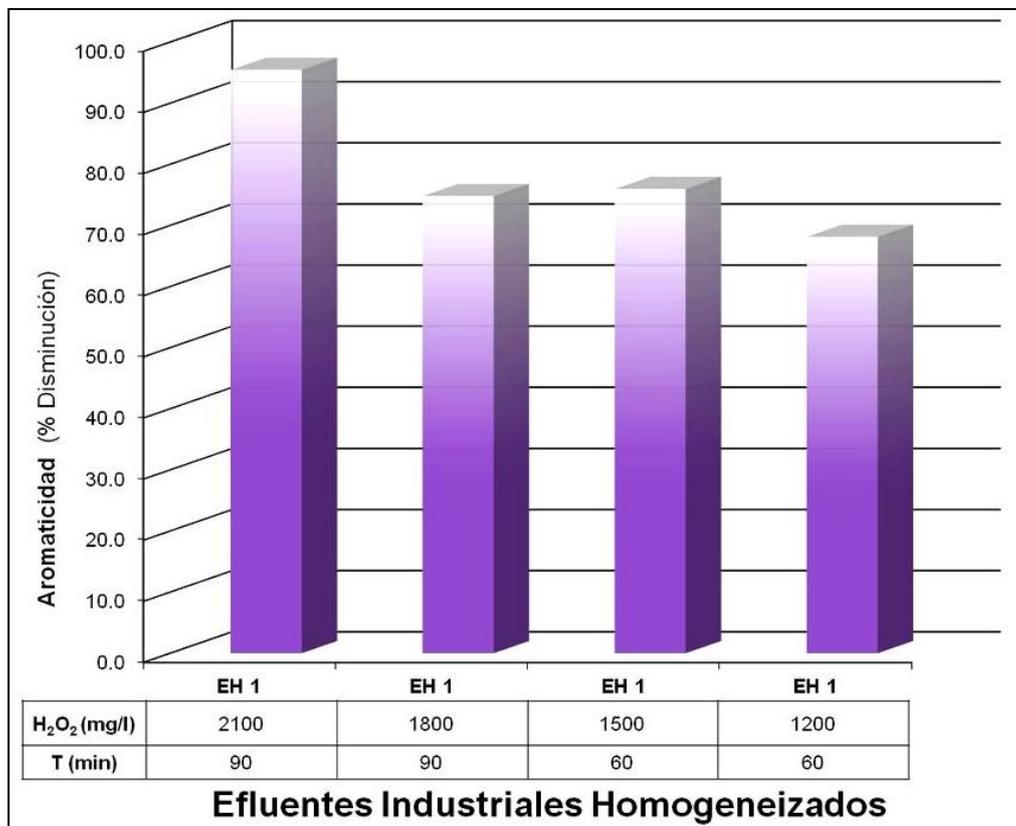


Figura 6.26 Disminución de la aromaticidad en el EH 1 a temperatura (60°C)

Como ya se ha indicado anteriormente, se decidió también realizar los procesos de los otros EH a temperatura de 20°C. Efectuando el tratamiento foto-Fenton al resto de efluentes homogeneizados (EH 2, EH 3 y EH 4) en el **simulador solar** y con las diferentes concentraciones de peróxido, se consiguieron los resultados en aromaticidad que muestran la Tabla 6.40 y Figura 6.27.

Tabla 6.40 Disminución de la aromaticidad (254nm) en los EH 2, EH 3 y EH 4

	EH 2	EH 2	EH 2	EH 3	EH 4	EH 4
H ₂ O ₂ (mg/L)	1800	1200	900	1500	1500	990
Aromaticidad (UA _{254nm}) Inicial	3.664	3.664	3.664	4.620	4.180	4.180
Aromaticidad (UA _{254nm}) Final	0.080	0.188	0.142	0.425	0.353	0.678
Disminución Aromaticidad (%)	97.8	94.9	96.2	90.8	91.6	83.8

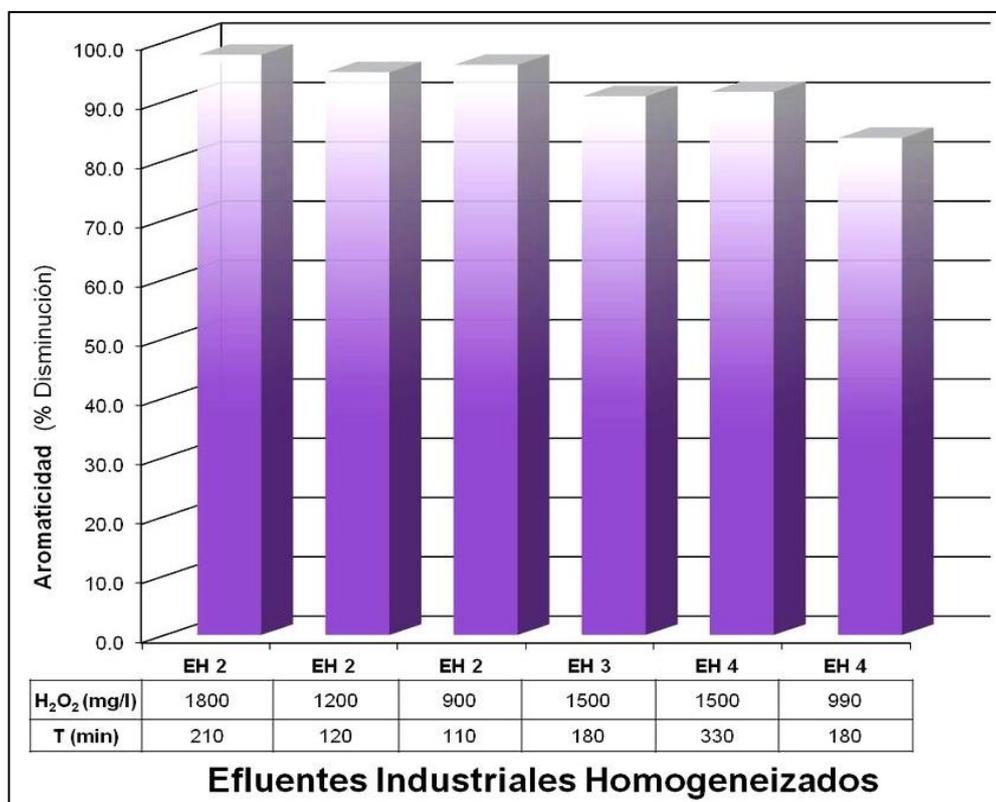


Figura 6.27 Disminución de la aromaticidad en los EH 2, EH 3 y EH 4

Realizando el tratamiento de los efluentes EH 3 y EH 4 en **planta piloto solar** y con las concentraciones de H_2O_2 indicadas anteriormente se alcanzaron los valores que resumen la Tabla 6.41 y Figura 6.28.

Tabla 6.41 Disminución de la aromaticidad (254nm) en los EH 3 y EH 4 en planta piloto

	EH 3	EH 4	EH 4	EH 4
H_2O_2 (mg/L)	1500	3000	1500	990
Aromaticidad (UA_{254nm}) Inicial	4.620	4.180	4.180	4.180
Aromaticidad (UA_{254nm}) Final	0.409	0.256	0.361	0.421
Disminución Aromaticidad (%)	91.1	93.9	91.4	89.9

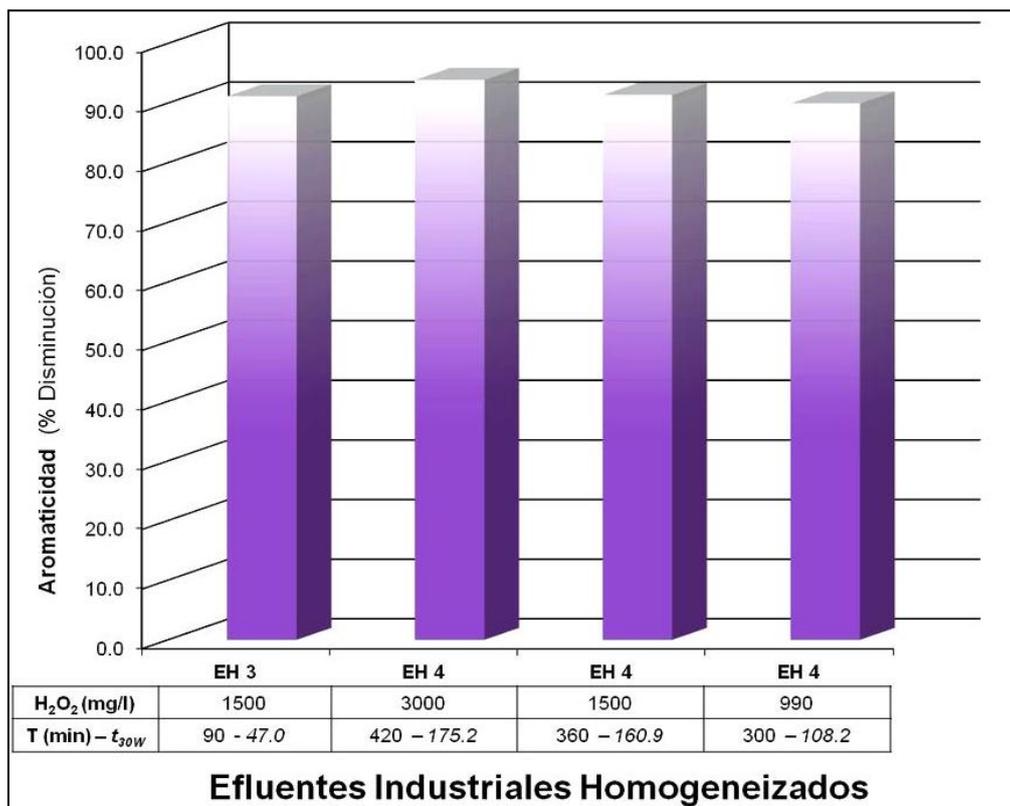


Figura 6.28 Disminución de la aromaticidad en los EH 3 y EH 4 (planta piloto)

El tratamiento de los efluentes homogeneizados mediante proceso foto-Fenton demostró ser efectivo para disminuir la absorbancia UV-visible de estos efluentes industriales. Utilizando la cantidad de peróxido de hidrógeno estequiométrica correspondiente a cada uno de los EH se lograron disminuciones en absorbancia visible cercanas al 100% y en absorbancia UV superiores al 90%.

Como demostraron las series de experimentos, la utilización de cantidades de H_2O_2 proporcionales a la estequiométrica también consiguieron disminuir un elevado porcentaje de la absorbancia de los efluentes textiles. Sin embargo, depende de la composición de cada efluente en particular el que se alcancen excelentes o aceptables resultados.

Como se puede comprobar en las Tabla 6.34 y Tabla 6.38, la utilización de cantidades de H_2O_2 inferiores a la estequiométrica influyó negativamente más en el EH 1 que en el resto de efluentes. La dosificación escalonada del peróxido aparte de lograr un porcentaje de disminución en absorbancia menor incrementó en 45 minutos el tratamiento. En los EH 2, 3 y 4 se obtuvieron porcentajes de disminución en UV-visible superiores al 90% utilizando la mitad de la cantidad estequiométrica correspondiente a cada efluente. Cuando se empleó la tercera parte de esta cantidad el porcentaje de disminución que se consiguió fue entre el 80 y 90%.

En la Figura 6.29 se representan el espectro de barrido inicial de absorbancia UV-visible del EH 4 y los de absorbancia final de los ensayos realizados en la planta piloto solar utilizando la mitad (1500 mg/L H_2O_2) de la cantidad estequiométrica (EH4_PL+360m) y una tercera parte (990 mg/L H_2O_2) de ésta (EH4_PL+300m).

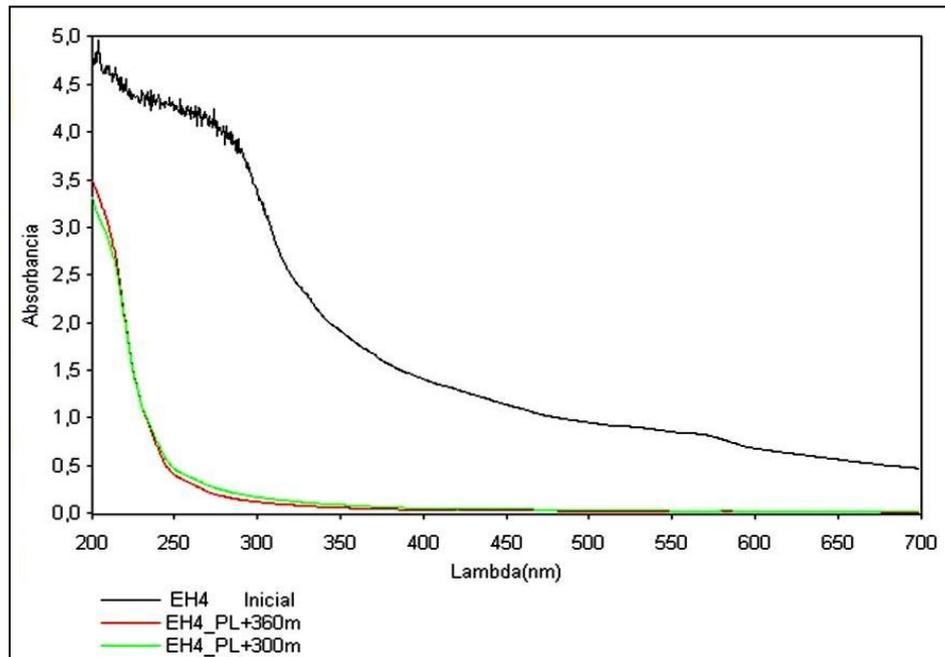


Figura 6.29 Espectros de absorbancia inicial y final del EH 4 (planta piloto)

Los valores finales registrados fueron muy similares en ambos ensayos, con unos valores máximos a 400 nm de 0.032 UA y 0.048 UA respectivamente, como representa la Figura 6.30.

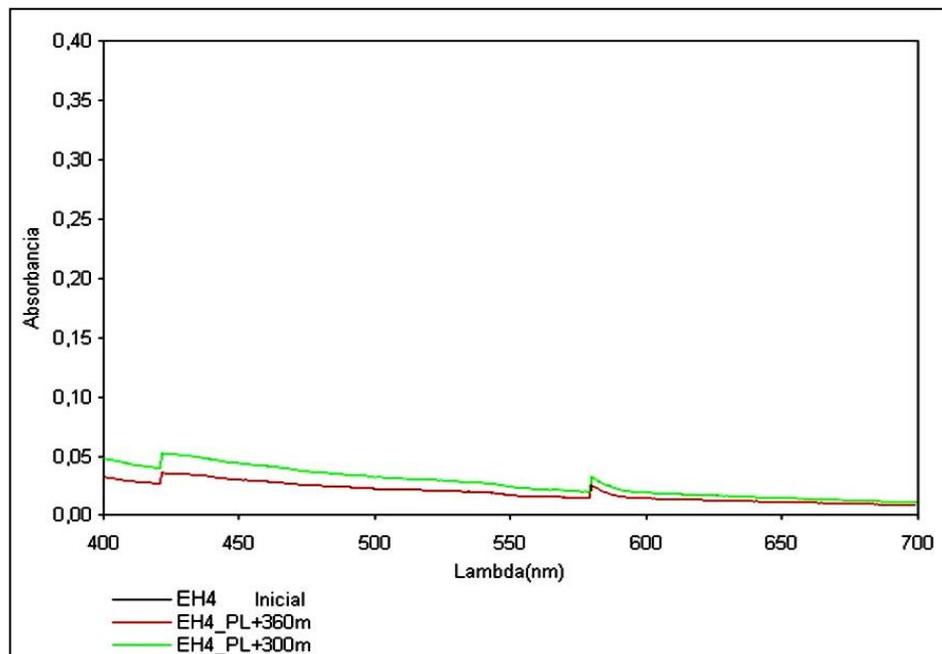


Figura 6.30 Espectros de absorbancia finales del EH 4 (planta piloto)

Con la aplicación del tratamiento foto-Fenton a temperatura constante de 60°C se consiguieron mejores resultados en su absorbancia UV-visible final. Si se comparan la Tabla 6.34 y la Tabla 6.35, correspondientes a la absorbancia visible del EH 1, la realización del tratamiento a mayor temperatura consiguió disminuir un 10% más los valores finales, especialmente cuando se utilizan cantidades de H₂O₂ inferiores a la estequiométrica.

Al igual que con los efluentes (EFTA) se utilizaron 50 mg/L de sulfato ferroso (equivalente a 10 mg/L de Fe²⁺) para el tratamiento de los efluentes EH 1, EH 2 y EH 3. Finalizado el tratamiento fotocatalítico de éstos, se comprobó que la cantidad de Fe²⁺ en disolución había disminuido levemente pero en ninguno de los ensayos realizados se registraron cantidades inferiores a 8 mg/L.

Por consiguiente, en el tratamiento del efluente EH 4 se utilizaron 25 mg/L de sulfato ferroso (equivalente a 5 mg/L de Fe²⁺). Al finalizar el tratamiento se registraron valores promedio de Fe²⁺ alrededor de 2.4 mg/L, hecho que indica la presencia de hierro durante el tiempo de tratamiento fotocatalítico.

Algunos autores (Kang and Chang 1997) (Kang, Liao et al. 1999) han señalado que utilizando elevadas cantidades de sulfato ferroso (110 mg/L) en el tratamiento de efluentes textiles industriales mediante UV/H₂O₂/Fe²⁺ se produce un aumento en la coloración del efluente a partir de los 20 o 30 minutos de tratamiento. Indican que una posible explicación de este fenómeno puede ser la regeneración de especies con coloración como son los iones de hierro.

Otros trabajos (Blanco, Torrades et al. 2012), usando diferentes concentraciones de Fe²⁺ (109, 216, 361 y 510 mg/L) para el tratamiento de efluentes industriales mediante un proceso Fenton, comprobaron que a mayor cantidad de catalizador mayor disminución de COD se lograba en los primeros minutos de reacción. Sin embargo, en todos los ensayos con las cantidades anteriormente mencionadas se alcanzaba similar porcentaje de disminución de COD (70%) al final del tratamiento. La utilización de bajas cantidades de hierro para el

tratamiento de efluentes textiles a escala industrial además de abaratar el proceso posibilitaría cumplir con la legislación y minimizar los residuos de tratamiento.

Por tanto, finalizado el tratamiento, y al igual que con los EHTA, se modificó el pH para eliminar el hierro (III) y se comprobó la completa descomposición del H₂O₂ para evitar interferencias en posteriores análisis o en su reutilización.

Resultados de conductividad en los EH tratados mediante foto-Fenton

Se utilizó el conductímetro descrito en el apartado 4.2.11 para registrar la conductividad inicial de los efluentes EH y finalizado su tratamiento fotocatalítico solar mediante proceso foto-Fenton.

Sus valores iniciales, finales y el incremento porcentual de los ensayos realizados con el EH 1 en **simulador solar** a temperatura ambiente de laboratorio (20 °C) se resumen en la Tabla 6.42 y Figura 6.31.

Tabla 6.42 Incremento de la conductividad en el EH 1

	EH 1					
H ₂ O ₂ (mg/L)	2100	1800	1500	1200	900	300 + 300 + 300
Conductividad Inicial (μS/cm)	4710	4710	4710	4710	4710	4710
Conductividad Final (μS/cm)	7900	7520	8530	8250	7940	8480
Incremento Conductividad (%)	67.7	59.7	81.1	75.2	68.6	80.0

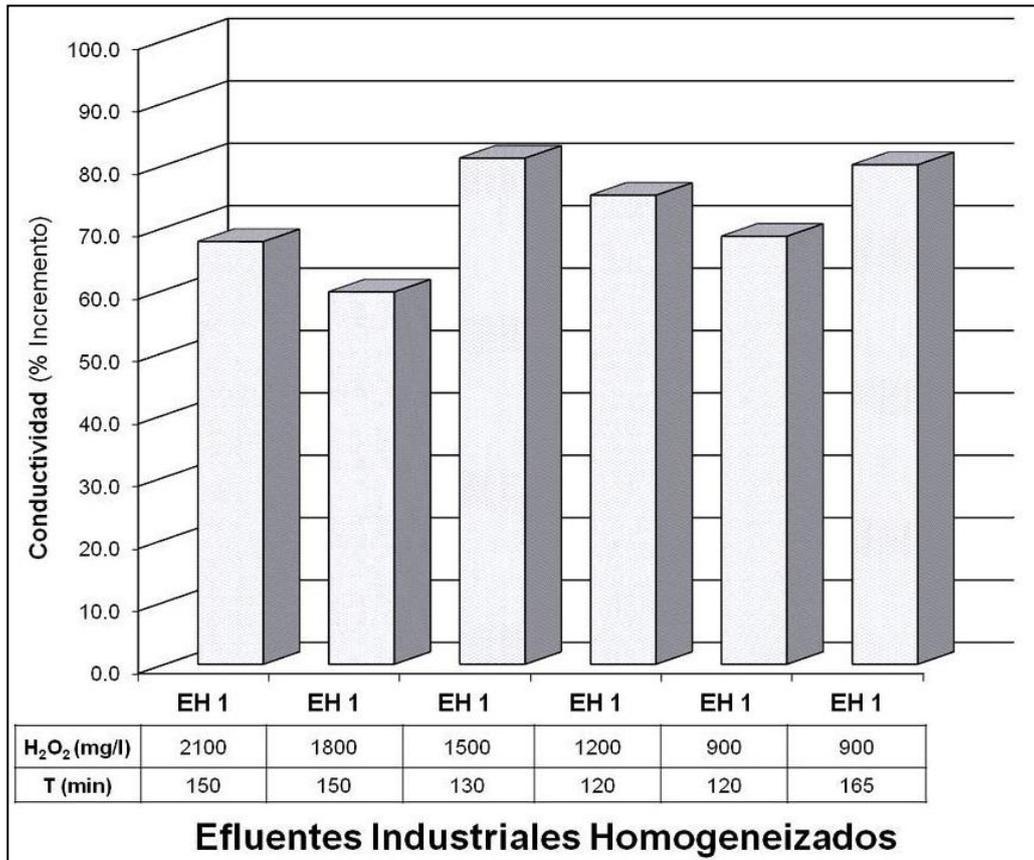


Figura 6.31 Incremento de la conductividad en el EH 1

El tratamiento mediante foto-Fenton del EH 1 incrementó su conductividad entre un 65% y un 80% añadiendo diferentes concentraciones de H₂O₂. Este incremento es consecuencia de la degradación de los compuestos en disolución en el efluente en partículas más pequeñas.

Al repetir con este mismo EH 1 los cuatro primeros ensayos a temperatura constante de 60°C y añadiendo las mismas concentraciones de reactivos que en los ensayos anteriores se incrementó la conductividad en porcentajes similares a los de los experimentos a temperatura de 20°C.

La Tabla 6.43 y la Figura 6.32 muestran los resultados alcanzados en los ensayos en **simulador solar** a 60°C.

Tabla 6.43 Incremento de la conductividad en el EH 1 a temperatura (60°C)

	EH 1	EH 1	EH 1	EH 1
H ₂ O ₂ (mg/L)	2100	1800	1500	1200
Conductividad Inicial (μS/cm)	4710	4710	4710	4710
Conductividad Final (μS/cm)	8210	7430	8480	8480
Incremento Conductividad (%)	74.3	57.7	80.0	80.0

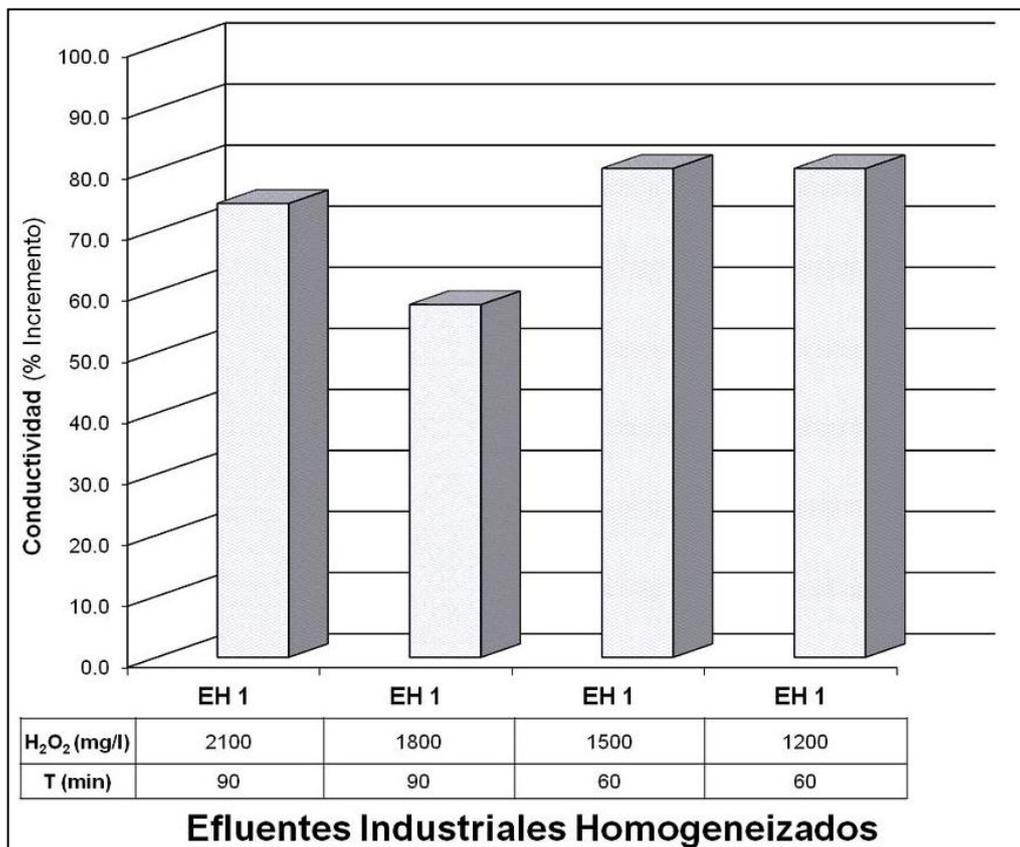


Figura 6.32 Incremento de la conductividad en el EH 1 a temperatura (60°C)

Aplicando el tratamiento foto-Fenton a 20°C en el **simulador solar** al resto de efluentes homogeneizados EH (EH 2, EH 3 y EH 4) con distintas concentraciones de peróxido se alcanzaron los resultados que presentan las siguiente Tabla 6.44 y Figura 6.33.

Tabla 6.44 Incremento de la conductividad en los EH 2, EH 3 y EH 4

	EH 2	EH 2	EH 2	EH 3	EH 4	EH 4
H ₂ O ₂ (mg/L)	1800	1200	900	1500	1500	990
Conductividad Inicial (μS/cm)	3024	3024	3024	3320	3010	3010
Conductividad Final (μS/cm)	3550	4040	3700	4800	4572	4708
Incremento Conductividad (%)	17.4	33.6	22.4	44.6	51.9	56.4

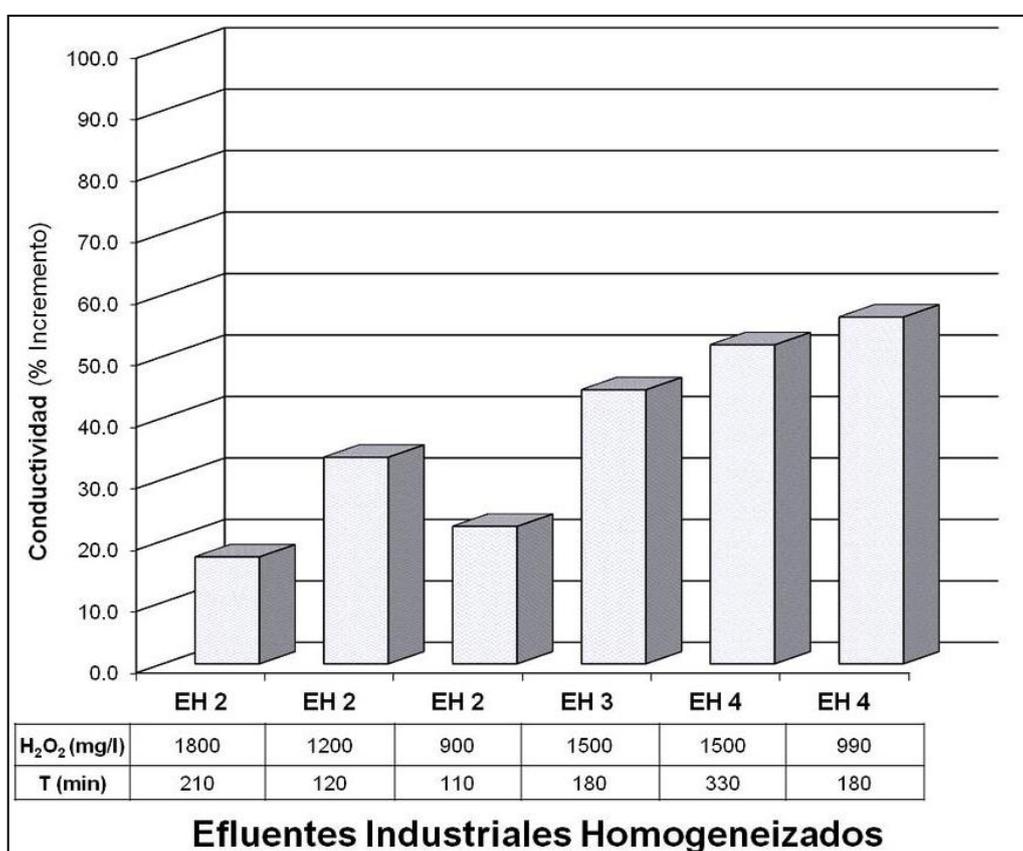


Figura 6.33 Incremento de la conductividad en los EH 2, EH 3 y EH 4

Realizando el tratamiento foto-Fenton en **planta piloto solar** con los efluentes EH 3 y EH 4, utilizando en el tratamiento del EH 3 la mitad de la cantidad estequiométrica de H₂O₂ y con el EH 4 la cantidad estequiométrica, la mitad y

una tercera parte de ésta se consiguieron los resultados que se resumen en la Tabla 6.45 y la Figura 6.34.

Tabla 6.45 Incremento de la conductividad en los EH 3 y EH 4 en planta piloto

	EH 3	EH 4	EH 4	EH 4
H ₂ O ₂ (mg/L)	1500	3000	1500	990
Conductividad Inicial (μS/cm)	3320	3010	3010	3010
Conductividad Final (μS/cm)	5160	4066	4510	4406
Incremento Conductividad (%)	55.4	35.1	49.8	46.4

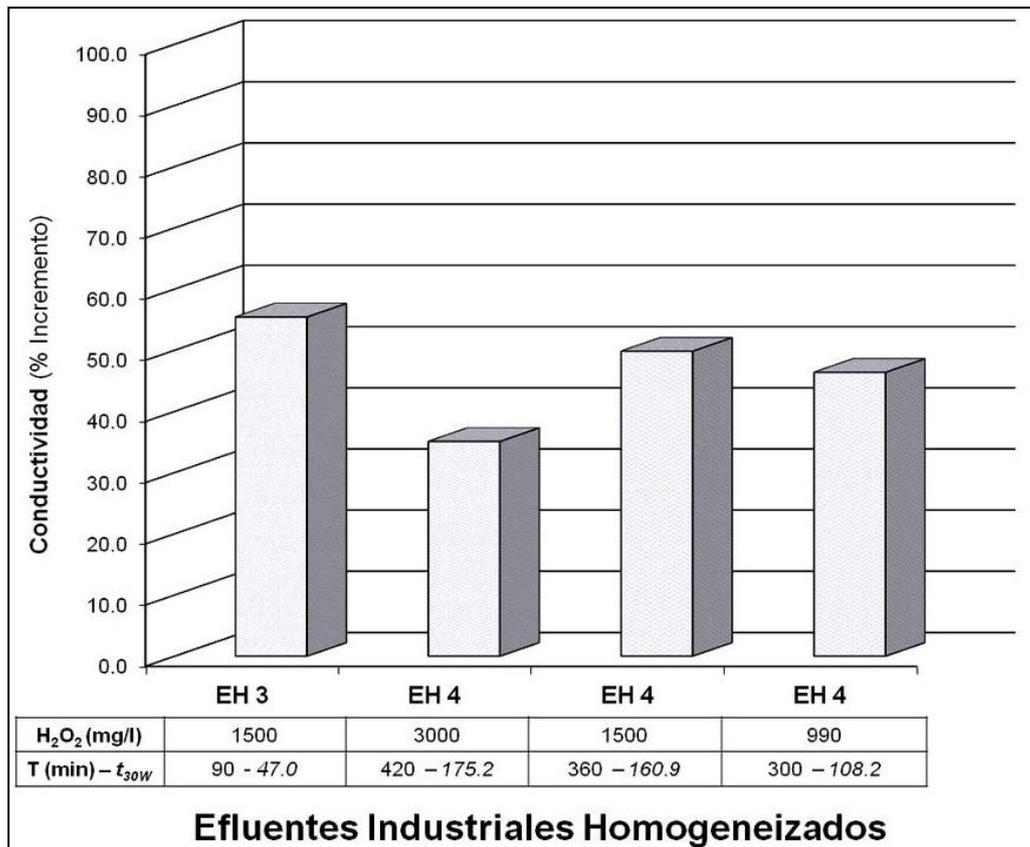


Figura 6.34 Incremento de la conductividad en los EH 3 y EH 4 (planta piloto)

En general, la aplicación del tratamiento foto-Fenton a los EH incrementó su conductividad, hecho que demuestra su oxidación y parcial mineralización de los compuestos presentes en los efluentes. Al igual que con la absorbancia, la dosificación escalonada del peróxido aumentó en más de un 10% la conductividad del efluente con respecto a una única dosificación inicial. El incremento de este parámetro se produce tanto en los ensayos realizados a temperatura ambiente (20°C) como a 60°C. Al utilizar la cantidad estequiométrica de H₂O₂ el incremento de la conductividad fue menor, especialmente en el EH2.

Resultados de tensión superficial en los EH tratados mediante foto-Fenton

La tensión superficial en los efluentes EH se registró mediante el método del tensiómetro de Du Noüy, como se indicó en el apartado 5.2.4. El tratamiento de los EH mediante proceso foto-Fenton incrementó considerablemente la tensión superficial de los efluentes y en algunos se alcanzaron valores próximos al del agua destilada ultrapura (72.75 mN/m). La Tabla 6.46 y la Figura 6.35 muestran los valores iniciales de tensión superficial, finales y el porcentaje de incremento de los ensayos realizados con el EH 1 en **simulador solar** a temperatura ambiente (20 °C).

Tabla 6.46 Incremento de la tensión superficial en el EH 1

	EH 1					
H ₂ O ₂ (mg/L)	2100	1800	1500	1200	900	300 + 300 + 300
Tensión Superficial Inicial (mN/m)	37.50	37.50	37.50	37.50	37.50	37.50
Tensión Superficial Final (mN/m)	60.00	55.20	54.20	55.50	54.90	53.40
Incremento Tensión superficial (%)	60.0	47.2	44.5	48.0	46.4	42.4

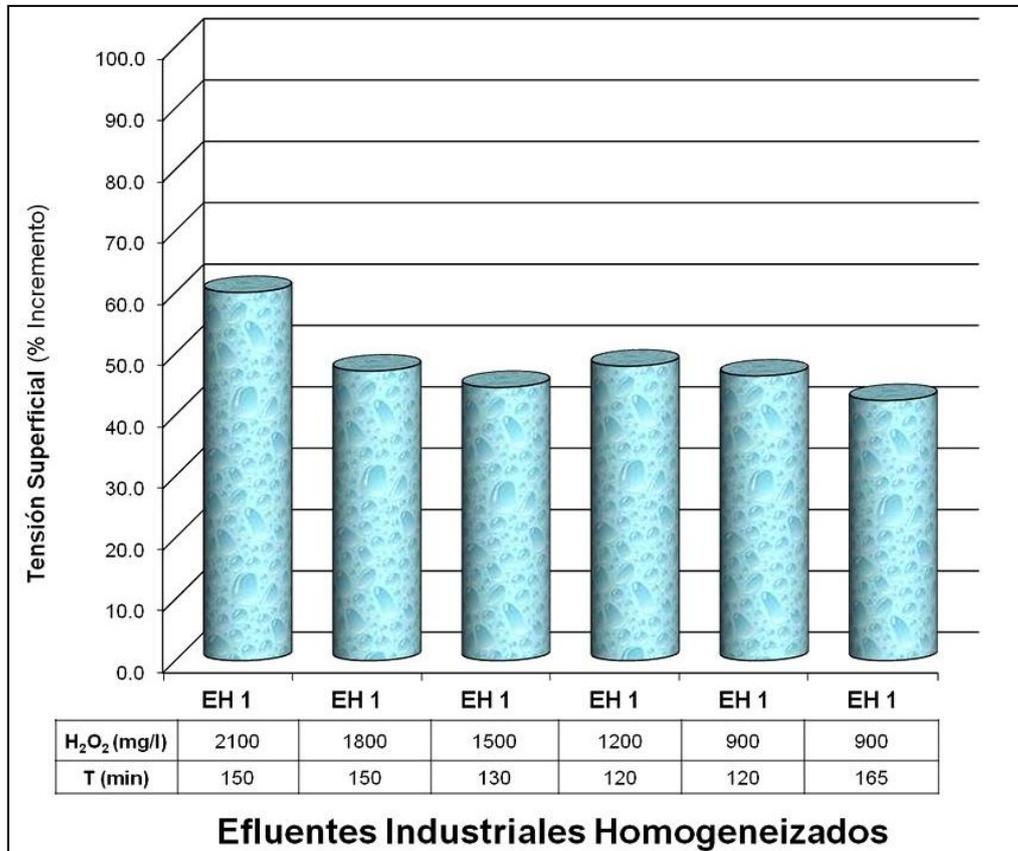


Figura 6.35 Incremento de la tensión superficial en el EH 1

Repitiendo los cuatro primeros ensayos del EH 1 en el **simulador solar** y a temperatura constante de 60°C se consiguieron los resultados mostrados en la Tabla 6.47 y en la Figura 6.36 (según las distintas concentraciones de H₂O₂).

Tabla 6.47 Incremento de la tensión superficial en el EH 1 a temperatura (60°C)

	EH 1	EH 1	EH 1	EH 1
H ₂ O ₂ (mg/L)	2100	1800	1500	1200
Tensión Superficial Inicial (mN/m)	37.50	37.50	37.50	37.50
Tensión Superficial Final (mN/m)	65.80	53.20	52.40	52.90
Incremento Tensión superficial (%)	75.5	41.9	39.7	41.1

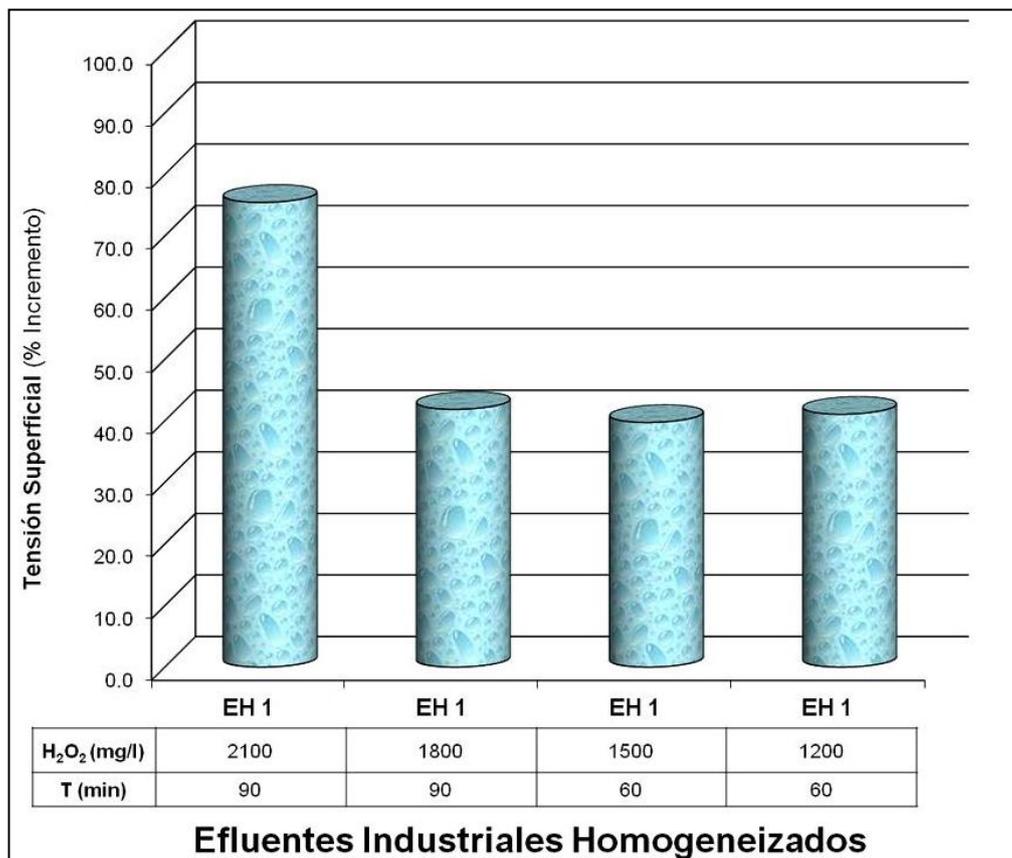


Figura 6.36 Incremento de la tensión superficial en el EH 1 a temperatura (60°C)

Como se puede apreciar, la utilización de la cantidad estequiométrica de peróxido es con la que se consiguieron los mejores resultados, especialmente en los ensayos realizados a temperatura.

Realizando un tratamiento foto-Fenton a 20°C **en simulador solar** a los otros efluentes homogeneizados (EH 2, EH 3 y EH 4), utilizando distintas concentraciones de H₂O₂, se consiguieron los resultados resumidos en la Tabla 6.48 y Figura 6.37.

Tabla 6.48 Incremento de la tensión superficial en los EH 2, EH 3 y EH 4

	EH 2	EH 2	EH 2	EH 3	EH 4	EH 4
H ₂ O ₂ (mg/L)	1800	1200	900	1500	1500	990
Tensión Superficial Inicial (mN/m)	41.50	41.50	41.50	37.90	37.10	37.10
Tensión Superficial Final (mN/m)	60.10	60.20	60.30	64.70	71.10	64.80
Incremento Tensión superficial (%)	44.8	45.1	45.3	70.7	91.6	74.7

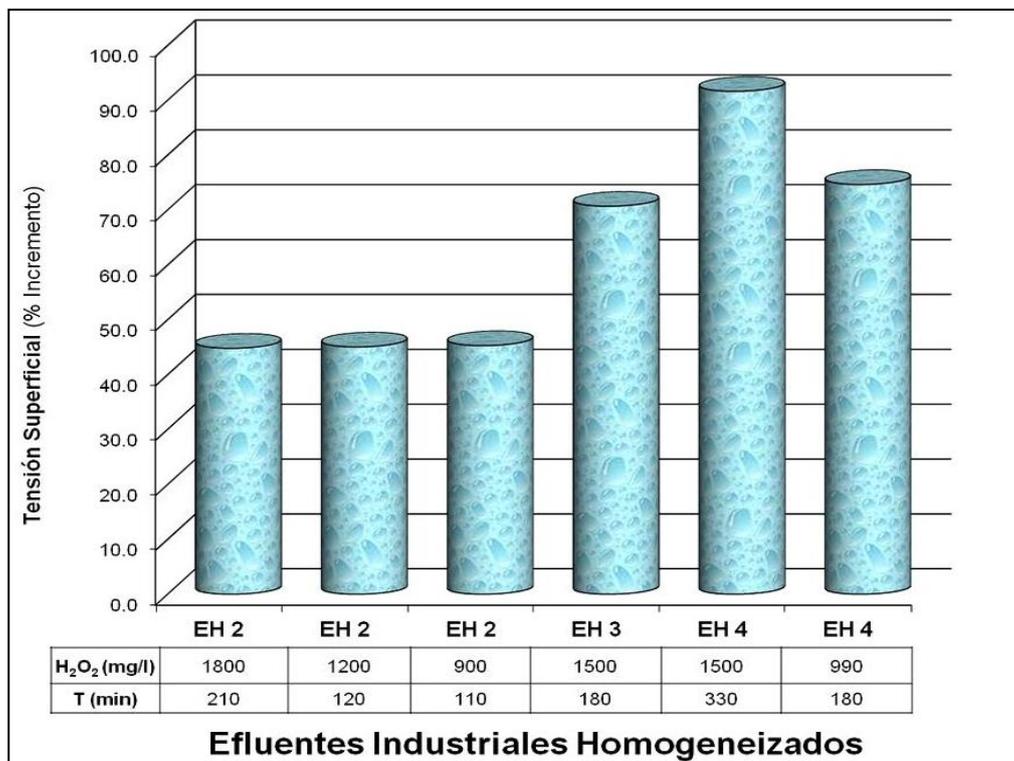


Figura 6.37 Incremento de la tensión superficial en los EH 2, EH 3 y EH 4

Mientras que en el EH 2 se registraron valores finales de tensión superficial similares utilizando distintas concentraciones de peróxido, en los efluentes EH 3 y EH 4 se alcanzaron importantes incrementos aun cuando los valores iniciales fueron inferiores a los de los otros EH. Además, para el EH 3 se utilizó la mitad de la cantidad estequiométrica de H₂O₂ y en el EH 4 la mitad para el primer ensayo y 1/3 para el segundo.

Aplicando el tratamiento foto-Fenton en **planta piloto solar** a los mismos efluentes EH 3 y EH 4, utilizando en el EH 3 la misma cantidad de H₂O₂ (1/2 de la cantidad estequiométrica), y en el EH 4 la cantidad estequiométrica, la mitad y una tercera parte de ésta se consiguieron los resultados que resumen la Tabla 6.49 y la Figura 6.38.

Tabla 6.49 Incremento de la tensión superficial en los EH 3 y EH 4 en planta piloto

	EH 3	EH 4	EH 4	EH 4
H ₂ O ₂ (mg/L)	1500	3000	1500	990
Tensión Superficial Inicial (mN/m)	37.90	37.10	37.10	37.10
Tensión Superficial Final (mN/m)	59.90	70.20	69.60	71.50
Incremento Tensión superficial (%)	58.0	89.2	87.6	92.7

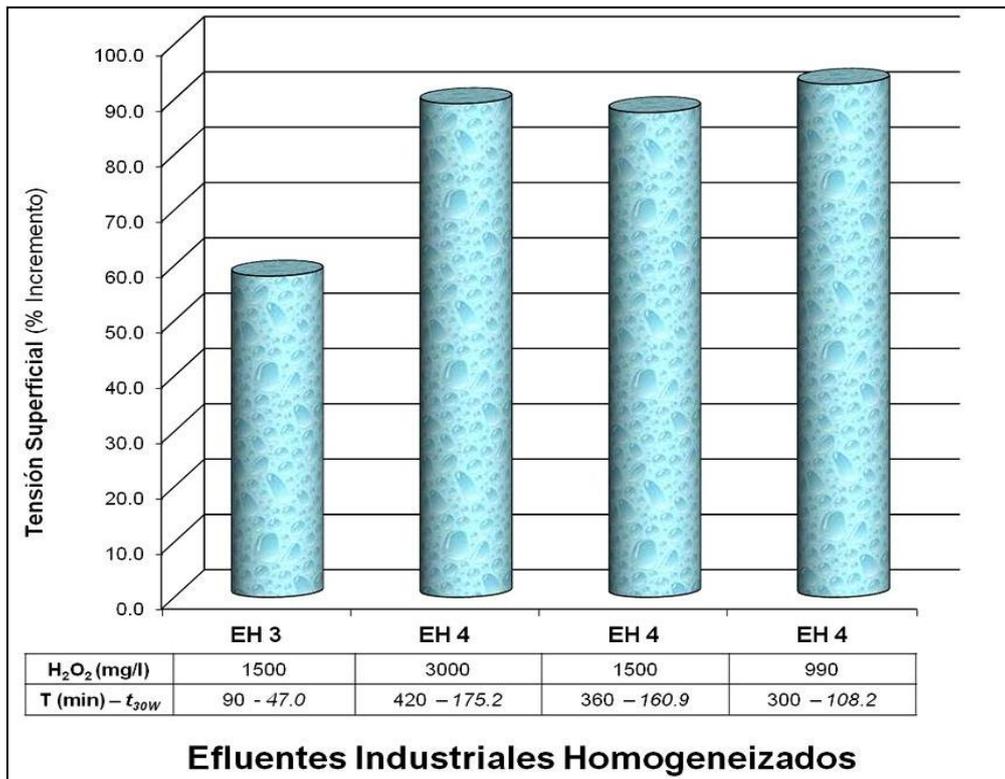


Figura 6.38 Incremento de la tensión superficial en los EH 3 y EH 4 (planta piloto)

El tratamiento fotocatalítico solar de los EH ha logrado incrementar su tensión superficial a valores adecuados para permitir la vida de peces (>50.0 mN/m) (Park and Shore 1984), logrando en algunos ensayos valores cercanos al del agua destilada. Este hecho nos indica que se ha conseguido mineralizar una gran parte de los tensioactivos presentes en estos efluentes. En el ensayo a 60°C , utilizando la cantidad estequiométrica de peróxido, se ha alcanzado un mayor incremento además de disminuir el tiempo de tratamiento en un 40% (60 min.). Los ensayos realizados en la planta piloto solar han logrado porcentajes de incremento para el EH 4 cercanos al 90% y valores de tensión superficial próximos a 70.0 mN/m.

Resultados de COD en los EH tratados mediante foto-Fenton

Para comprobar la mineralización conseguida con la aplicación del tratamiento foto-Fenton a los efluentes EH se registraron los valores de COD, siguiendo el procedimiento experimental descrito en el apartado 5.2.5, iniciales y finales.

Como ya se indicó en el apartado correspondiente a los resultados alcanzados con los efluentes EFTA, el objetivo de este trabajo ha sido la decoloración de los efluentes textiles de ennoblecimiento para su reutilización. Por tanto, su tratamiento finalizó cuando se logró ésta y no se continuó hasta su completa mineralización.

Conseguida la decoloración de los EH aplicando un tratamiento foto-Fenton, proceder al precipitado de las sales de hierro y el filtrado las muestras, se analizaron los valores de COD de los efluentes.

La Tabla 6.50 y la Figura 6.39 muestran los resultados iniciales y finales, junto con los porcentajes de mineralización alcanzados utilizando distintas concentraciones de peróxido en los ensayos correspondientes al EH 1 en **simulador solar** a temperatura ambiente (20°C).

Tabla 6.50 Disminución de carbono orgánico disuelto (COD) en el EH 1

	EH 1					
H ₂ O ₂ (mg/L)	2100	1800	1500	1200	900	300 + 300 + 300
COD Inicial (mgC/L)	344.5	344.5	344.5	344.5	344.5	344.5
COD Final (mgC/L)	142.9	170.1	176.2	208.8	203.5	168.5
Disminución COD (%)	58.5	50.6	48.9	39.4	40.9	51.1

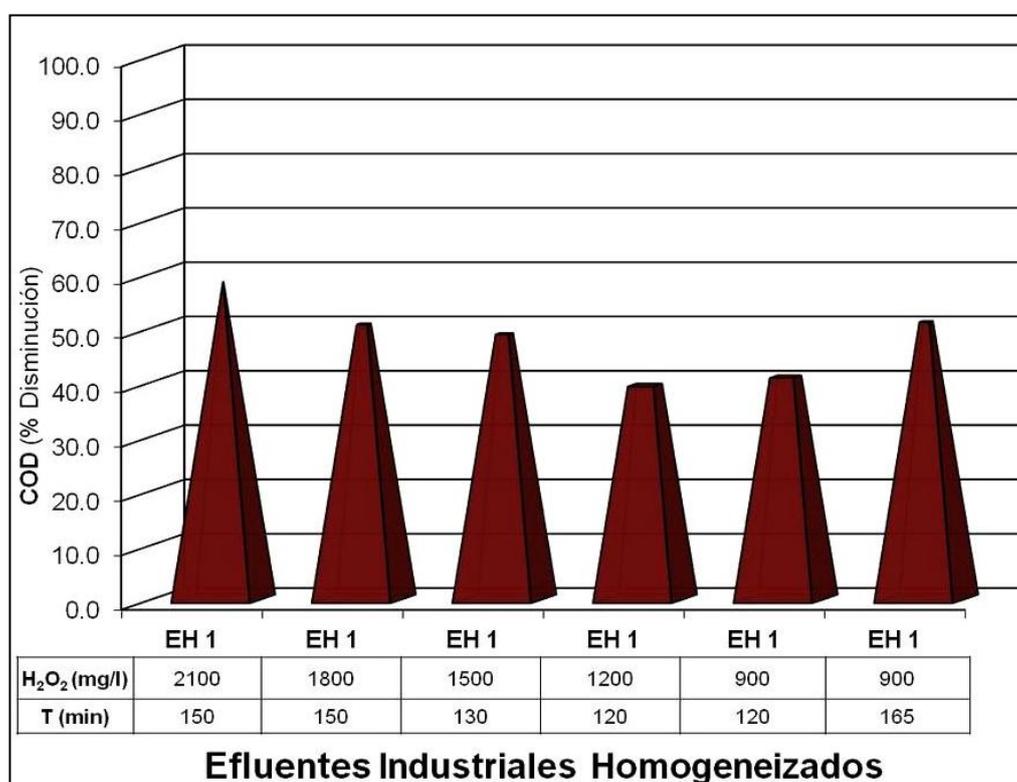


Figura 6.39 Disminución de carbono orgánico disuelto (COD) en el EH 1

Aunque los valores y porcentajes registrados correspondientes a la disminución de la absorbancia de estos ensayos se situaron entre el 99.7 y 54.6%, los relativos a la disminución de COD alcanzaron porcentajes entre el 58.5 y 39.4%, con valores finales comprendidos entre 142.9 y 208.8 mgC/L.

Repitiendo los cuatro primeros ensayos del EH 1 en el **simulador solar** y a temperatura constante de 60°C se consiguieron los resultados presentados en la Tabla 6.51 y en la Figura 6.40 (usando distintas concentraciones de H₂O₂).

Tabla 6.51 Disminución de COD en el EH 1 a temperatura (60°C)

	EH 1	EH 1	EH 1	EH 1
H ₂ O ₂ (mg/L)	2100	1800	1500	1200
COD Inicial (mgC/L)	344.5	344.5	344.5	344.5
COD Final (mgC/L)	123.5	160.1	161.9	173.5
Disminución COD (%)	64.2	53.5	53.0	49.6

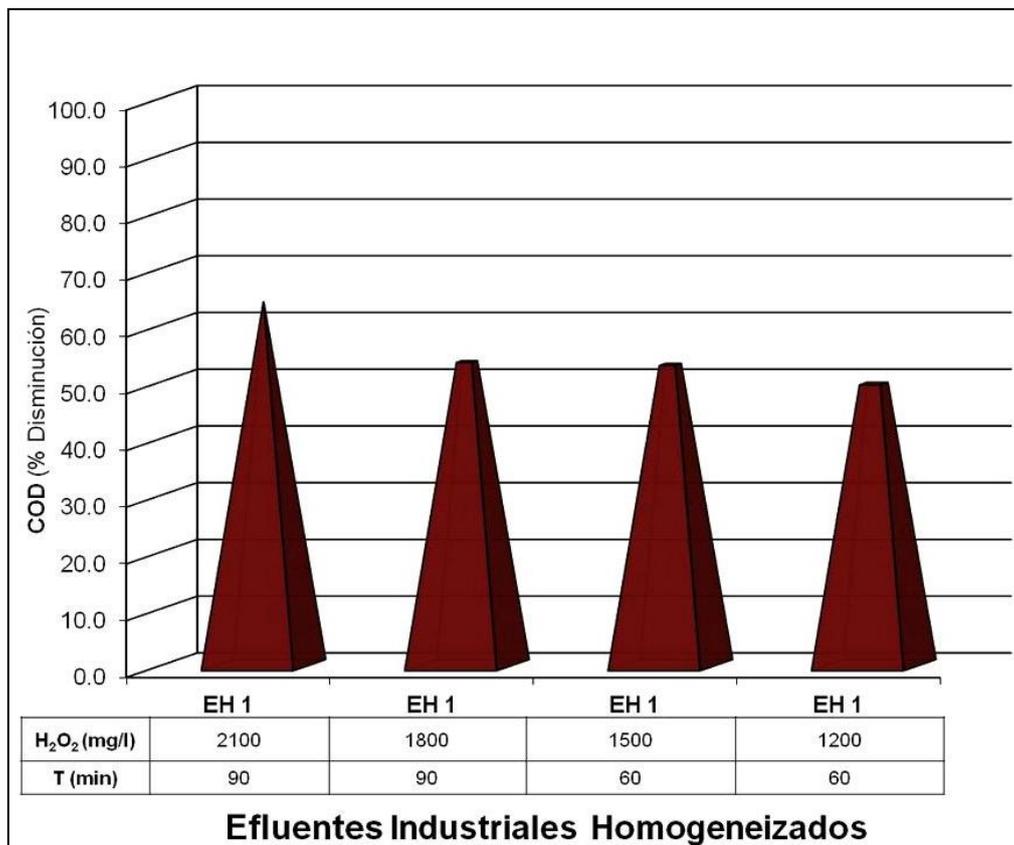


Figura 6.40 Disminución de COD en el EH 1 a temperatura (60°C)

En estos últimos ensayos, el incremento de temperatura acortó los tiempos de tratamiento y mejoró los porcentajes de disminución de COD ligeramente. Tras aplicar el tratamiento foto-Fenton a 20°C en **simulador solar** a los otros efluentes (EH 2, EH 3 y EH 4), se registraron los resultados que muestran la Tabla 6.52 y la Figura 6.41 siguientes.

Tabla 6.52 Disminución de COD en los EH 2, EH 3 y EH 4

	EH 2	EH 2	EH 2	EH 3	EH 4	EH 4
H ₂ O ₂ (mg/L)	1800	1200	900	1500	1500	990
COD Inicial (mgC/L)	226.5	226.5	226.5	394.0	400.0	400.0
COD Final (mgC/L)	25.2	48.8	43.0	177.8	49.6	47.7
Disminución COD (%)	88.9	78.5	81.0	54.9	87.6	88.1

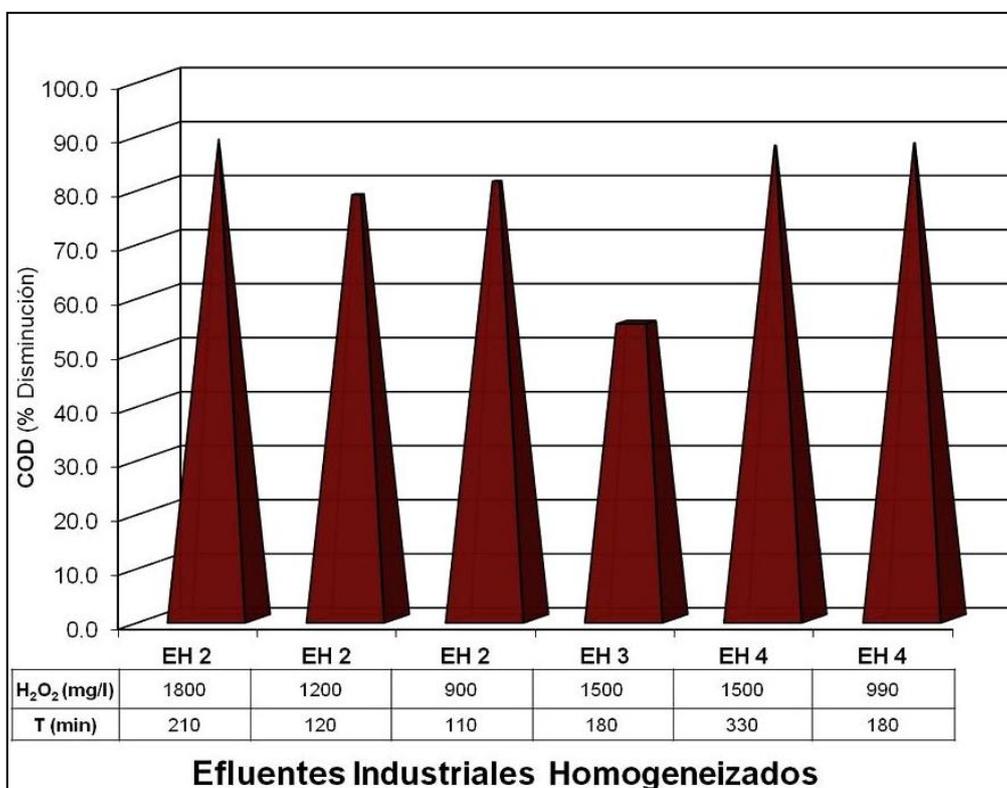


Figura 6.41 Disminución de COD en los EH 2, EH 3 y EH4

El valor final de COD registrado en el EH 2 muestra que se alcanzó un porcentaje de disminución cercano al 90%. Añadiendo la cantidad estequiométrica de peróxido se consiguió un valor de COD de 25.2 mgC/L.

En el EH4 se alcanzaron porcentajes de disminución superiores al 85% utilizando concentraciones correspondientes a la mitad y a la tercera parte de la cantidad estequiométrica. Se consiguieron valores de 49.6 y 47.7 mgC/L respectivamente. Sin embargo, en el EH 3 no se superó el 55% de disminución de COD utilizando la mitad de la cantidad estequiométrica H₂O₂.

También se aplicó el proceso solar foto-Fenton en **planta piloto solar** a los efluentes EH 3 y EH 4, usando en el EH 3 la misma cantidad de H₂O₂ (mitad de la cantidad estequiométrica), y en el EH 4 la cantidad estequiométrica, la mitad y una tercera parte de ésta.

La Tabla 6.53 y la Figura 6.42 resumen los valores iniciales, finales, porcentajes de disminución y tiempos de tratamiento.

Tabla 6.53 Disminución de COD en los EH 3 y EH 4 en planta piloto

	EH 3	EH 4	EH 4	EH 4
H ₂ O ₂ (mg/L)	1500	3000	1500	990
COD Inicial (mgC/L)	394.0	400.0	400.0	400.0
COD Final (mgC/L)	149.0	18.6	29.6	45.9
Disminución COD (%)	62.2	95.4	92.6	88.5

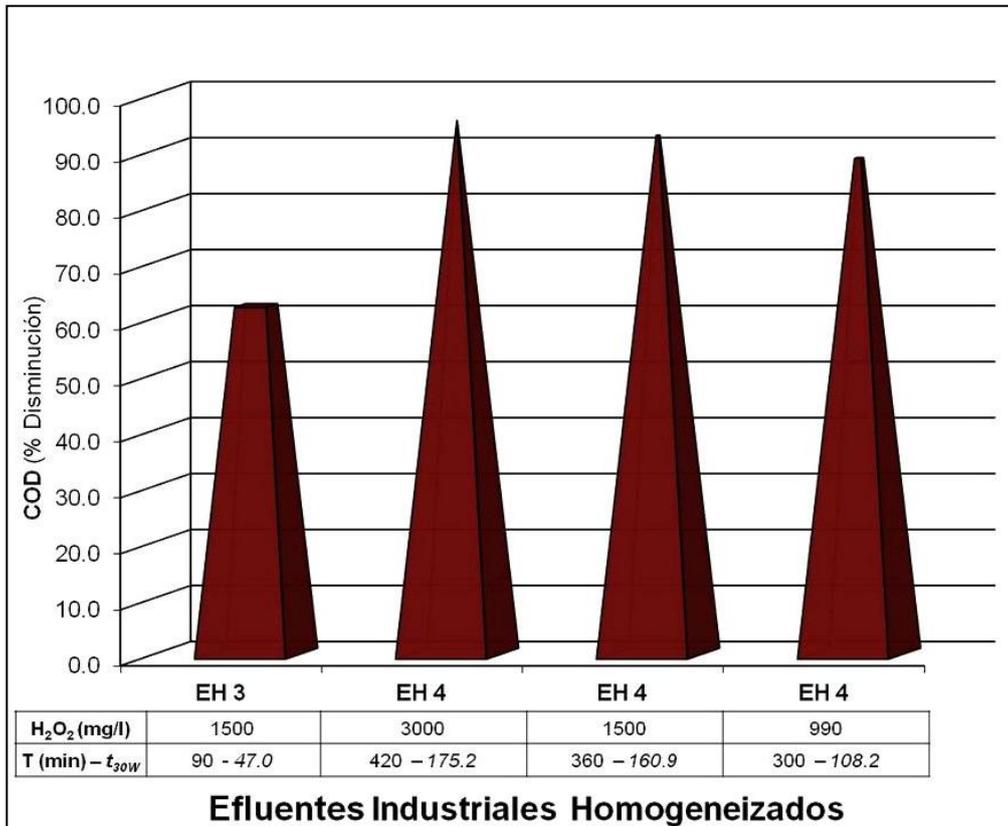


Figura 6.42 Disminución de COD en los EH 3 y EH 4 (planta piloto)

La aplicación del proceso foto-Fenton ha resultado efectiva para disminuir los valores de COD en algunos EH hasta casi lograr su completa mineralización, mientras que en otros solo se ha logrado minimizar parcialmente estos valores. Los mayores porcentajes de disminución se alcanzaron en el EH 2 (89% usando la cantidad estequiométrica de peróxido) y en el EH 4 (88% con la mitad de la cantidad estequiométrica). Repitiendo el último ensayo en planta piloto solar con las mismas cantidades de reactivos se mejoraron los resultados hasta un 92%.

Utilizando el mismo equipo, descrito en el apartado 4.2.5., también se analizaron los valores de **nitrógeno total** (mgNT/L) de los efluentes. Mediante estos análisis se comprobó la variación de la nitrificación de los EH finalizado su tratamiento mediante proceso foto-Fenton. Los valores iniciales, finales y el porcentaje de disminución registrados en los ensayos realizados con el EH 1 se

resumen en la Tabla 6.54 y Figura 6.43 (usando diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno).

Tabla 6.54 Disminución de Nitrógeno Total en el EH 1

	EH 1					
H ₂ O ₂ (mg/L)	2100	1800	1500	1200	900	300 + 300 + 300
Nitrógeno Total Inicial (mgNT/L)	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3
Nitrógeno Total Final (mgNT/L)	7.8	9.7	8.4	9.6	10.2	9.9
Disminución NT (%)	69.2	61.7	66.8	62.1	59.7	60.9

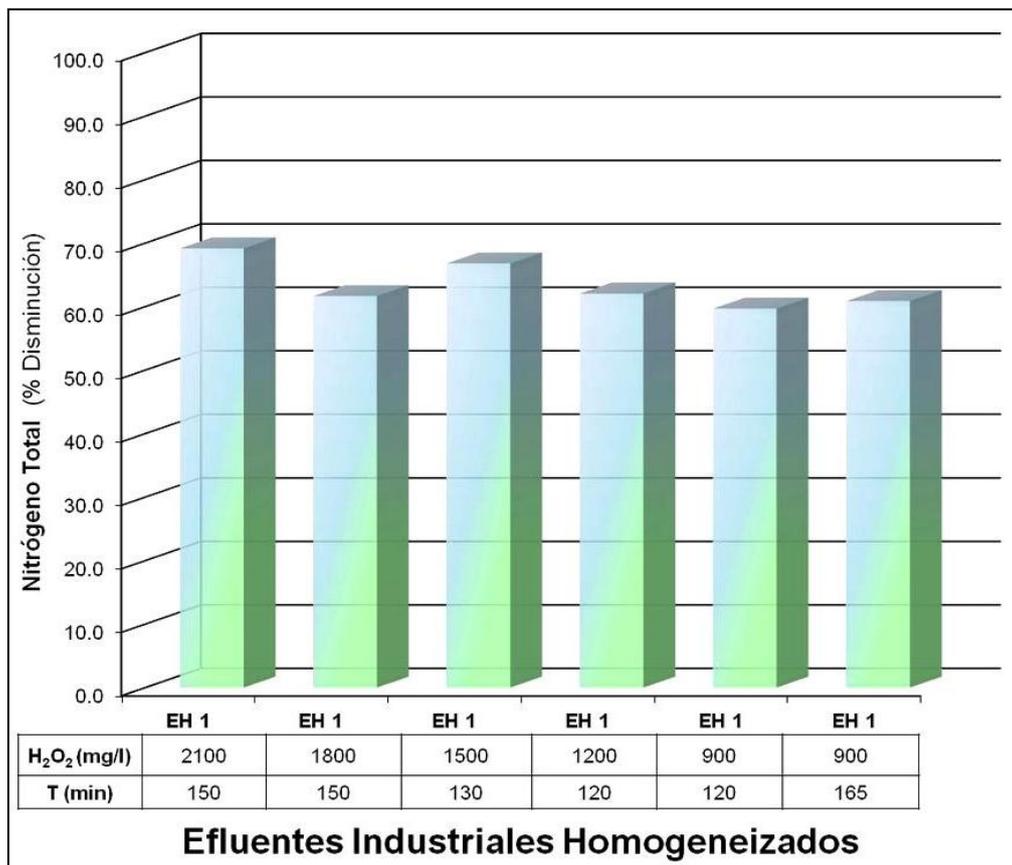


Figura 6.43 Disminución de Nitrógeno Total en el EH 1

Aunque los ensayos se realizaron utilizando distintas concentraciones de H₂O₂, los porcentajes de disminución de NT registrados después de su tratamiento se

mantuvieron próximos al 60%. Se repitieron los cuatro primeros ensayos con idénticas concentraciones de peróxido pero a temperatura constante de 60°C, logrando los resultados que muestran la Tabla 6.55 y Figura 6.44.

Tabla 6.55 Disminución de Nitrógeno Total en el EH 1 a temperatura (60°C)

	EH 1	EH 1	EH 1	EH 1
H ₂ O ₂ (mg/L)	2100	1800	1500	1200
Nitrógeno Total Inicial (mgNT/L)	25.3	25.3	25.3	25.3
Nitrógeno Total Final (mgNT/L)	10.3	8.8	13.0	13.7
Disminución NT (%)	59.3	65.2	48.6	45.8

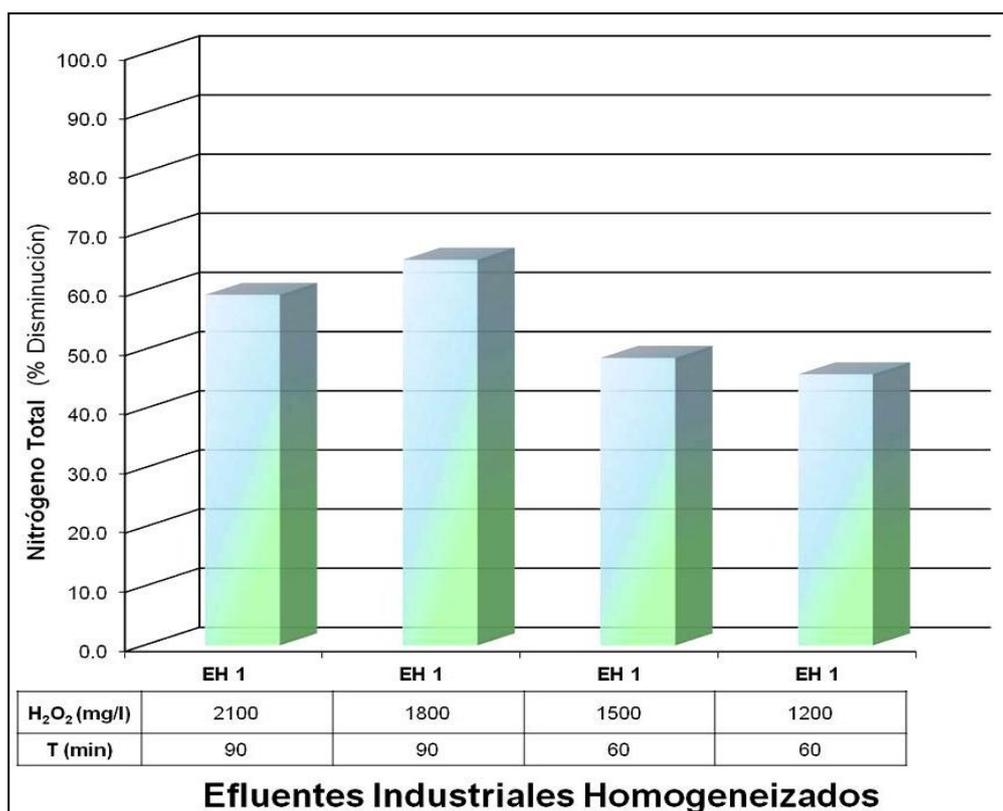


Figura 6.44 Disminución de Nitrógeno Total en el EH 1 a temperatura (60°C)

En los ensayos a temperatura de 60°C se consiguieron menores porcentajes de disminución de NT. Sólo se alcanzaron valores similares a los anteriores en los

experimentos que se usó la concentración estequiométrica de peróxido o cantidades próximas a este valor.

El tratamiento foto-Fenton de los EH 2, EH 3 y EH 4 a 20°C realizado en **simulador solar** consiguió disminuir sus valores de NT, pero logró menores porcentajes de disminución (Tabla 6.56 y la Figura 6.45).

Tabla 6.56 Disminución de Nitrógeno Total en los EH 2, EH 3 y EH 4

	EH 2	EH 2	EH 2	EH 3	EH 4	EH 4
H ₂ O ₂ (mg/L)	1800	1200	900	1500	1500	990
Nitrógeno Total Inicial (mgNT/L)	12.3	12.3	12.3	26.5	23.0	23.0
Nitrógeno Total Final (mgNT/L)	11.7	12.0	11.4	19.6	20.2	21.5
Disminución NT (%)	4.9	4.9	7.0	26.0	12.2	6.5

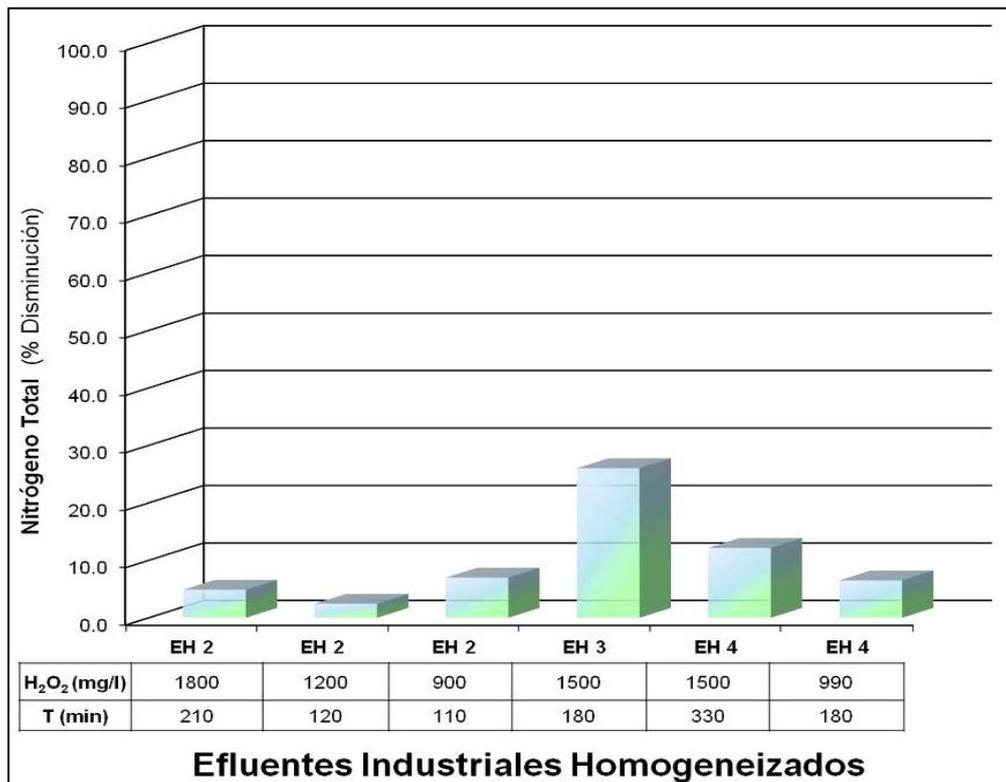


Figura 6.45 Disminución de Nitrógeno Total en los EH 2, EH 3 y EH 4

Cuando el tratamiento solar foto-Fenton se realizó en la **planta piloto**, usando las mismas cantidades de H_2O_2 para cada ensayo, los porcentajes de disminución mejoraron. La Tabla 6.57 y Figura 6.46 resumen sus valores iniciales, finales, porcentajes de disminución y tiempos de tratamiento.

Tabla 6.57 Disminución de Nitrógeno Total en los EH 2, EH 3 y EH 4 en planta piloto

	EH 3	EH 4	EH 4	EH 4
H_2O_2 (mg/L)	1500	3000	1500	990
Nitrógeno Total Inicial (mgNT/L)	26.5	23.0	23.0	23.0
Nitrógeno Total Final (mgNT/L)	15.7	12.4	16.1	21.4
Disminución NT (%)	40.8	46.1	30.0	7.0

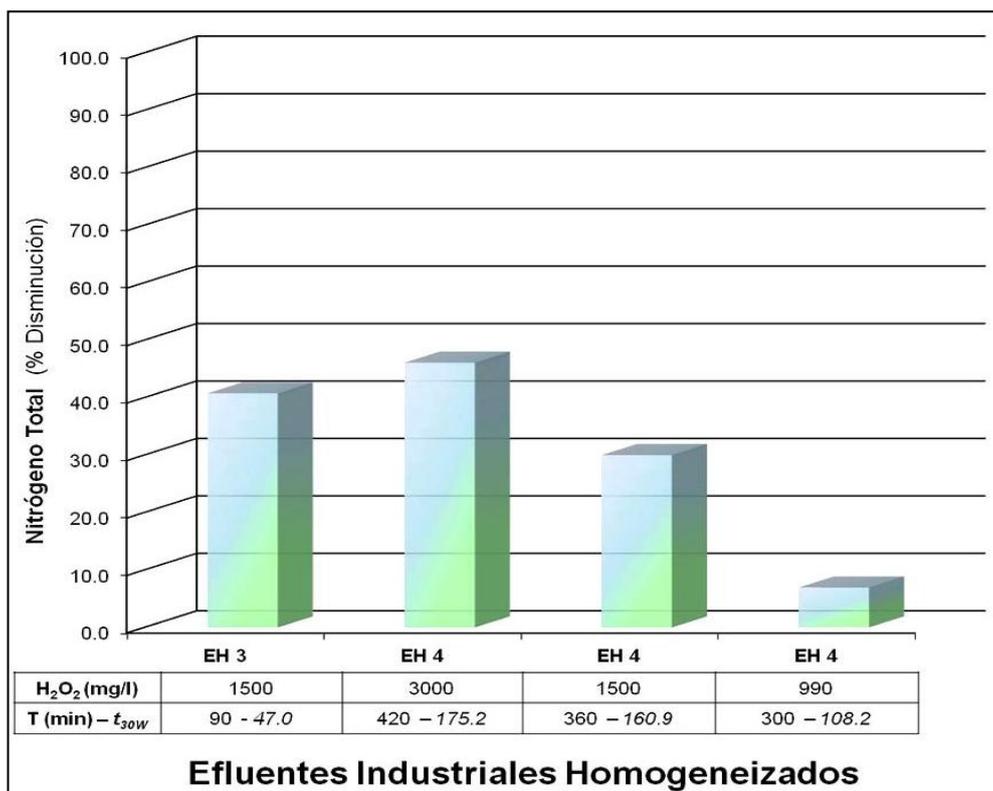


Figura 6.46 Disminución de Nitrógeno Total en los EH 3 y EH 4 (planta piloto)

El tratamiento solar foto-Fenton ha logrado disminuir el nitrógeno total de los EH, si bien se han conseguido mejores resultados en algunos de los efluentes. Resulta significativo que partiendo de valores similares en COD en los EH 1, EH 3 y EH 4, los mejores resultados de mineralización se han conseguido en los EH 3 y EH 4. Mientras que también con valores parejos en NT en los EH 1, EH 3 y EH 4, se lograron las mayores disminuciones en este valor en los ensayos con el EH 1 realizados a temperatura de 20°C. En los ensayos realizados con el EH 1 añadiendo la totalidad de H₂O₂ al inicio del tratamiento o en tres dosificaciones durante el proceso, se alcanzaron los mejores resultados para COD y NT en el segundo caso (Hernández-Rodríguez, Fernández-Rodríguez et al. 2014). Sin embargo, esta dosificación fraccionada incrementó el tiempo de tratamiento en un 37.5% (45 minutos).

Se registraron los valores de **demanda química de oxígeno (DQO)** de los efluentes homogeneizados después de su filtrado utilizando los kits SPECTROQUANT[®] y equipos descritos en el apartado 4.2.6. siguiendo el procedimiento experimental descrito en el apartado 5.2.6. Finalizado el tratamiento de foto-oxidación de los EH en **simulador solar** mediante proceso foto-Fenton, comprobar la no existencia de H₂O₂ y tras su filtrado, se analizó la DQO de los efluentes y se calculó el porcentaje de oxidación conseguido. Los valores de DQO iniciales, finales y el porcentaje de oxidación alcanzado se muestran en la Tabla 6.58 y en la Figura 6.47.

Tabla 6.58 Disminución de la demanda química de oxígeno (DQO) en el EH 1

	EH 1					
H ₂ O ₂ (mg/L)	2100	1800	1500	1200	900	300 + 300 + 300
DQO Inicial (mgO ₂ /L)	1094.0	1094.0	1094.0	1094.0	1094.0	1094.0
DQO Final (mgO ₂ /L)	318.0	316.0	246.0	320.0	438.0	300.0
Disminución DQO (%)	70.9	71.1	77.5	70.7	60.0	72.6

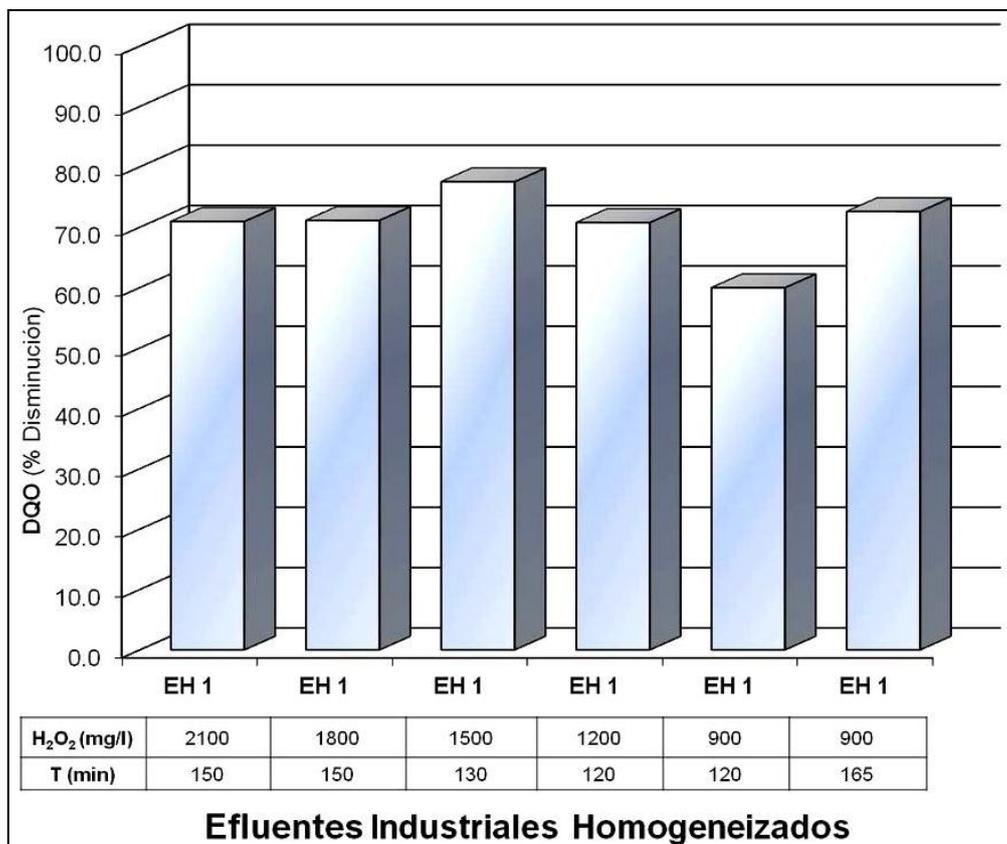


Figura 6.47 Disminución de la demanda química de oxígeno (DQO) en el EH 1

Al igual que con los valores y porcentajes de COD, el tratamiento foto-Fenton consiguió la mineralización parcial del EH 1. Utilizando la cantidad estequiométrica de H₂O₂ y proporciones de ésta no produjo variaciones significativas. Se alcanzaron mayores porcentajes de disminución de DQO (entre el 77.5 y 60.0%) que de COD (entre el 58.5 y 39.4%), con valores finales comprendidos entre 438.0 y 246.0 mgO₂/L.

Dosificando el peróxido en tres partes, la primera al inicio del ensayo y las posteriores cuando la concentración era inferior a 5 mg/L, mejoró en más de un 10% el porcentaje de disminución de DQO.

Utilizando el **simulador solar** se realizaron los cuatro primeros ensayos anteriores del EH 1 a una temperatura constante de 60°C. La Tabla 6.59 y la Figura 6.48 muestran los resultados obtenidos.

Tabla 6.59 Disminución de la DQO en el EH 1 a temperatura (60°C)

	EH 1	EH 1	EH 1	EH 1
H ₂ O ₂ (mg/L)	2100	1800	1500	1200
DQO Inicial (mgO ₂ /L)	1094.0	1094.0	1094.0	1094.0
DQO Final (mgO ₂ /L)	318.0	276.0	340.0	362.0
Disminución DQO (%)	70.9	74.8	68.9	66.9

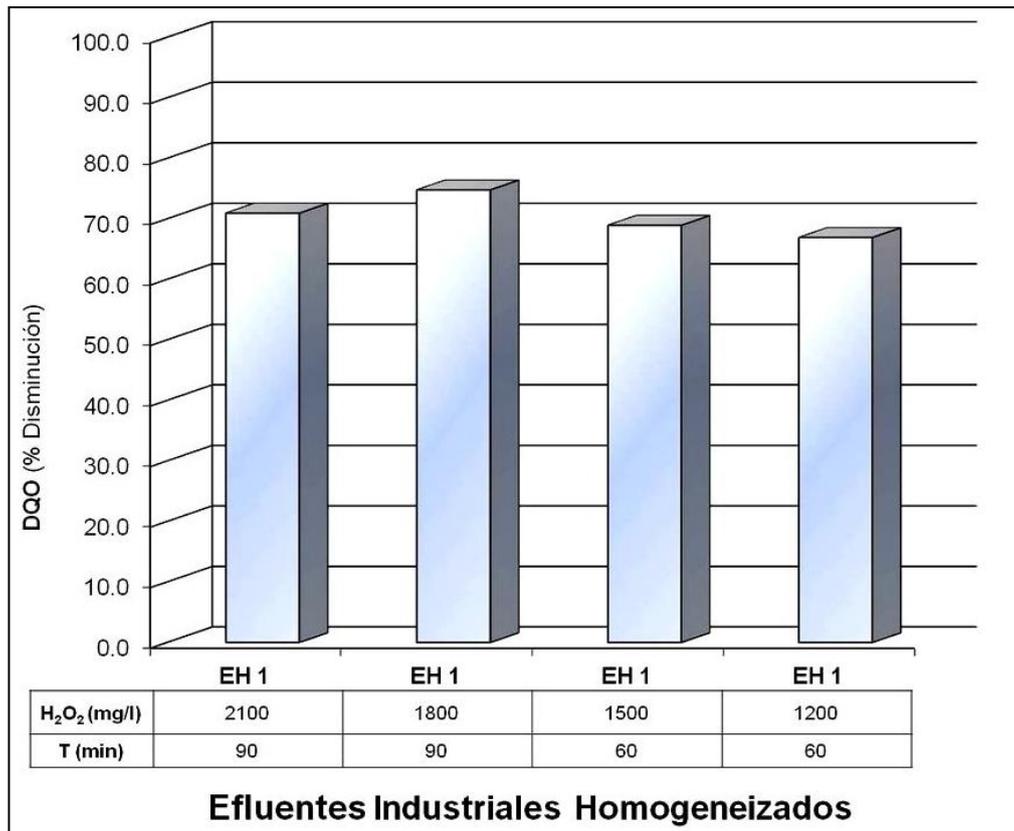


Figura 6.48 Disminución de la DQO en el EH 1 a temperatura (60°C)

Los ensayos realizados a temperatura acortaron los tiempos de tratamiento a casi la mitad y mejoraron los porcentajes de disminución de DQO ligeramente.

El tratamiento foto-Fenton a 20°C usando el **simulador solar** se aplicó a los EH 2, EH 3 y EH 4, alcanzando los resultados de la Tabla 6.60 y la Figura 6.49.

Tabla 6.60 Disminución de la DQO en los EH 2, EH 3 y EH 4

	EH 2	EH 2	EH 2	EH 3	EH 4	EH 4
H ₂ O ₂ (mg/L)	1800	1200	900	1500	1500	990
DQO Inicial (mgO ₂ /L)	932.0	932.0	932.0	1498.0	1476.0	1476.0
DQO Final (mgO ₂ /L)	22.0	72.0	49.0	414.0	54.0	94.0
Disminución DQO (%)	97.6	92.3	94.7	72.4	96.3	93.6

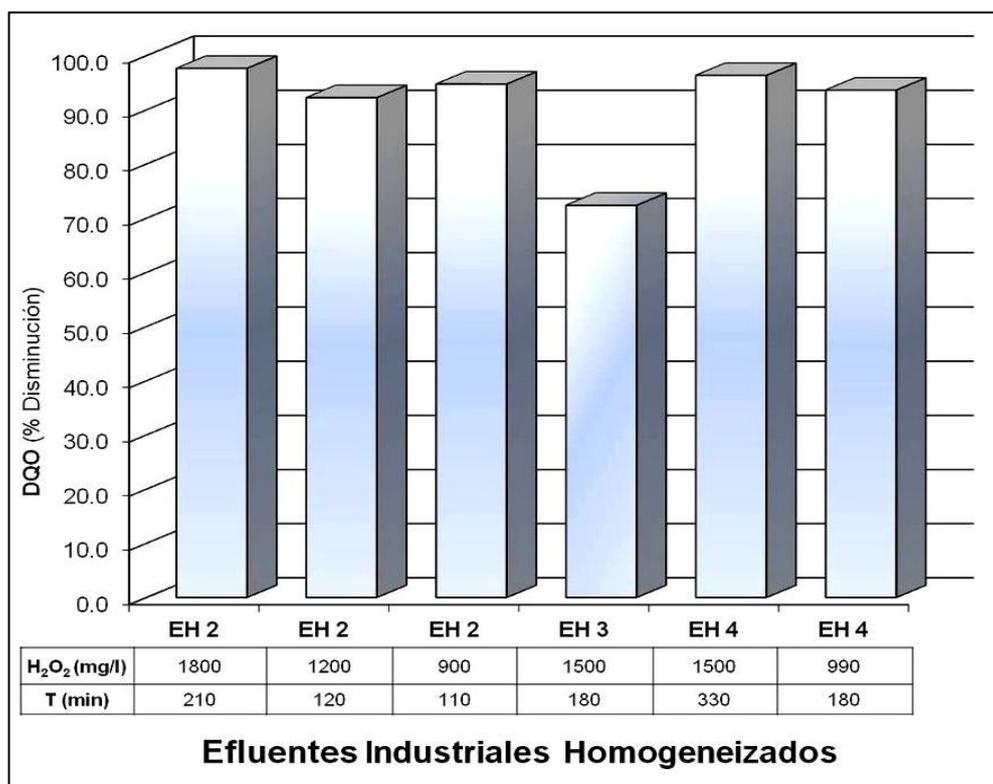


Figura 6.49 Disminución de la DQO en los EH 2, EH 3 y EH 4

Los porcentajes en disminución de DQO conseguidos en los EH 2 y EH 4 fueron superiores al 95%, mientras que en el EH 3 no se superó el 72%.

La aplicación del proceso solar foto-Fenton en **planta piloto** a los EH 3 y EH 4, usando en el EH 3 la misma cantidad de H₂O₂ (mitad de la estequiométrica), y en el EH 4 la cantidad estequiométrica, la mitad y una tercera parte de ésta, logró los resultados que presentan la Tabla 6.61 y la Figura 6.50.

Tabla 6.61 Disminución de la DQO en los EH 3 y EH 4 en planta piloto

	EH 3	EH 4	EH 4	EH 4
H ₂ O ₂ (mg/L)	1500	3000	1500	990
DQO Inicial (mgO ₂ /L)	1498.0	1476.0	1476.0	1476.0
DQO Final (mgO ₂ /L)	246.0	15.0	37.0	74.0
Disminución DQO (%)	83.6	99.0	97.5	95.0

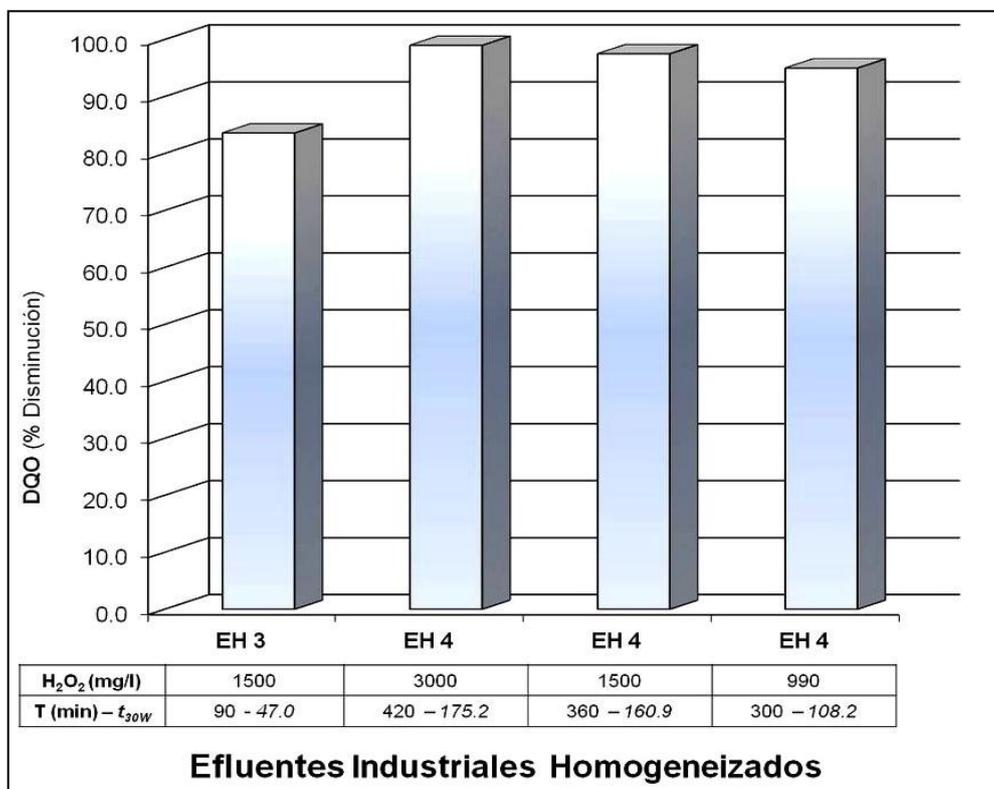


Figura 6.50 Disminución de la DQO en los EH 2, EH 3 y EH 4 (planta piloto)

El tratamiento foto-Fenton resultó efectivo para la oxidación y degradación de los EH. Como demuestran los valores de DQO finalizado el proceso, en algunos EH se consiguieron porcentajes cercanos a su completa mineralización.

Los mejores resultados se consiguieron en el EH 2 y en el EH 4, con valores finales de 22.0 y 15.0 mgO₂/L respectivamente (usando la cantidad estequiométrica de H₂O₂). En el resto de ensayos y con menores concentraciones de peróxido se analizaron valores finales de 438 mgO₂/L en el EH 1 (usando el 40% de la cantidad estequiométrica) y 414 mgO₂/L en el EH 3 (con la mitad de la cantidad estequiométrica).

También la dosificación del H₂O₂ en tres dosis, la primera inicial y las restantes cuando su concentración era inferior a 5 mg/L, mejoró el valor final de DQO con respecto al tratamiento con un única dosificación inicial. Sin embargo incremento considerablemente la duración del tratamiento.

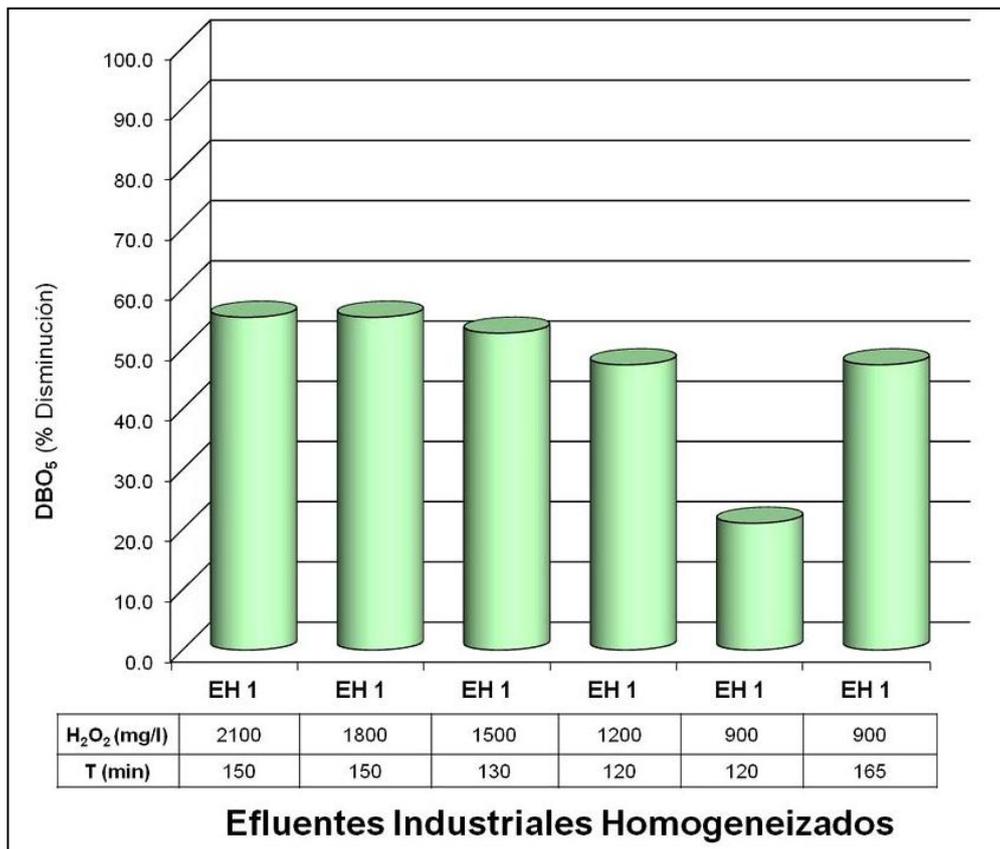
Los ensayos realizados en planta piloto solar, utilizando las mismas concentraciones de reactivos, incrementaron la efectividad del tratamiento logrando mejores porcentajes de mineralización.

Como ya se ha indicado, la **demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅)** de los EH se analizó utilizando los fangos y los equipos descritos en los apartados 4.2.7. y 4.2.8., siguiendo la norma ISO 5815:1989 explicada en el procedimiento experimental 5.2.7.

Las siguientes Tabla 6.62 y Figura 6.51 resumen los valores de DBO₅ iniciales, finales y su porcentaje de disminución en los ensayos realizados con el efluente EH 1 en **simulador solar** a 20°C.

Tabla 6.62 Disminución de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅) en el EH 1

	EH 1					
H ₂ O ₂ (mg/L)	2100	1800	1500	1200	900	300 + 300 + 300
DBO ₅ Inicial (mgO ₂ /L)	380.0	380.0	380.0	380.0	380.0	380.0
DBO ₅ Final (mgO ₂ /L)	170.0	170.0	180.0	200.0	300.0	200.0
Disminución DBO ₅ (%)	55.3	55.3	52.6	47.4	21.1	47.4

Figura 6.51 Disminución de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅) en el EH 1

Como en los parámetros anteriores (COD y DQO), la concentración utilizada de H₂O₂ (estequiométrica y proporciones de ésta hasta el 50%) no causaron variaciones significativas en el porcentaje de disminución conseguido. En cambio, cuando se usó una concentración de 900 mg/L de H₂O₂, sólo se alcanzó

un porcentaje de disminución del 21.1%. Utilizando idéntica concentración, pero dosificada en tres dosis (al inicio del ensayo y durante el proceso), aumentó el porcentaje hasta el 47.4%.

En los ensayos realizados a temperatura con el EH 1 (60°C) y utilizando el **simulador solar**, los tiempos de tratamiento disminuyeron en algunos tratamientos de 150 a 90 minutos, y en otros de 120 a 60 minutos.

Tabla 6.63 Disminución de la DBO₅ en el EH 1 a temperatura (60°C)

	EH 1	EH 1	EH 1	EH 1
H ₂ O ₂ (mg/L)	2100	1800	1500	1200
DBO ₅ Inicial (mgO ₂ /L)	380.0	380.0	380.0	380.0
DBO ₅ Final (mgO ₂ /L)	130.0	170.0	180.0	190.0
Disminución DBO ₅ (%)	65.8	55.3	52.6	50.0

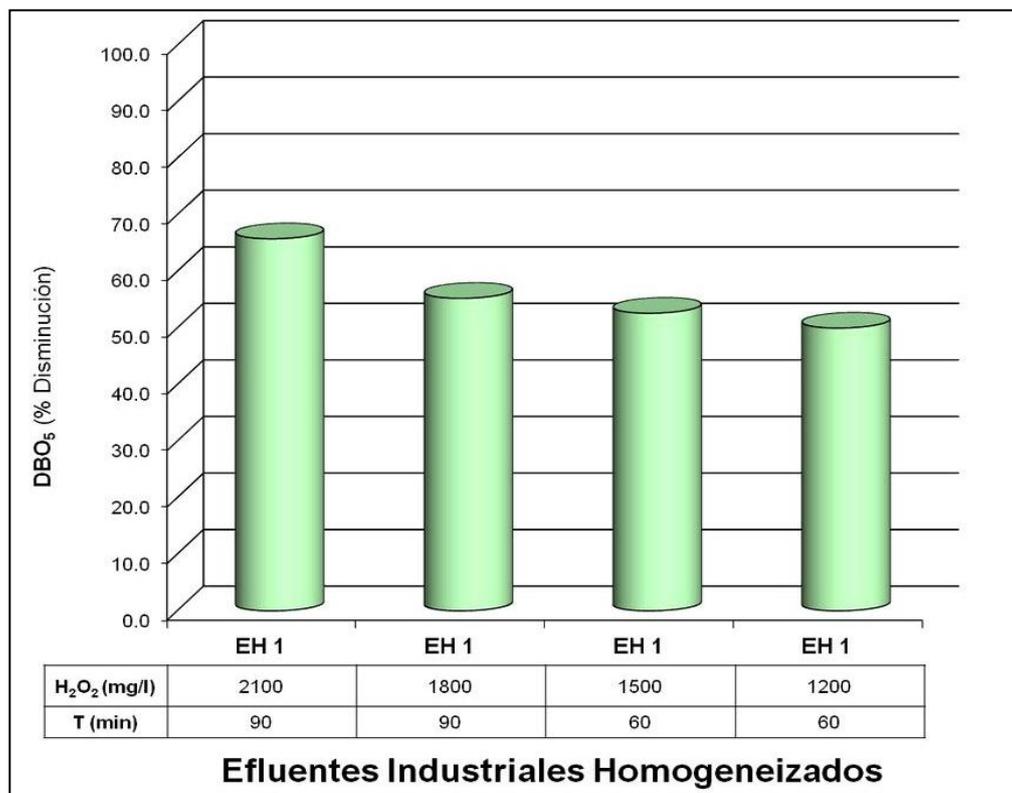


Figura 6.52 Disminución de la DBO₅ en el EH 1 a temperatura (60°C)

Únicamente cuando se utilizó la cantidad estequiométrica de peróxido se logró mejorar los resultados obtenidos a temperatura ambiente de 20°C.

Aplicando el tratamiento foto-Fenton a los EH 2, EH 3 y EH 4 en **simulador solar**), se obtuvieron los resultados que resumen la Tabla 6.64 y la Figura 6.53.

Tabla 6.64 Disminución de la DBO₅ en los EH 2, EH 3 y EH 4

	EH 2	EH 2	EH 2	EH 3	EH 4	EH 4
H ₂ O ₂ (mg/L)	1800	1200	900	1500	1500	990
DBO ₅ Inicial (mgO ₂ /L)	210.0	210.0	210.0	360.0	400.0	400.0
DBO ₅ Final (mgO ₂ /L)	80.0	90.0	120.0	190.0	180.0	240.0
Disminución DBO ₅ (%)	61.9	57.1	42.9	47.2	55.0	40.0

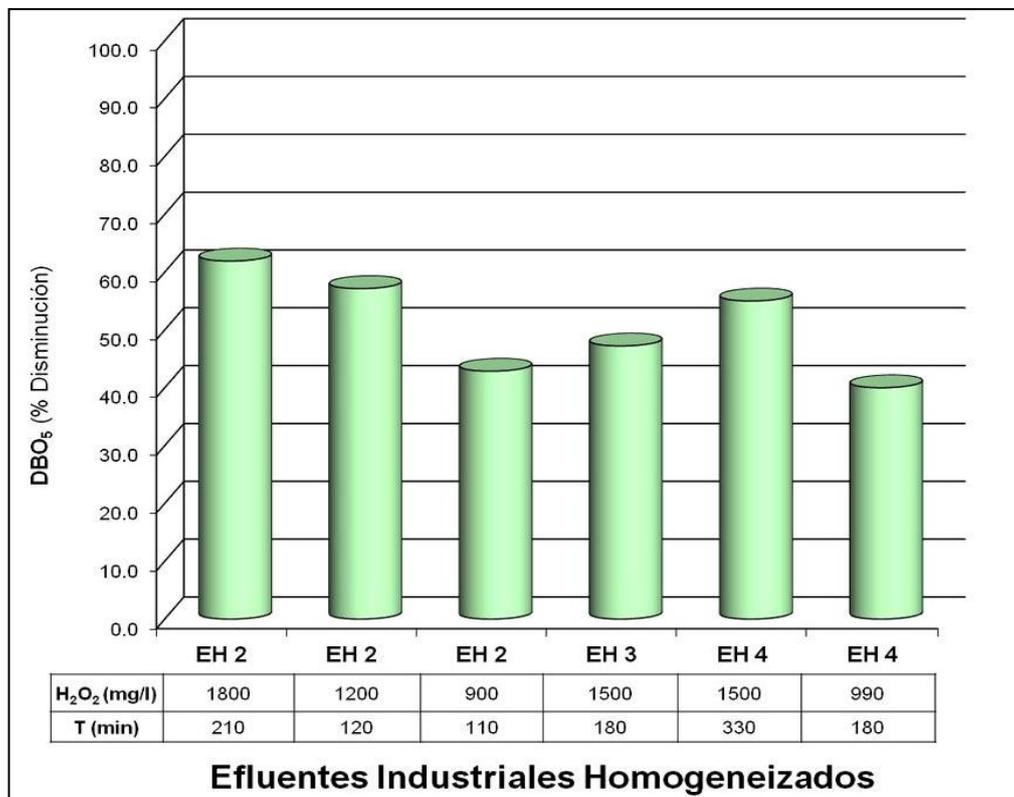


Figura 6.53 Disminución de la DBO₅ en los EH 2, EH 3 y EH 4

Aunque los valores iniciales de DBO_5 de los EH se encontraban dentro de los límites permitidos de vertido ($500 \text{ mgO}_2/\text{L}$), el tratamiento foto-Fenton logró porcentajes de disminución alrededor del 50%. Concluido el tratamiento de los EH se registraron valores finales entre 80 y $300 \text{ mgO}_2/\text{L}$.

Aplicando el proceso foto-Fenton a los EH 3 y EH 4 en la **planta piloto solar**, utilizando las mismas concentraciones de H_2O_2 mencionadas anteriormente se registraron los resultados que presentan la Tabla 6.65 y la Figura 6.54.

Tabla 6.65 Disminución de la DBO_5 en los EH 3 y EH 4 en planta piloto

	EH 3	EH 4	EH 4	EH 4
H_2O_2 (mg/L)	1500	3000	1500	990
DBO_5 Inicial (mgO_2/L)	360.0	400.0	400.0	400.0
DBO_5 Final (mgO_2/L)	160.0	60.0	140.0	180.0
Disminución DBO_5 (%)	55.6	85.0	65.0	55.0

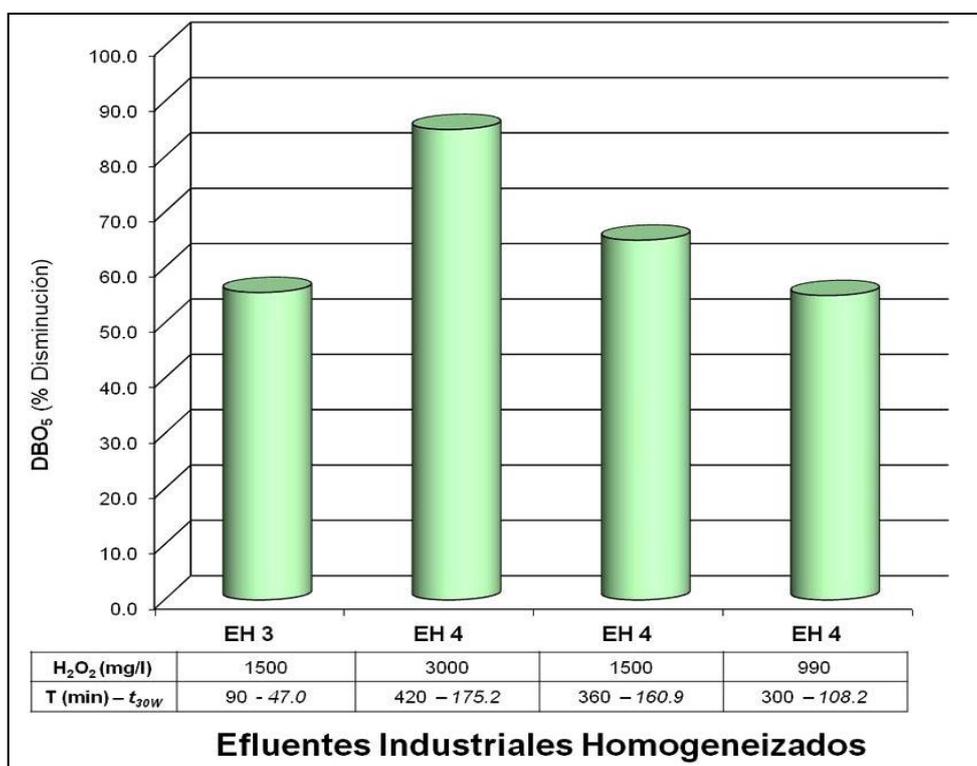


Figura 6.54 Disminución de la DBO_5 en los EH 3 y EH 4 (planta piloto)

Se demostró la eficiencia del proceso foto-Fenton para el tratamiento de efluentes textiles EH con la disminución de sus valores de DBO₅ en porcentajes superiores al 50%. La aplicación de este método de manera única o en combinación ayudaría a la oxidación de compuestos recalcitrantes, mejorando la eficiencia de un tratamiento posterior así como acortando el tiempo de tratamiento.

Añadiendo la cantidad estequiométrica de H₂O₂ y usando el **simulador solar** los resultados en todos los EH fueron similares. Si bien los valores iniciales de DBO₅ no superaban el límite de vertido a EDAR (500 mgO₂/L), finalizado su tratamiento se consiguieron en el EH 1 un valor final de 170.0 mgO₂/L y en el EH 2 sólo 80.0 mgO₂/L. Al igual que en anteriores parámetros, los resultados conseguidos aplicando el tratamiento foto-Fenton en la planta piloto mejoraron a los alcanzados usando el simulador solar.

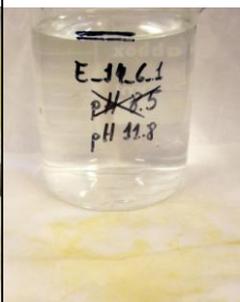
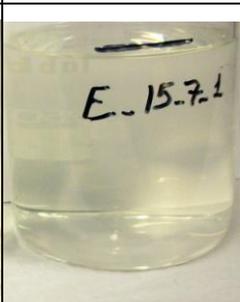
Sinopsis del tratamiento de EH tratados mediante foto-Fenton

Los efluentes textiles homogeneizados (EH) constituyen la mezcla de todos los efluentes que se generan en las empresas de ennoblecimiento, tanto los coloreados como los procedentes del resto de procesos. A diferencia de los efluentes de tintura (EFTA), su carga orgánica y la variación en los parámetros de su caracterización es menor porque también contienen las aguas de procesos de lavado, enjuague y suavizado.

Al tratarse de la mezcla de procesos textiles en continuo y por lotes, su valor de pH presenta poca variación. Además, como el tratamiento aplicado en estas empresas es normalmente biológico, las instalaciones disponen de un equipo de lectura y regulación automática a valor de pH neutro. Aunque desde el inicio de este trabajo de investigación se tenía consciencia de que para la aplicación del proceso foto-Fenton sería necesaria su acidificación, la finalidad de la investigación fue comprobar las posibilidades de aplicación del tratamiento

fotocatalítico. Los resultados de absorbancia UV-visible conseguidos en los EH aplicando el proceso solar foto-Fenton han sido significativos y demuestran su posibilidad de aplicación para el tratamiento de éstos. La Tabla 6.66 muestra las imágenes del proceso para cada uno de los EH tratados.

Tabla 6.66 Evolución del tratamiento de los EH mediante proceso solar foto-Fenton

	INICIAL	1 ^{er} precipitado / filtrado	2 ^o precipitado / filtrado	FINAL
EH 1				
EH 2				
EH 3				
EH 4				

El proceso fotocatalítico solar foto-Fenton resultó efectivo para la completa decoloración de los EH. A diferencia de los EFTA que presentaban valores de absorbancia inicial con un amplio rango de variación (entre 0.037 y 1.832 UA), los EH presentaban valores entre 0.696 y 1.550 UA. Aplicando un tratamiento foto-Fenton se logró su completa decoloración en el espectro visible y porcentajes de disminución en aromaticidad superiores al 91%. Al igual que con los EFTA, el hecho de conseguir estos valores finales de absorbancia en los efluentes tratados señaló la posibilidad de su reutilización en nuevas tinturas.

El tiempo de tratamiento para cada efluente varió según su caracterización y la concentración de H_2O_2 utilizada, registrándose tiempos entre 150 y 330 minutos. Como ya se indicó en los resultados de los EFTA (apartado 6.1.2.) se logró la decoloración de los EH industriales utilizando concentraciones de H_2O_2 inferiores a la estequiométrica.

El incremento de la temperatura a $60^\circ C$ disminuyó la duración del proceso aproximadamente en un 40%. Sin embargo los porcentajes finales de disminución en la absorbancia, COD y DQO no mostraron variación. Se incrementaron ligeramente los porcentajes en TS y DBO_5 respecto a los conseguidos a temperatura ambiente de $20^\circ C$.

Con una única dosificación del peróxido de hidrógeno al inicio del ensayo se alcanzaron mayores porcentajes de disminución en absorbancia, aromaticidad, tensión superficial y un menor incremento de su conductividad. Dosificando el H_2O_2 en tres dosis durante el tratamiento consiguió mayores porcentajes de disminución en COD, DQO y DBO_5 .

Aplicando el tratamiento fotocatalítico a los EH 3 y EH 4 en la planta piloto solar mejoró los resultados finales conseguidos respecto a los mismos utilizando el simulador solar.

Como señalan otros trabajos (García-Montaña, Pérez-Estrada et al. 2008), la mayor cantidad de fotones UV de la radiación solar junto con la fracción visible del espectro y la configuración del foto-reactor incrementan la eficiencia del proceso. Durante todos estos ensayos se registraron temperaturas máximas de 46°C.

Como se indicó al inicio de este apartado, para el tratamiento de los efluentes EH 1, EH 2 y EH 3, igual que en los efluentes EFTA se utilizaron 50 mg/L de sulfato ferroso (equivalente a 10 mg/L de Fe²⁺), pero para el EH 4 se utilizó la mitad (5 mg/L de Fe²⁺). Esta concentración ha resultado suficiente para la decoloración y mineralización parcial del EH 4, registrándose valores en Fe²⁺ superiores a 2 mg/L finalizado el tiempo de tratamiento.

Los EH presentaban valores de conductividad elevados inicialmente, los cuales se incrementaron en porcentajes superiores al 50% después de su tratamiento, alcanzando valores máximos de 8500 µS/cm.

Aunque algunos autores han señalado que la presencia de sales disminuye la eficiencia del proceso foto-Fenton (Moraes, Quina et al. 2004), se ha logrado la decoloración y una importante mineralización de los EH industriales.

El tratamiento de los EH mediante el proceso solar foto-Fenton consiguió su mineralización parcial, consiguiendo los mejores porcentajes de disminución en COD y en DQO en los EH 2 y 4, superiores al 87% en COD y 96% en DQO.

Los resultados finales registrados en DBO₅ fueron similares en los cuatro EH, consiguiéndose el mejor porcentaje de disminución en el EH 2 (61.9%). La Figura 6.55 resume los resultados conseguidos en los efluentes industriales EH.

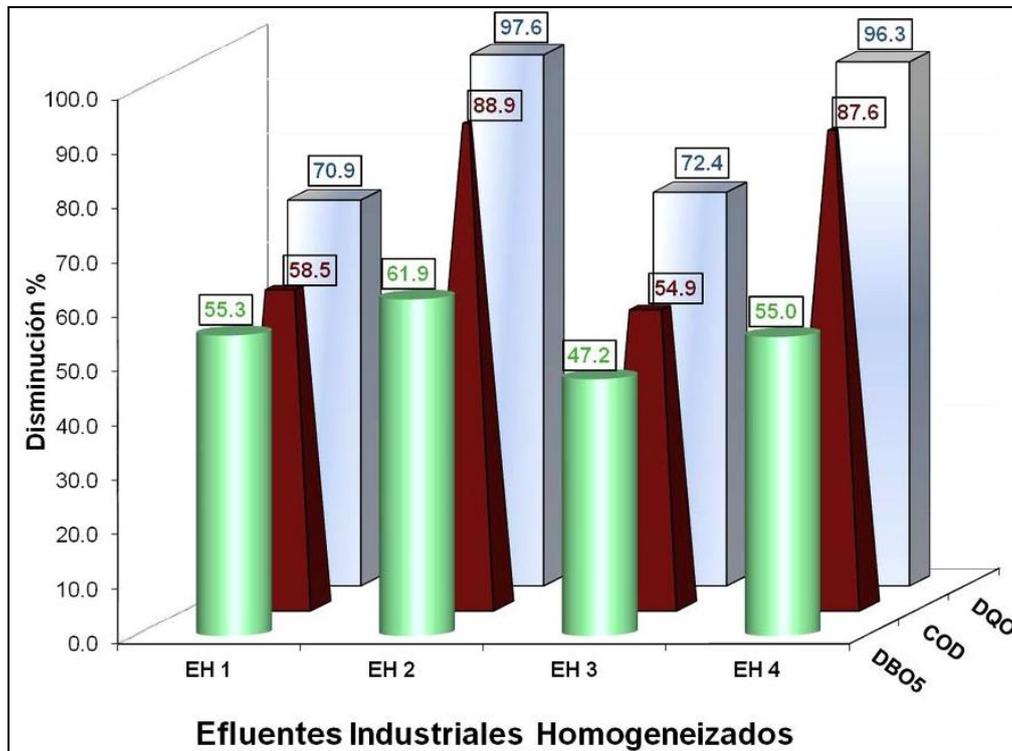


Figura 6.55 Porcentajes de disminución en COD, DQO y DBO₅ en los EH

El tratamiento fotocatalítico solar homogéneo (foto-Fenton) resultó más efectivo para el tratamiento de los efluentes textiles homogeneizados que la fotocatalisis solar heterogénea con TiO₂, como han indicado otros autores (Peternel, Koprivanac et al. 2007). Los cálculos de una planta a escala industrial considerando tanto los costes de fabricación, área del reactor CPC, consumo de reactivos y mantenimiento, indican que la fotocatalisis solar homogénea resulta más ventajosa y tiene un menor impacto ambiental (Muñoz, Peral et al. 2006), tanto como único tratamiento o tratamiento previo a procesos biológicos.

6.3. Resultados del tratamiento de Efluentes Homogeneizados Tratados en depuradora (EHTr)

Se recogieron ocho muestras de efluentes en distintos meses desde la salida del decantador final de la estación depuradora instalada en las empresas para registrar una caracterización lo más completa posible, la cual se presentó en el apartado 5.1.3. Finalizado su tratamiento mediante proceso continuo en la planta instalada en las mismas empresas textiles, estos efluentes cumplen normalmente con los parámetros de vertido autorizados para aguas residuales industriales a EDAR. Por tanto, comparado los valores correspondientes a la caracterización de estos efluentes tratados (Tabla 5.11) con los de los efluentes homogeneizados (Tabla 5.9) se puede evaluar la efectividad del tratamiento o tratamientos que se están realizando a los efluentes textiles en estas plantas en la actualidad. Comparando los valores medios correspondientes a cada parámetro, el tratamiento o secuencia de éstos consigue disminuir la carga orgánica de los efluentes en porcentajes superiores al 30% en tensión superficial, 50% en COD y 75% en DQO (porcentajes similares a los indicados en otros estudios (Li and Zhao 1999)). No se aprecia diferencia en los valores de conductividad de ambos tipos de efluentes y la disminución en el porcentaje de nitrógeno total supera ligeramente el 10%. Los valores correspondientes a los porcentajes de disminución en absorbancia son cercanos al 70% en UA_{400nm} y al 40% en UA_{254nm} . Estos valores de absorbancia final entre 0.190 y 0.607 UA no resultan adecuados para su reutilización en nuevos procesos textiles (ver Tabla 5.11 y Tabla 5.12).

Después de los ensayos realizados con los EFTAs (capítulo 6.1.) y EHs (capítulo 6.2.), se decidió aplicar el tratamiento tipo foto-Fenton a los EHTr tanto en simulador como en planta piloto debido a su mayor eficiencia y rendimiento económico. La elección de los EHTr para la realización de estos estudios fue porque éstos muestran una menor variabilidad entre los parámetros de su caracterización, ya han sido tratados mediante procesos físico-químicos y

biológicos. También éstos presentan una menor coloración y carga orgánica que los otros efluentes textiles objeto de estudio.

Con los cuatro primeros efluentes (EHTr 1 al EHTr 4) se realizaron series de ensayos en simulador solar aplicando procesos tipo Fenton y foto-Fenton modificando los factores significativos elegidos del proceso de oxidación y analizando las variables respuesta obtenidas según el diseño factorial utilizado. Con el efluente (EHTr 5) también se realizaron una serie de ensayos en simulador aplicando el diseño experimental Doehlert al proceso foto-Fenton. Los resultados e interpretación de todas estas series experimentales se pueden consultar en el ANEXO C.

Se utilizaron los efluentes EHTr 6, EHTr 7 y EHTr 8 para realizar ensayos tipo foto-Fenton en la planta piloto solar y posteriormente reutilizar las aguas tratadas para la realización de tinturas de laboratorio, comparándolas con las realizadas utilizando agua desionizada.

6.3.1. Resultados del tratamiento de Efluentes textiles Homogeneizados Tratados en depuradora (EHTr) mediante fotocátalisis homogénea: proceso foto-Fenton

Para el tratamiento de los efluentes homogeneizados tratados (EHTr) mediante proceso foto-Fenton se usaron los reactores de vidrio abiertos para los experimentos en el simulador solar y la planta piloto solar (descritos en el capítulo 4.2.), siguiendo los procedimientos descritos en 5.3.3.

Aunque se realizaron series de experimentos en simulador solar con los cinco primeros efluentes (EHTr 1 - EHTr 5) a temperatura de 20°C, en este apartado se mostrará únicamente el resumen con los mejores resultados conseguidos para cada uno de ellos. Finalmente, el tratamiento de los efluentes EHTr 6, EHTr 7 y EHTr 8 se efectuó en la planta piloto utilizando irradiación solar.

En todos los ensayos se utilizaron 25 mg/L de sulfato ferroso (equivalente a 5 mg/L de Fe^{2+}) tanto en simulador solar como en planta piloto.

La Tabla 6.67 resume las concentraciones de H_2O_2 utilizadas para cada uno de los EHTr en simulador solar. En todos los casos se añadieron cantidades inferiores a la estequiométrica y su dosificación fue siempre al inicio del experimento.

Tabla 6.67 Temperatura, proceso, concentración de H_2O_2 estequiométrica, concentración utilizada y duración del tratamiento en los EHTr 1 - 5 (simulador solar)

EHTr	Temperatura (°C)	Proceso	Concentración H_2O_2 (mg/L) estequiométrica	Concentración H_2O_2 (mg/L)	Tiempo (minutos)
1	20	foto-Fenton	300	180	60
2	20	foto-Fenton	270	180	60
3	20	foto-Fenton	260	120	50
4	20	foto-Fenton	890	360	180
5	20	foto-Fenton	760	270	120

Para los ensayos fotocatalíticos realizados en la planta piloto utilizando irradiación solar se utilizaron para el EHTr 6 la concentraciones estequiométrica de H_2O_2 y para los otros dos efluentes (EHTr 7 y EHTr 8) las concentraciones optimizadas según los resultados del diseño experimental Doehlert (la Tabla 6.68 muestra todos estos valores). La duración de los ensayos estuvo condicionada a la presencia de peróxido en la reacción.

Tabla 6.68 Concentración de H_2O_2 estequiométrica, cantidad usada y duración del tratamiento en los EHTr 6, 7 y 8 (planta piloto solar)

EHTr	Concentración H_2O_2 (mg/L) estequiométrica	Concentración H_2O_2 (mg/L)	Tiempo (minutos)	Tiempo t_{30W} (min.)
6	720	720	150	47
7	480	105	270	53
8	400	110	150	54

Las aguas de estos ensayos en planta piloto provenientes de los EHTr 6, EHTr 7 y EHTr 8 se reutilizaron para la realización de tinturas de laboratorio con diferentes colorantes comerciales y diversas materias textiles.

Resultados de absorbancia UV-Visible en los EHTr tratados mediante foto-Fenton

Para la determinación de la absorbancia en los EHTr se realizó un barrido espectral (200 - 700 nm), tal como se especificó en el apartado 5.2.1. de la metodología experimental.

Al igual que con los efluentes homogeneizados (EH) se consideró el valor de absorbancia para cada uno de los efluentes su valor máximo registrado en el espectro visible (entre 400 y 700 nm). Estos efluentes normalmente tampoco presentan máximos de absorción en su espectro visible, como se explicó en el capítulo 1.1.2. y en el 5.2.1., pero sí en el espectro UV. Los valores máximos de absorbancia visible en los efluentes se registraron a 400 nm.

Las siguientes Tabla 6.69 y Figura 6.56 resumen los resultados iniciales, finales y los porcentajes de disminución de absorbancia visible alcanzados finalizado el tratamiento de los cinco primeros efluentes (EHTr 1 - EHTr 5) mediante proceso foto-Fenton en **simulador solar** a 20°C.

Tabla 6.69 Disminución de la absorbancia en los EHTr 1 al EHTr 5 (foto-Fenton)

	EHTr 1	EHTr 2	EHTr 3	EHTr 4	EHTr 5
H ₂ O ₂ (mg/L)	180	180	120	360	270
Absorbancia (UA _{400nm}) Inicial	0.190	0.207	0.187	0.484	0.431
Absorbancia (UA _{400nm}) Final	0.006	0.010	0.004	0.024	0.095
Disminución Absorbancia (%)	90.5	89.1	90.0	86.6	78.8

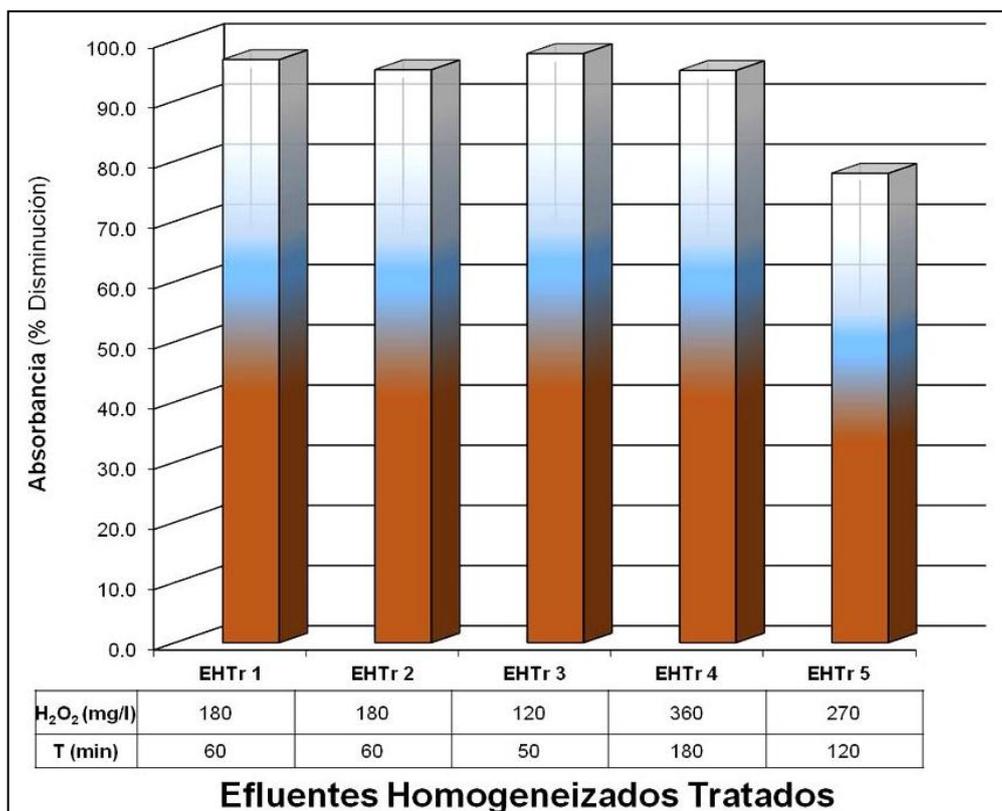


Figura 6.56 Disminución de la absorbancia visible en los EHTr 1- EHTr 5 (foto-Fenton)

Aplicando el proceso foto-Fenton en **planta piloto solar** a los efluentes EHTr 6, EHTr 7 y EHTr 8 se alcanzaron los resultados en absorbancia visible que se resumen en la Tabla 6.70 y la Figura 6.57.

Tabla 6.70 Disminución de la absorbancia en los EHTr 6 al EHTr 8 (planta piloto)

	EHTr 6	EHTr 7	EHTr 8
H ₂ O ₂ (mg/L)	720	105	110
Absorbancia (UA _{400nm}) Inicial	0.607	0.236	0.251
Absorbancia (UA _{400nm}) Final	0.014	0.076	0.058
Disminución Absorbancia (%)	97.7	67.8	76.9

Se utilizó la cantidad estequiométrica de H_2O_2 en el EHTr 6 y para el tratamiento de los otros dos (EHTr 7 y EHTr 8) la concentración de peróxido estimada mediante el diseño Doehlert para alcanzar una absorbancia menor a 0.010 UA.

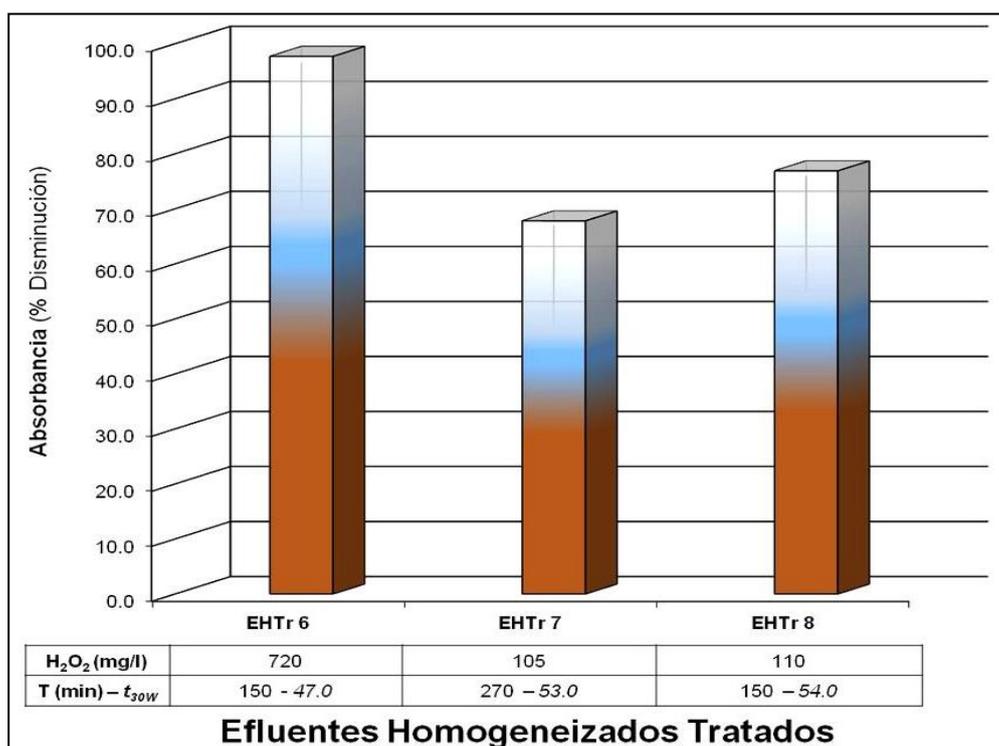


Figura 6.57 Disminución de la absorbancia en los EHTr 6 - EHTr 8 (planta piloto)

El tratamiento de los EHTr 1 al EHTr 5 mediante la aplicación del proceso foto-Fenton logró la decoloración de todos los efluentes. La duración del tratamiento en los tres primeros, con valores de absorbancia cercanos a 0.200 UA, fue la misma (60 minutos). Con los otros dos efluentes, EHTr 4 y EHTr 5, como su absorbancia era mayor del doble que los anteriores y se utilizaron mayores concentraciones de H_2O_2 , los tiempos de tratamiento se incrementaron a 180 y 120 minutos respectivamente. Los resultados de los EHTr 6 - EHTr 8 en planta piloto son similares a los de los EHTr 4 y EHTr 5 ya que tienen una absorbancia inicial elevada; sin embargo, el EHTr 7 y EHTr 8 utilizan para el proceso menor concentración de peróxido. La posible reutilización de estos efluentes en posteriores tinturas (capítulo 6.4.) demostrará si la disminución de absorbancia alcanzada ha sido suficiente.

Al igual que en anteriores ensayos, se registraron los valores de absorbancia UV a 254 nm (**aromaticidad**) iniciales y finales de todos los experimentos realizados con los EHTr. Las Tabla 6.71 y Figura 6.58 siguientes muestran estos resultados iniciales, finales y los porcentajes de disminución de aromaticidad registrados finalizado el tratamiento de los EHTr 1 - EHTr 5 mediante proceso foto-Fenton en **simulador solar** a 20°C.

Tabla 6.71 Disminución de la aromaticidad en los EHTr 1 al EHTr 5 (foto-Fenton)

	EHTr 1	EHTr 2	EHTr 3	EHTr 4	EHTr 5
H ₂ O ₂ (mg/L)	180	180	120	360	270
Aromaticidad (UA _{254nm}) Inicial	1.565	1.508	1.487	2.850	2.895
Aromaticidad (UA _{254nm}) Final	0.148	0.164	0.148	0.383	0.614
Disminución Aromaticidad (%)	90.5	89.1	90.0	86.6	78.8

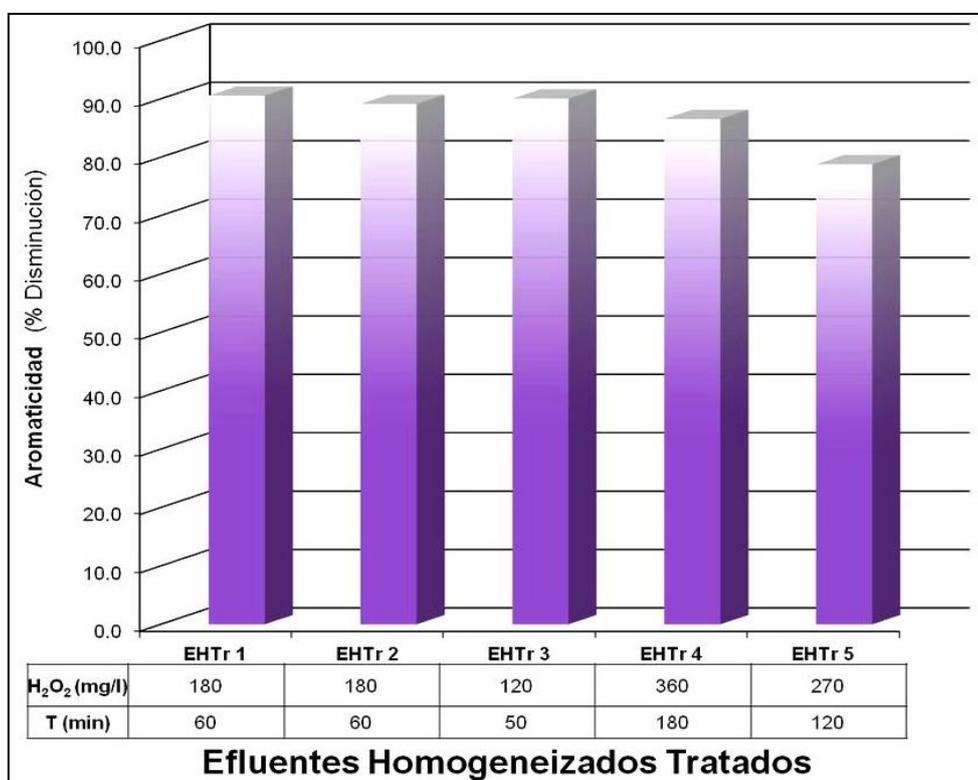


Figura 6.58 Disminución de la aromaticidad en los EHTr 1 - EHTr 5 (foto-Fenton)

En los ensayos en **planta piloto solar** aplicando el proceso foto-Fenton a los efluentes EHTr 6, EHTr 7 y EHTr 8 se añadió la cantidad estequiométrica de peróxido en el primero. Los resultados conseguidos se muestran en la Tabla 6.72 y la Figura 6.59.

Tabla 6.72 Disminución de la aromaticidad en los EHTr 6 al EHTr 8 (planta piloto)

	EHTr 6	EHTr 7	EHTr 8
H ₂ O ₂ (mg/L)	720	105	110
Aromaticidad (UA _{254nm}) Inicial	3.294	2.276	0.251
Aromaticidad (UA _{254nm}) Final	0.295	0.909	0.685
Disminución Aromaticidad (%)	91.0	60.1	70.0

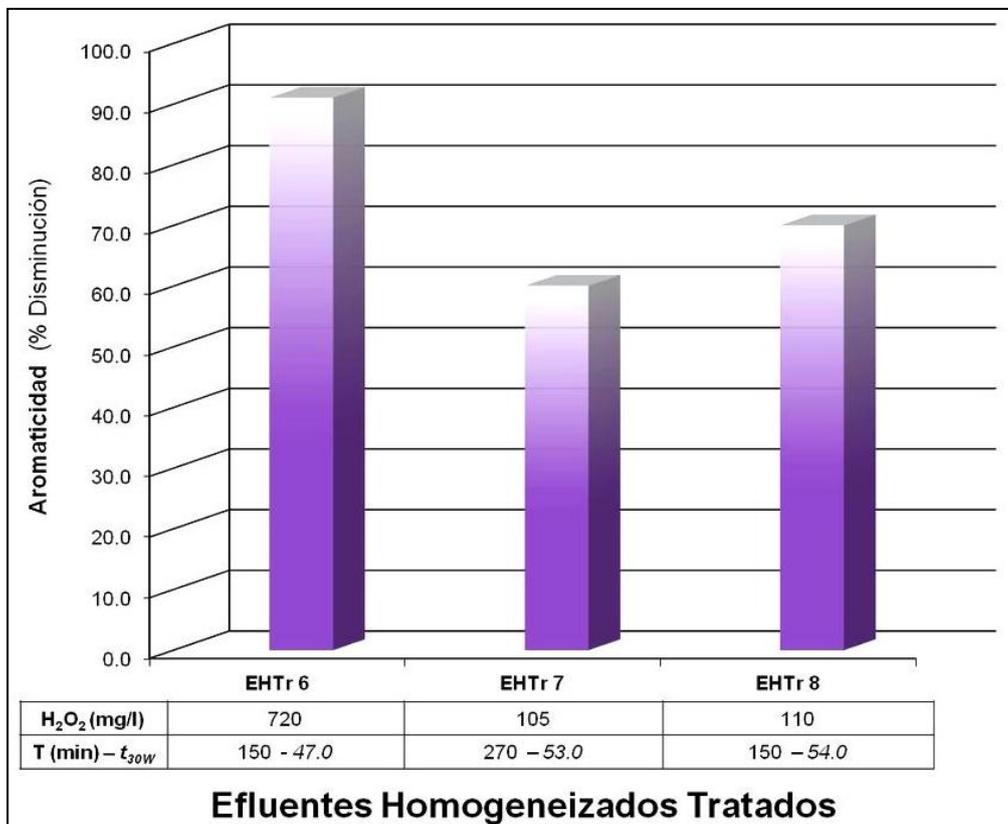


Figura 6.59 Disminución de la aromaticidad en los EHTr 6 - EHTr 8 (planta piloto)

Como señalaban otros estudios (Perkins 2003), la aplicación del proceso foto-Fenton como tratamiento terciario de los efluentes homogeneizados tratados en las empresas resulta efectiva para disminuir la absorbancia UV-visible y la aromaticidad de estos efluentes textiles. Con la utilización de cantidades de H_2O_2 inferiores a la estequiométrica se lograron disminuciones en absorbancia visible superiores al 95% y en aromaticidad al 85% para la mayoría de efluentes.

Finalizado el tratamiento, y al igual que con los EHTA y EH, se modificó el pH para eliminar el hierro (III) y se comprobó la completa descomposición del H_2O_2 para evitar interferencias en posteriores análisis o en su reutilización.

Resultados de conductividad en los EHTr tratados mediante foto-Fenton

En todos los registros de conductividad de los efluentes EHTr, tanto inicial como finalizado su tratamiento mediante proceso foto-Fenton, se utilizó el conductímetro descrito en el apartado 4.2.11.

Los valores iniciales, finales y el porcentaje de incremento en conductividad para los ensayos realizados con los EHTr 1 - EHTr 5 mediante proceso foto-Fenton en **simulador solar** a 20 °C se resumen en la Tabla 6.73 y Figura 6.60.

Tabla 6.73 Incremento de la conductividad en los EHTr 1 al EHTr 5 (foto-Fenton)

	EHTr 1	EHTr 2	EHTr 3	EHTr 4	EHTr 5
H_2O_2 (mg/L)	180	180	120	360	270
Conductividad Inicial ($\mu S/cm$)	3704	3510	3280	3630	3660
Conductividad Final ($\mu S/cm$)	6580	4390	3990	5040	5240
Incremento Conductividad (%)	77.1	25.1	21.6	38.8	43.2

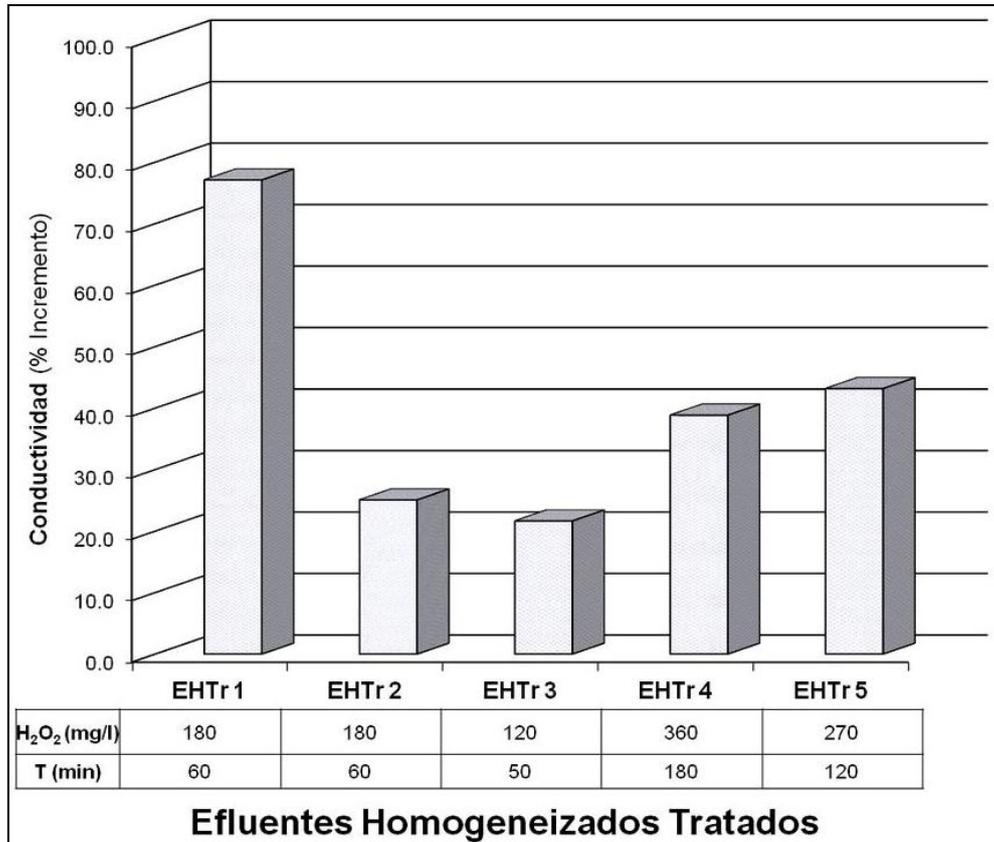


Figura 6.60 Incremento de la conductividad en los EHTr 1 - EHTr 5 (foto-Fenton)

Realizando el tratamiento en **planta piloto solar** a los efluentes EHTr 6, EHTr 7 y EHTr 8 aplicando el proceso foto-Fenton se consiguieron los resultados resumidos en la Tabla 6.74 y la Figura 6.61.

Tabla 6.74 Incremento de la conductividad en los EHTr 6 al EHTr 8 (planta piloto)

	EHTr 6	EHTr 7	EHTr 8
H ₂ O ₂ (mg/L)	720	105	110
Conductividad Inicial (μS/cm)	3722	3640	2786
Conductividad Final (μS/cm)	4988	4910	4160
Incremento Conductividad (%)	34.0	34.9	49.3

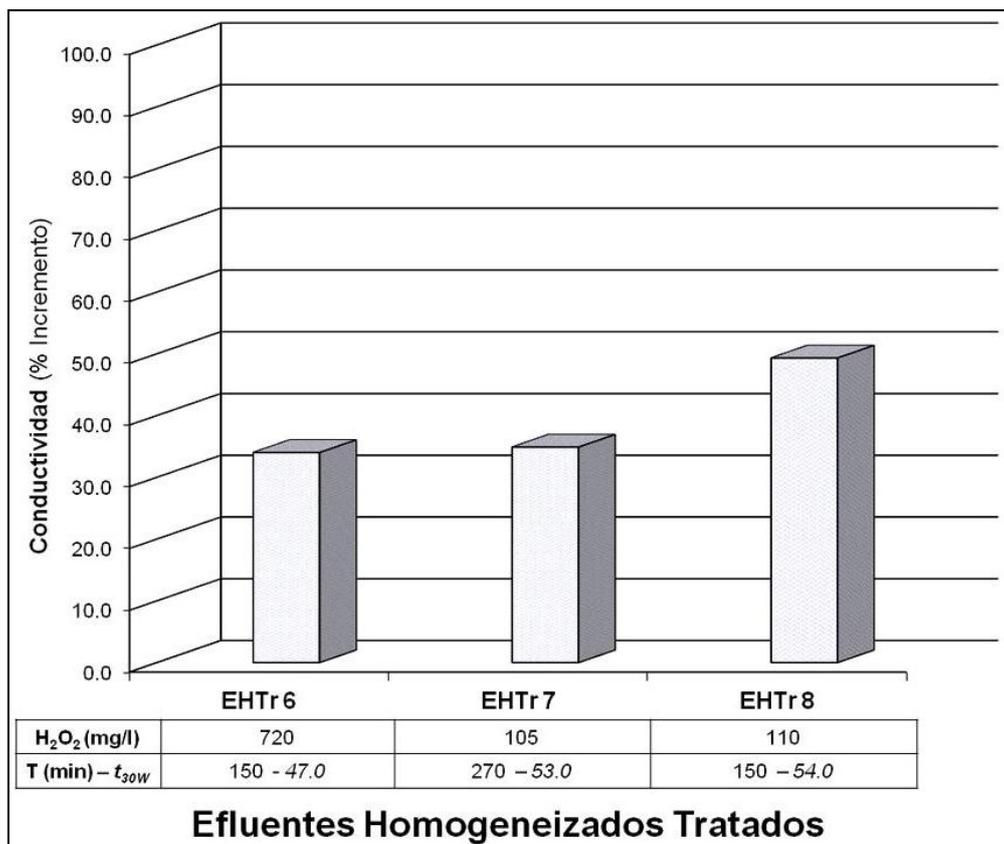


Figura 6.61 Incremento de la conductividad en los EHTr 6 - EHTr 8 (planta piloto)

La aplicación del tratamiento foto-Fenton a los EHTr incrementó su conductividad, que podría ser debido a la oxidación parcial de los colorantes y compuestos presentes en los efluentes (Moreira, Garcia-Segura et al. 2013). Utilizando concentraciones similares de peróxido en los tres primeros EHTr, los porcentajes de incremento oscilaron entre un 21 y un 77%. En los otros dos efluentes (EHTr 4 y EHTr 5) el incremento se situó sobre el 40%, al igual que en los ensayos realizados en planta piloto. Por tanto, dependerá de la composición del efluente a tratar el que se incremente su conductividad en un porcentaje específico.

Resultados de tensión superficial en los EHTr tratados mediante foto-Fenton

Se utilizó el tensiómetro digital descrito en el apartado 4.2.4. para registrar la tensión superficial en los efluentes EHTr siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 5.2.4.

Los efluentes EHTr presentaron valores medios alrededor de 52.2 mN/m, superiores a los registrados en los EFTA (42.7 mN/m) y también en los EH (38.5 mN/m).

La Tabla 6.75 y la Figura 6.62 muestran los valores iniciales de tensión superficial, finales y el porcentaje de incremento en la tensión superficial de los ensayos realizados con los EHTr 1 - EHTr 5 mediante proceso foto- Fenton en **simulador solar** a 20 °C.

Tabla 6.75 Incremento de la tensión superficial en los EHTr 1 al EHTr 5 (foto-Fenton)

	EHTr 1	EHTr 2	EHTr 3	EHTr 4	EHTr 5
H ₂ O ₂ (mg/L)	180	180	120	360	270
Tensión Superficial Inicial (mN/m)	56.1	51.7	49.4	48.3	47.1
Tensión Superficial Final (mN/m)	65.1	60.3	65.6	67.0	63.0
Incremento Tensión superficial (%)	16.0	16.6	32.8	38.7	33.8

El tratamiento de los EHTr mediante proceso foto-Fenton incrementó moderadamente la tensión superficial de los efluentes EHTr 1 y EHTr 2, mientras que se duplicaron los porcentajes en los otros tres efluentes, alcanzando valores alrededor de 65 mN/m.

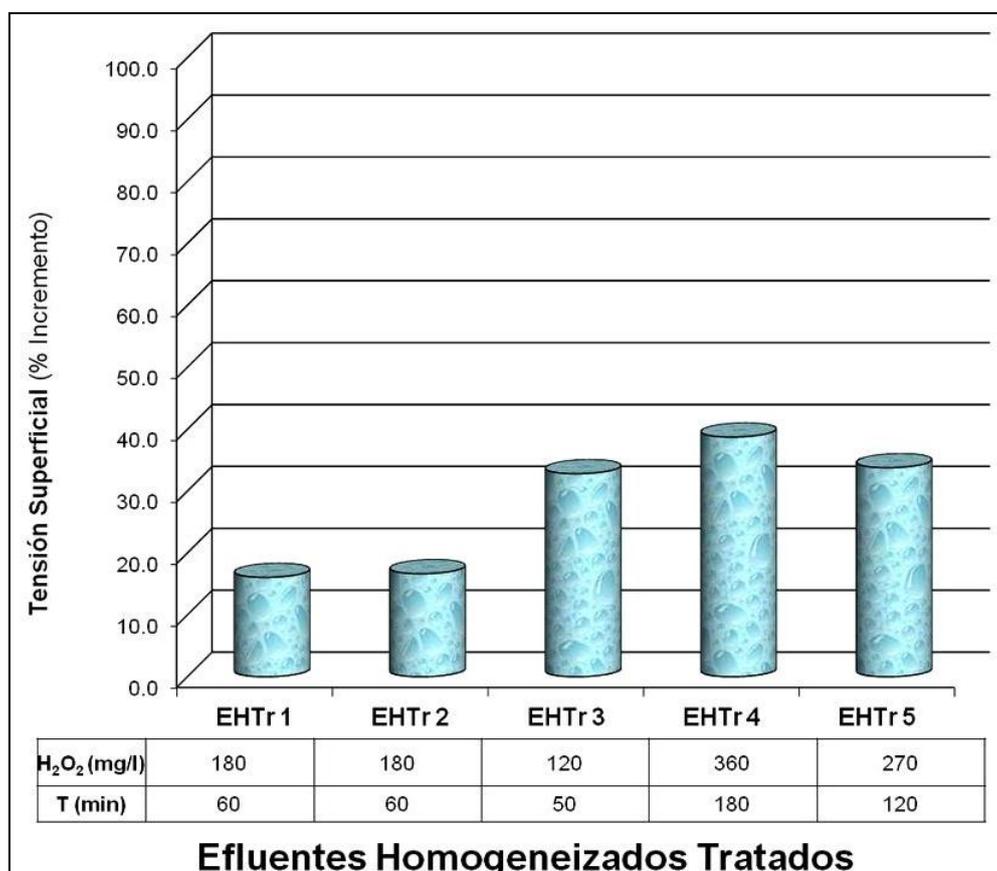


Figura 6.62 Incremento de la tensión superficial EHTr 1 - EHTr 5 (foto-Fenton)

Cuando se aplicó el tratamiento foto-Fenton en **planta piloto solar** a los efluentes EHTr 6 - EHTr 8 se alcanzaron los resultados mostrados en la Tabla 6.76 y la Figura 6.63.

Tabla 6.76 Incremento de la conductividad en los EHTr 6 al EHTr 8 (planta piloto)

	EHTr 6	EHTr 7	EHTr 8
H ₂ O ₂ (mg/L)	720	105	110
Tensión Superficial Inicial (mN/m)	53.6	55.9	52.8
Tensión Superficial Final (mN/m)	71.8	66.9	63.4
Incremento Tensión superficial (%)	34.0	19.7	20.1

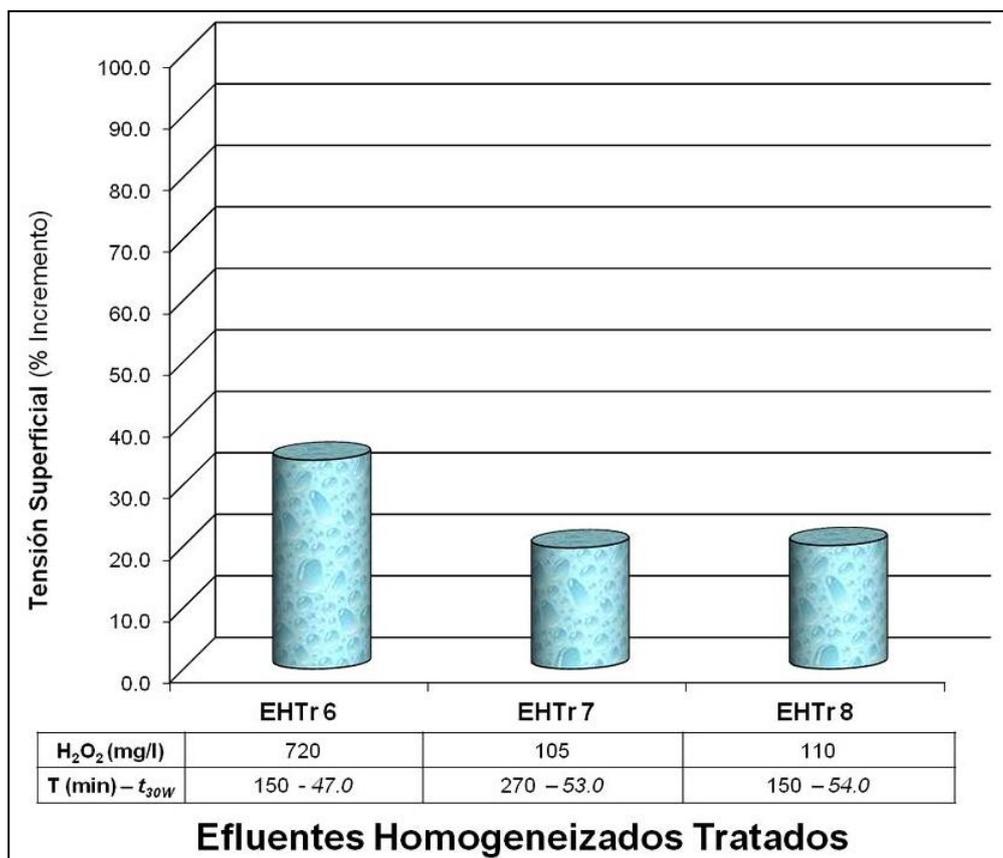


Figura 6.63 Incremento de la tensión superficial en los EHTr 6 - EHTr 8 (planta piloto)

El tratamiento de los EHTr en la planta piloto solar incremento considerablemente la tensión superficial de los efluentes y en especial en el EHTr 6. Este efluente es el que presenta una mayor absorbancia inicial y aromaticidad y alcanzó un valor final de 71.8 mN/m, próximo al valor del agua destilada ultrapura.

Resultados de COD en los EHTr tratados mediante foto-Fenton

Utilizando el equipo descrito en el apartado 4.2.5. y siguiendo el procedimiento experimental descrito en el apartado 5.2.5., se comprobó la mineralización alcanzada tras el tratamiento foto-Fenton en los efluentes EHTr. Lograda la decoloración de los EHTr mediante la aplicación del tratamiento foto-Fenton, se

procedió al precipitado de las sales de hierro y el filtrado de las muestras, para analizar los valores de COD de los efluentes. Los análisis de COD iniciales y finales, junto con los porcentajes de mineralización alcanzados usando distintas concentraciones de peróxido en los EHTr 1 al EHTr 5 se resumen en la Tabla 6.77 y la Figura 6.64. Los ensayos se realizaron en **simulador solar** a 20 °C.

Tabla 6.77 Disminución de COD en los EHTr 1 al EHTr 5 (foto-Fenton)

	EHTr 1	EHTr 2	EHTr 3	EHTr 4	EHTr 5
H ₂ O ₂ (mg/L)	180	180	120	360	270
COD Inicial (mgC/L)	66.2	75.6	70.3	298.4	289.0
COD Final (mgC/L)	30.3	36.6	32.3	90.0	118.0
Disminución COD (%)	54.1	51.6	54.1	69.8	59.2

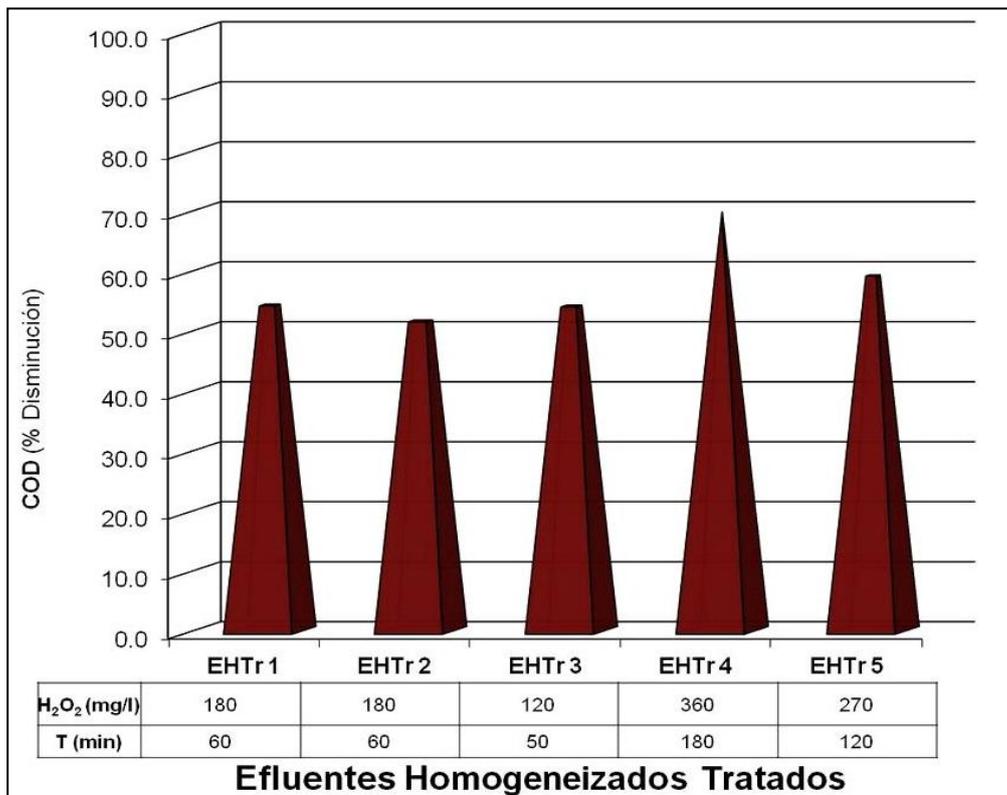


Figura 6.64 Disminución de COD en los EHTr 1 - EHTr 5 (foto-Fenton)

Aplicando el proceso foto-Fenton en **planta piloto solar** a los efluentes EHTr 6, EHTr 7 y EHTr 8 se consiguieron los resultados mostrados en la Tabla 6.78 y la Figura 6.65.

Tabla 6.78 Disminución de COD en los EHTr 6 al EHTr 8 (planta piloto)

	EHTr 6	EHTr 7	EHTr 8
H ₂ O ₂ (mg/L)	720	105	110
COD Inicial (mgC/L)	87.6	78.6	76.0
COD Final (mgC/L)	21.9	41.3	36.3
Disminución COD (%)	75.0	47.5	52.2

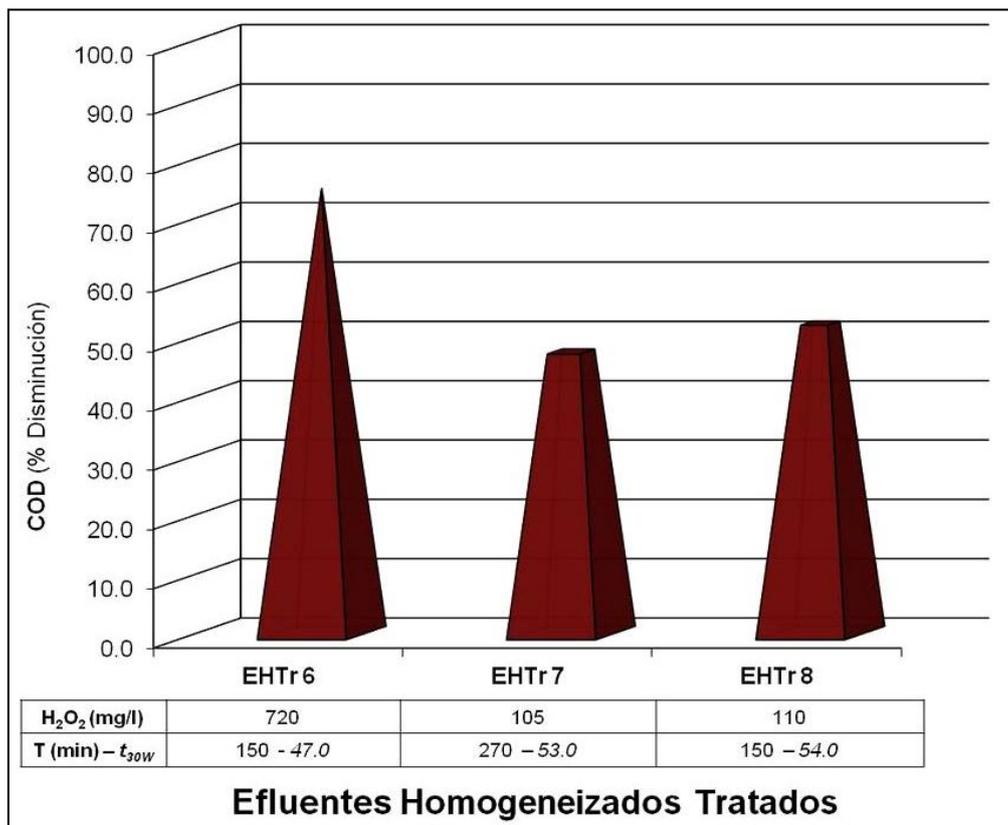


Figura 6.65 Disminución de COD en los EHTr 6 - EHTr 8 (planta piloto)

El tratamiento foto-Fenton ha resultado efectivo para disminuir los valores de COD en los EHTr. Utilizando concentraciones de peróxido inferiores a la cantidad estequiométrica se han conseguido porcentajes de minimización entre el 48 y el 70%. La mayor mineralización se logró en el ensayo del EHTr 6 en la planta piloto solar (75%) usando la concentración estequiométrica de H₂O₂. En los EHTr con valores iniciales de COD inferiores a 100 mgC/L se alcanzaron valores finales entre 22 y 41 mgC/L. La aplicación del tratamiento a los efluentes con valores iniciales cercanos a 300 mgC/L (EHTr 4 y EHTr 5) rebajó éstos a 90 y 118 mgC/L respectivamente. La posible reutilización de los EHTr 6 - EHTr 8 en posteriores tinturas (capítulo 6.4.) demostrará si la disminución de COD alcanzada ha sido suficiente y no es necesaria la completa mineralización.

Utilizando el mismo equipo descrito en el apartado 4.2.5., también se analizaron los valores de **nitrógeno total** (mgNT/L). Estos análisis se realizaron para comprobar la variación de la nitrificación de los EHTr finalizado su tratamiento mediante proceso foto-Fenton. Los valores iniciales, finales y porcentajes de disminución registrados en los ensayos realizados con los EHTr 1 al EHTr 5 en **simulador solar** a 20°C se resumen en la Tabla 6.79 y Figura 6.66 (usando concentraciones de peróxido inferiores a la estequiométrica).

Tabla 6.79 Disminución de Nitrógeno Total en los EHTr 1 al EHTr 5 (foto-Fenton)

	EHTr 1	EHTr 2	EHTr 3	EHTr 4	EHTr 5
H ₂ O ₂ (mg/L)	180	180	120	360	270
Nitrógeno Total Inicial (mgNT/L)	11.5	5.9	6.1	23.6	20.6
Nitrógeno Total Final (mgNT/L)	8.0	4.3	4.6	12.5	12.0
Disminución NT (%)	30.4	26.6	24.6	47.0	41.7

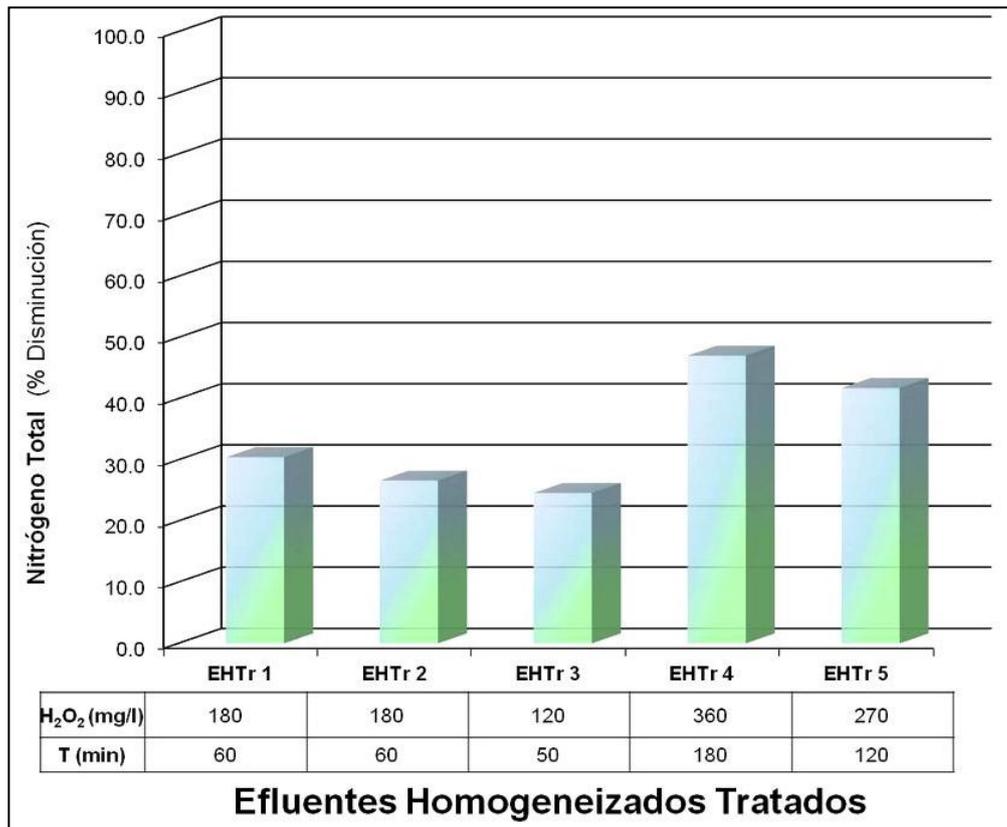


Figura 6.66 Disminución de NT en los EHTr 1 - EHTr 5 (foto-Fenton)

Se aplicó el tratamiento foto-Fenton en **planta piloto solar** al resto de efluentes EHTr 6, EHTr 7 y EHTr 8, usando la cantidad estequiométrica de H₂O₂ en el primero y en los otros dos (EHTr 7 y EHTr 8) la concentración de peróxido calculada mediante el diseño Doehlert. La Tabla 6.80 y la Figura 6.67 muestran los resultados y porcentajes de disminución conseguidos.

Tabla 6.80 Disminución de Nitrógeno Total en los EHTr 6 al EHTr 8 (planta piloto)

	EHTr 6	EHTr 7	EHTr 8
H ₂ O ₂ (mg/L)	720	105	110
Nitrógeno Total Inicial (mgNT/L)	26.8	22.6	20.2
Nitrógeno Total Final (mgNT/L)	12.7	19.8	18.1
Disminución NT (%)	52.6	12.4	10.4

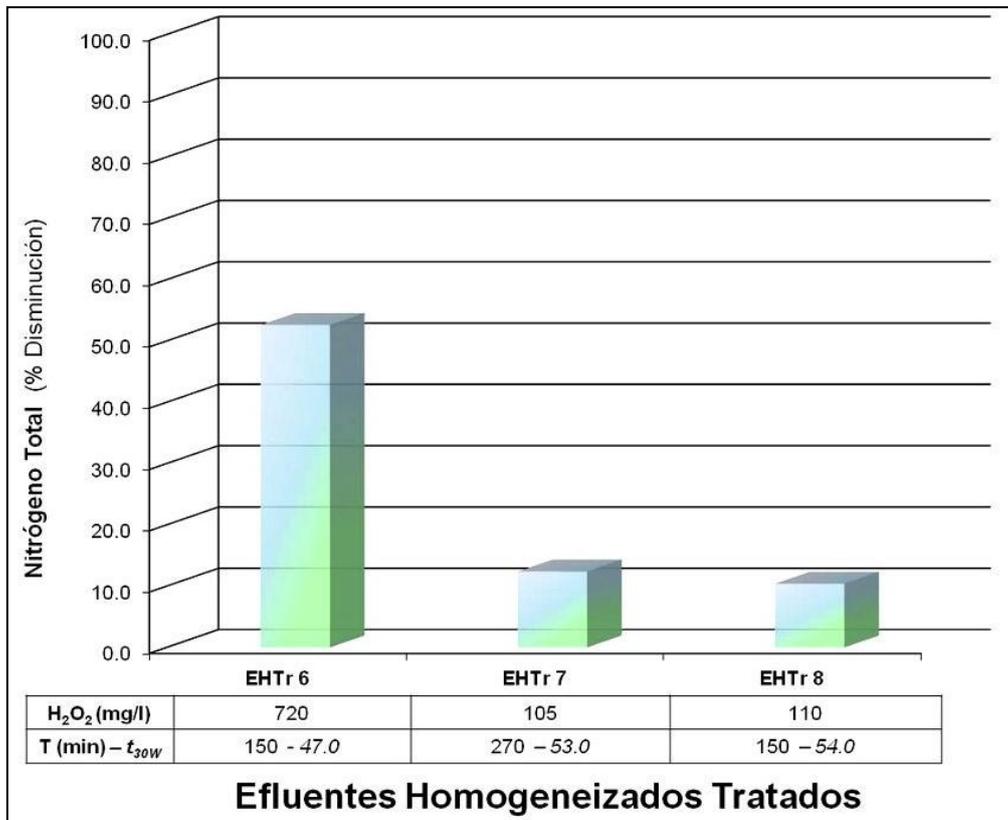


Figura 6.67 Disminución de NT en los EHTr 6 - EHTr 8 (planta piloto)

El tratamiento foto-Fenton ha conseguido disminuir el nitrógeno total en todos los EHTr. Aunque algunos de estos efluentes (EHTr 2 y EHTr 3) presentaron valores en nitrógeno más bajos que los EFTA y EH, el resto registró valores similares (entre 20 y 60 mgNT/L). Se alcanzaron porcentajes de disminución en el simulador solar entre el 25 y 47%, mientras que en la planta piloto solar el mejor resultado se logró con la cantidad estequiométrica de peróxido en el EHTr 6 (52.6%).

La **demanda química de oxígeno (DQO)** de los EHTr se realizó con los kits SPECTROQUANT[®] y los equipos descritos en el apartado 4.2.6. siguiendo el procedimiento experimental del apartado 5.2.6. Los valores iniciales se analizaron después de su recogida y filtrado. Finalizada su decoloración mediante proceso foto-Fenton y tras el filtrado de las muestras, se analizó la

DQO de los EHTr para calcular el porcentaje de mineralización alcanzado. Simultáneamente se comprobó que los EHTr tratados no contenían H₂O₂ porque su presencia puede interferir en los análisis de DQO. Los valores iniciales, finales y los porcentajes de disminución en los EHTr 1 al EHTr 5 aplicando un tratamiento foto-Fenton en **simulador solar** a 20°C se resumen en la Tabla 6.81 y la Figura 6.68.

Tabla 6.81 Disminución de DQO en los EHTr 1 al EHTr 5 (foto-Fenton)

	EHTr 1	EHTr 2	EHTr 3	EHTr 4	EHTr 5
H ₂ O ₂ (mg/L)	180	180	120	360	270
DQO Inicial (mgO ₂ /L)	156.0	138.0	133.0	459.0	392.0
DQO Final (mgO ₂ /L)	45.0	19.0	30.0	61.0	118.0
Disminución DQO (%)	71.2	86.2	77.4	86.7	69.9

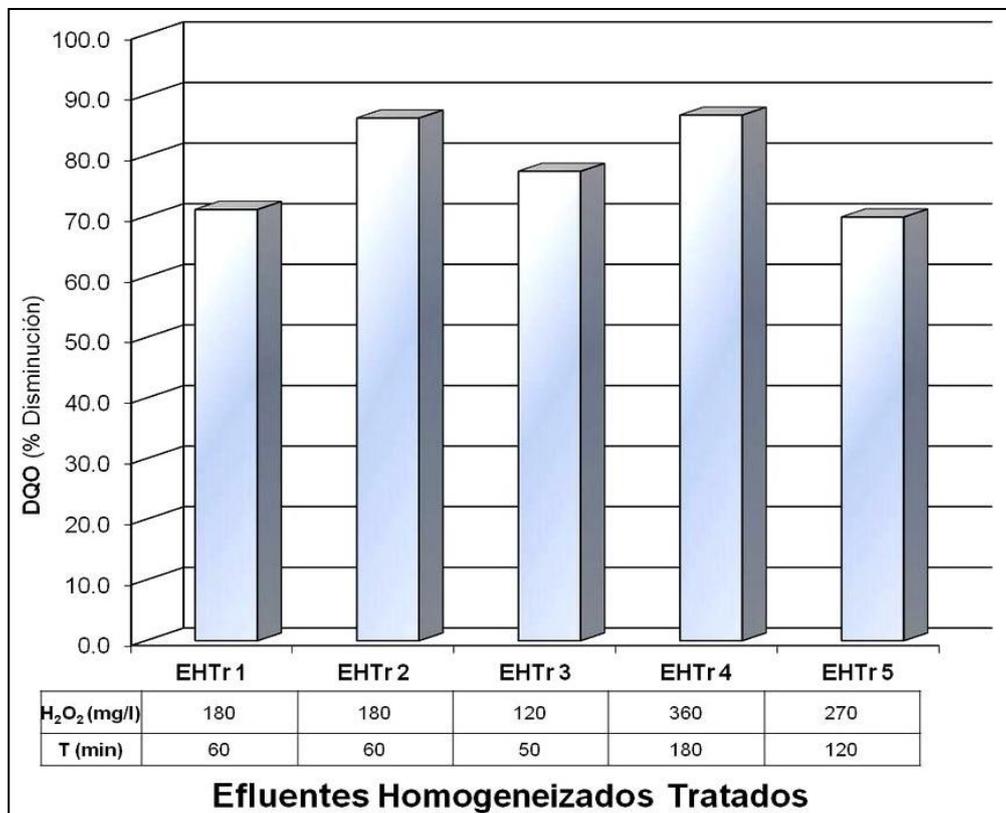


Figura 6.68 Disminución de DQO en los EHTr 1 - EHTr 5 (foto-Fenton)

Para la aplicación del proceso foto-Fenton en **planta piloto solar** a los efluentes EHTr 6, EHTr 7 y EHTr 8 se utilizó la cantidad estequiométrica de H_2O_2 en el EHTr 6. Para el tratamiento de los otros dos (EHTr 7 y EHTr 8) se usó la concentración de peróxido calculada mediante el diseño Doehlert para alcanzar una absorbancia menor a 0.010 UA. La Tabla 6.82 y la Figura 6.69 muestran los resultados conseguidos.

Tabla 6.82 Disminución de DQO en los EHTr 6 al EHTr 8 (planta piloto)

	EHTr 6	EHTr 7	EHTr 8
H_2O_2 (mg/L)	720	105	110
DQO Inicial (mgO_2/L)	374.0	246.0	207.0
DQO Final (mgO_2/L)	15.0	82.0	63.0
Disminución DQO (%)	96.0	66.7	69.6

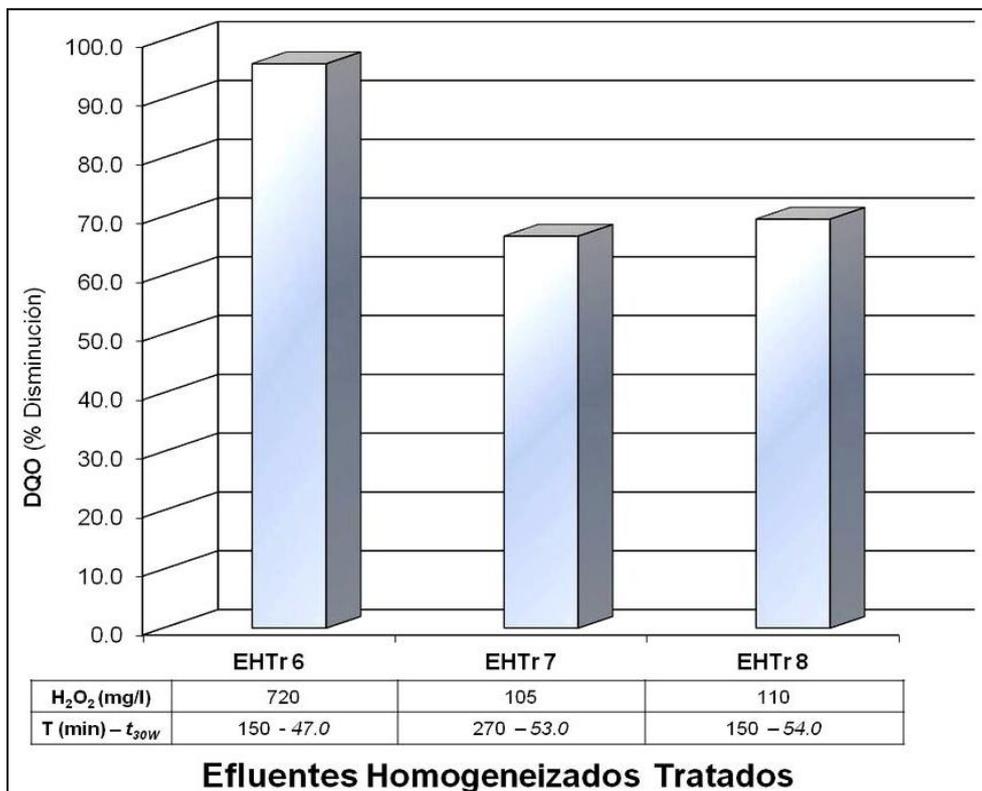


Figura 6.69 Disminución de DQO en los EHTr 6 - EHTr 8 (planta piloto)

La aplicación del tratamiento solar foto-Fenton resultó efectiva para la oxidación y degradación de los EHTr. Como demuestran los valores de DQO finalizado el proceso, en el EHTr 6 se alcanzaron porcentajes cercanos a su completa mineralización (96%).

En los ensayos realizados en simulador solar con los EHTR 1 - 3 utilizando cantidades de peróxido inferiores a la cantidad estequiométrica se consiguieron valores finales entre 19.0 y 45.0 mgO₂/L. En los EHTr 4 y EHTr 5 los valores finales de DQO registrados fueron 61 y 118 mgO₂/L respectivamente (estos dos EHTr duplicaban la DQO de los anteriores). Los porcentajes de disminución en todos los EHTr fueron superiores al 65%.

Sinopsis del tratamiento de EHTr tratados mediante foto-Fenton

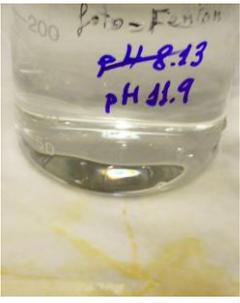
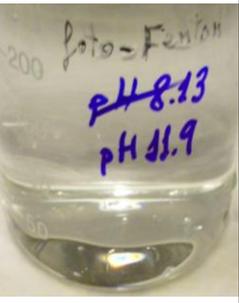
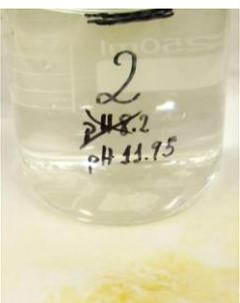
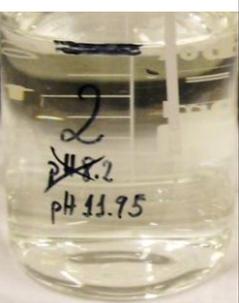
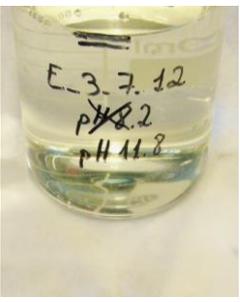
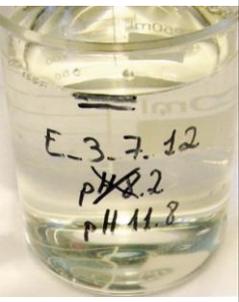
Los efluentes EHTr, al igual que los EH, contienen la mezcla de todos los efluentes que se generan en las empresas de ennoblecimiento, tanto los coloreados como los procedentes del resto de procesos.

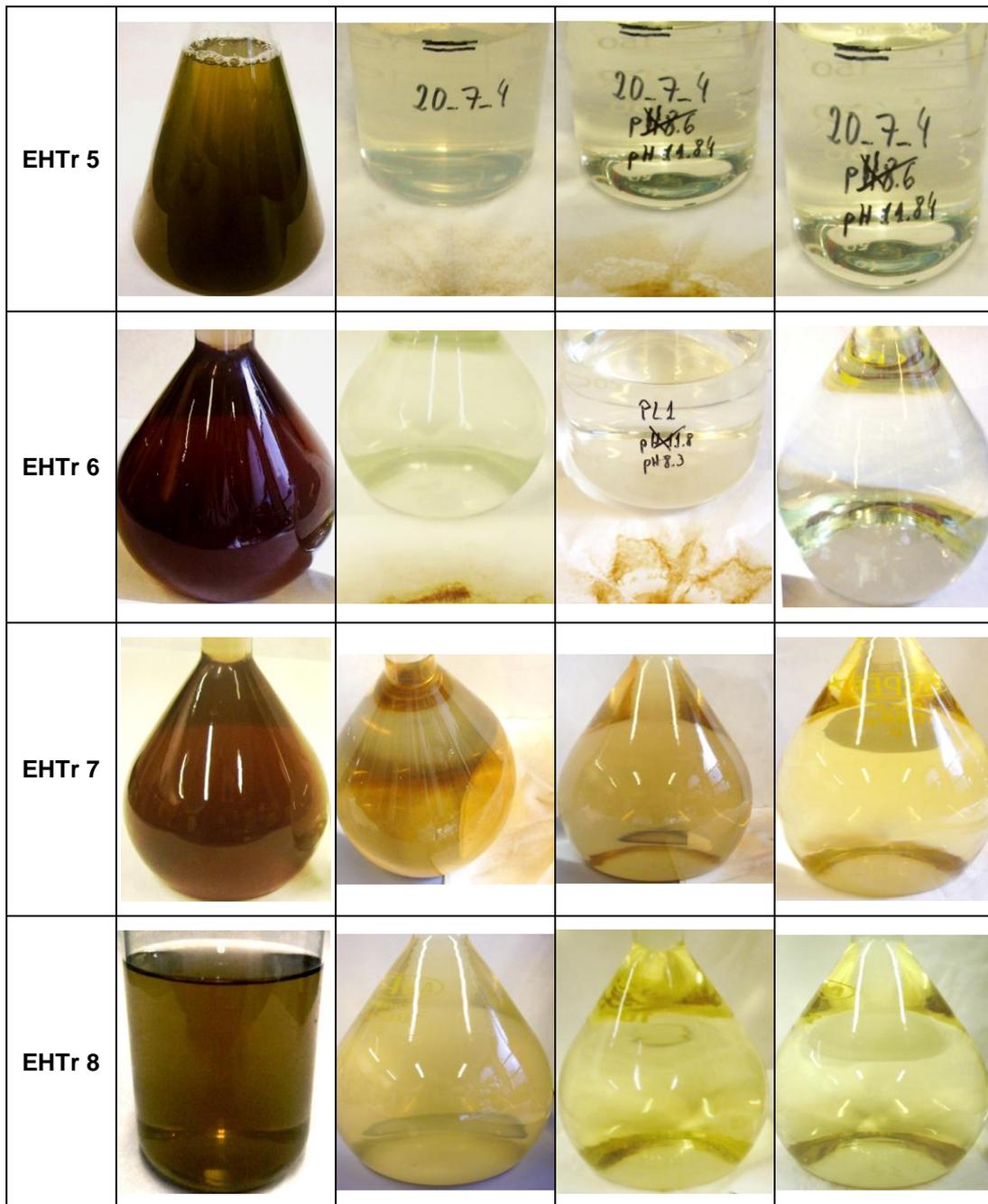
A diferencia de los efluentes homogeneizados EH, a los EHTr se les han aplicado una serie de tratamientos en continuo. Por tanto, estos efluentes registran un pH neutro, una menor carga orgánica y menor variación en su caracterización. Sin embargo, su coloración limita sus posibilidades de reutilización tanto en nuevos procesos textiles como en otros usos industriales o agrícolas.

Los excelentes porcentajes de disminución conseguidos aplicando el proceso foto-Fenton, tanto en absorbancia visible como en aromaticidad, demuestran las posibilidades de aplicación de este tratamiento en planta solar a escala industrial usando bajas concentraciones de H₂O₂.

La Tabla 6.83 muestra las imágenes del tratamiento fotocatalítico homogéneo foto-Fenton para cada uno de los EHTr.

Tabla 6.83 Evolución del tratamiento de los EHTr mediante proceso solar foto-Fenton

	INICIAL	1 ^{er} precipitado / filtrado	2 ^o precipitado / filtrado	FINAL
EHTr 1				
EHTr 2				
EHTr 3				
EHTr 4				



El tratamiento fotocatalítico solar logró la decoloración de los EHTr registrando valores en absorbancia visible entre 0.004 y 0.095 UA. La aplicación del proceso foto-Fenton también consiguió porcentajes de disminución en aromaticidad superiores al 90%.

Al igual que con los EFTA y EH, lograr estos valores finales de absorbancia en los efluentes tratados señaló sus posibilidades de reutilización en nuevas tinturas.

Con la utilización de cantidades de peróxido inferiores a la cantidad estequiométrica se logró la decoloración y parcial mineralización de estos EHTr industriales.

La duración del tratamiento en el simulador solar con los EHTr con absorbancia inicial cercana a 0.200 UA fue de 60 minutos, mientras que los EHTr 4 y EHTr 5 con una absorbancia próxima a 0.450 UA duplicaron la duración del proceso. Cuando se utilizó la planta piloto solar con los EHTr 6 - EHTr 8 el valor t_{30W} fue inferior a 55 minutos.

Una concentración de 25 mg/L de sulfato ferroso (equivalente a 5 mg/L de Fe^{2+}) fue suficiente para la decoloración y mineralización parcial de todos los EHTr. El uso de esta baja concentración de hierro para el tratamiento de los EHTr a escala industrial minimiza los costes y residuos de tratamiento.

Los valores de conductividad inicial de los EHTr se incrementaron en porcentajes entre el 20 y 75% después del tratamiento fotocatalítico.

El proceso solar foto-Fenton consiguió la mineralización parcial de los EHTr, alcanzando porcentajes de disminución en COD superiores al 50% en los ensayos realizados en el simulador solar y al 75% en el ensayo con el EHTr 6 utilizando la planta piloto solar. Los porcentajes de disminución en DQO en los experimentos en el simulador fueron superiores al 70% y se logró un 96% en el ensayo con el EHTr 6 en planta piloto.

La Figura 6.70 resume los resultados alcanzados aplicando el tratamiento foto-Fenton a los efluentes industriales EHTr.

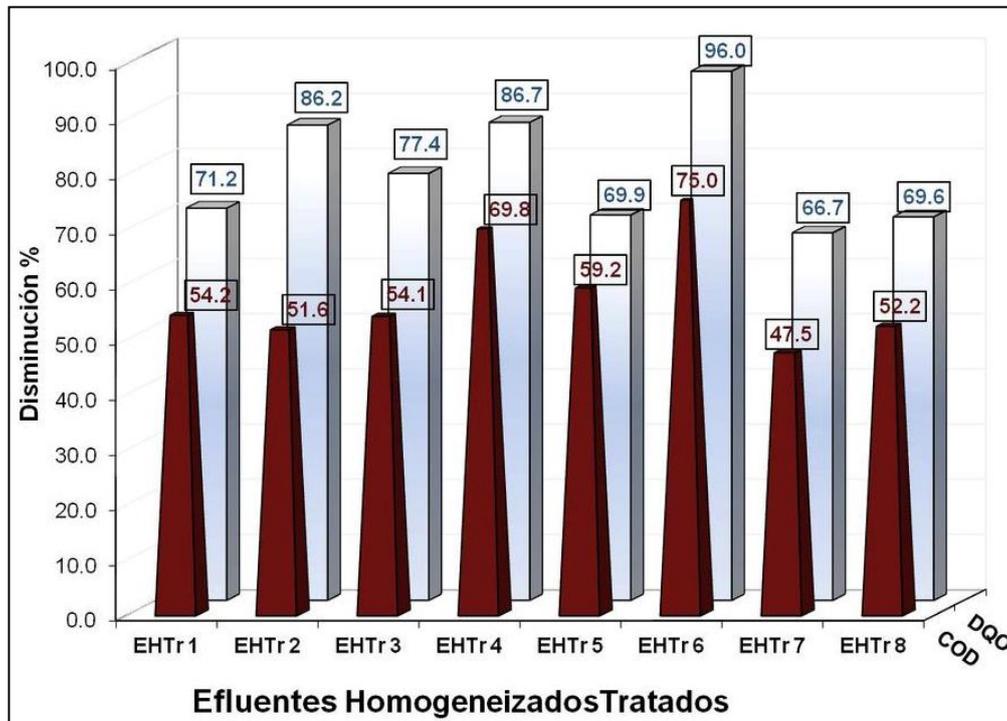


Figura 6.70 Porcentajes de disminución en COD y DQO en los EHTr (foto-Fenton)

La aplicación del proceso foto-Fenton como tratamiento terciario en combinación con los existentes en las empresas de ennoblecimiento, solucionaría el problema de coloración en los EHTr y disminuiría su carga orgánica. De este modo se obtendría un efluente con calidad suficiente para su reutilización en las empresas textiles.

6.3.2. Resultados del tratamiento de Efluentes textiles Homogeneizados Tratados en depuradora (EHTr) mediante catálisis homogénea: proceso Fenton

En vista de los resultados conseguidos con la aplicación del proceso foto-Fenton en el tratamiento de los efluentes homogeneizados tratados (EHTr) se decidió comprobar la efectividad del proceso Fenton en estos efluentes para los casos en los que la eficiencia solar no sea la adecuada. Para la realización de los ensayos se utilizaron los reactores de vidrio abiertos recubiertos completamente con papel de aluminio para evitar cualquier tipo de irradiación sobre la muestra a tratar.

Con los efluentes EHTr 1, EHTr 2, EHTr 3 y EHTr 4 se realizaron ensayos aplicando el proceso Fenton a dos temperaturas (20°C y 60°C). Se utilizaron 25 mg/L de sulfato ferroso (equivalente a 5 mg/L de Fe²⁺) para todos los experimentos.

La Tabla 6.84 resume las concentraciones de H₂O₂ utilizadas para cada uno de los EHTr. En todos los casos se añadieron cantidades inferiores a la estequiométrica y su dosificación fue siempre al inicio del experimento.

Tabla 6.84 Temperatura, proceso, cantidad de H₂O₂ estequiométrica, cantidad usada y duración del tratamiento en los EHTr 1 al 4 (Fenton)

EHTr	Temperatura (°C)	Proceso	Cantidad H ₂ O ₂ (mg/L) estequiométrica	Cantidad H ₂ O ₂ (mg/L)	Tiempo (minutos)
1	20	Fenton	300	180	60
1	60	Fenton	300	180	40
2	20	Fenton	270	180	60
2	60	Fenton	270	180	40
3	20	Fenton	260	120	50
3	60	Fenton	260	120	35
4	20	Fenton	890	360	300
4	60	Fenton	890	360	150

Resultados de absorbancia UV-Visible en los EHTr tratados mediante Fenton

Para la determinación de la absorbancia en los EHTr se realizó un barrido espectral (200 - 700 nm), tal como se especificó en el apartado 5.2.1. de la metodología experimental. Al igual que con los efluentes homogeneizados (EH) se consideró el valor de absorbancia para cada uno de los efluentes su valor máximo registrado en el espectro visible (entre 400 y 700 nm). Estos efluentes normalmente no presentan máximos de absorción en su espectro visible, como se explicó en el capítulo 1.1.2., pero sí en el espectro UV. Los valores máximos de absorbancia visible en los efluentes se registraron a 400 nm.

Las siguientes Tabla 6.85 y Figura 6.71 resumen los resultados iniciales, finales y los porcentajes de disminución de absorbancia visible alcanzados finalizado el tratamiento de los EHTr 1, EHTr 2, EHTr 3 y EHTr 4 mediante proceso Fenton.

Tabla 6.85 Disminución de la absorbancia en los EHTr 1 - EHTr 4 (Fenton)

	EHTr 1 (20°C)	EHTr 2 (20°C)	EHTr 3 (20°C)	EHTr 4 (20°C)	EHTr 1 (60°C)	EHTr 2 (60°C)	EHTr 3 (20°C)	EHTr 4 (60°C)
H ₂ O ₂ (mg/L)	180	180	120	360	180	180	120	360
Absorbancia (UA _{400nm}) Inicial	0.190	0.207	0.187	0.484	0.190	0.207	0.187	0.484
Absorbancia (UA _{400nm}) Final	0.005	0.017	0.008	0.016	0.011	0.008	0.006	0.118
Disminución Absorbancia (%)	97.4	91.8	95.7	96.7	94.2	96.1	96.8	75.6

Mediante la aplicación del proceso Fenton se consiguió la decoloración de los EHTr. Realizando el proceso a temperatura ambiente (20°C), cuando su absorbancia es baja (próxima a 0.200 UA) los tiempos de tratamiento hasta el consumo total del peróxido se sitúan alrededor de 60 minutos. Sin embargo, cuando su absorbancia aumenta, también se incrementa considerablemente el tiempo de proceso.

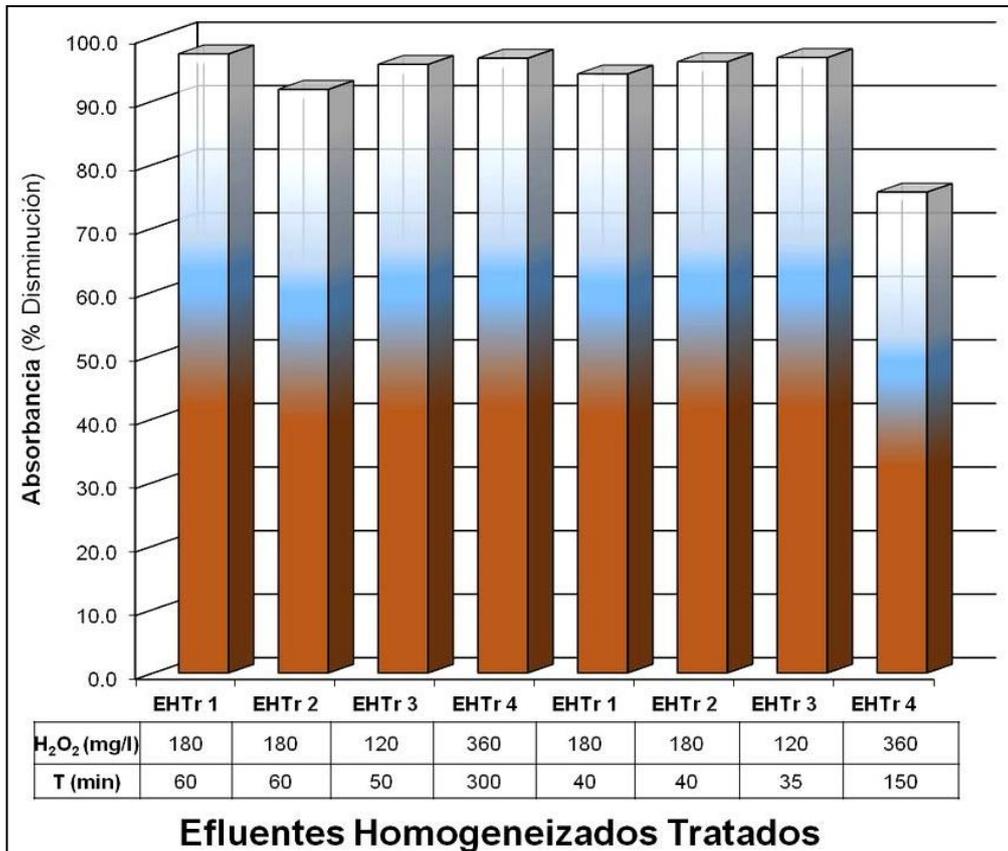


Figura 6.71 Disminución de la aromaticidad en los EHTr 1, EHTr 2 y EHTr 3

La realización del tratamiento a una temperatura de 60°C disminuye el tiempo del proceso, especialmente cuanto mayor es su absorbancia inicial, pero no mejoran los porcentajes de decoloración en todos los ensayos.

Como han indicado otros estudios, el incremento de temperatura del proceso Fenton aumenta su velocidad de reacción durante los primeros 50 minutos (Blanco, Torrades et al. 2012), pero la ratio de descomposición del H₂O₂ se duplica cada vez que la temperatura de proceso aumenta en 10°C (Manenti, Soares et al. 2015) (Soares, Batalha et al. 2015).

Al igual que en anteriores ensayos, se registraron los valores de absorbancia UV a 254 nm (**aromaticidad**) iniciales y finales de todos los experimentos. Las Tabla 6.86 y Figura 6.72 siguientes muestran estos resultados iniciales, finales y los

porcentajes de disminución de aromaticidad registrados finalizado el tratamiento de los EHTr 1, EHTr 2, EHTr 3 y EHTr 4 mediante proceso Fenton.

Tabla 6.86 Disminución de la aromaticidad en los EHTr 1 - EHTr 4 (Fenton)

	EHTr 1 (20°C)	EHTr 2 (20°C)	EHTr 3 (20°C)	EHTr 4 (20°C)	EHTr 1 (60°C)	EHTr 2 (60°C)	EHTr 3 (20°C)	EHTr 4 (60°C)
H ₂ O ₂ (mg/L)	180	180	120	360	180	180	120	360
Absorbancia (UA _{400nm}) Inicial	1.565	1.508	1.487	2.850	1.565	1.508	1.487	2.850
Absorbancia (UA _{400nm}) Final	0.172	0.246	0.224	0.532	0.155	0.163	0.165	1.031
Disminución Absorbancia (%)	89.0	83.7	84.9	81.3	90.1	89.2	88.9	63.8

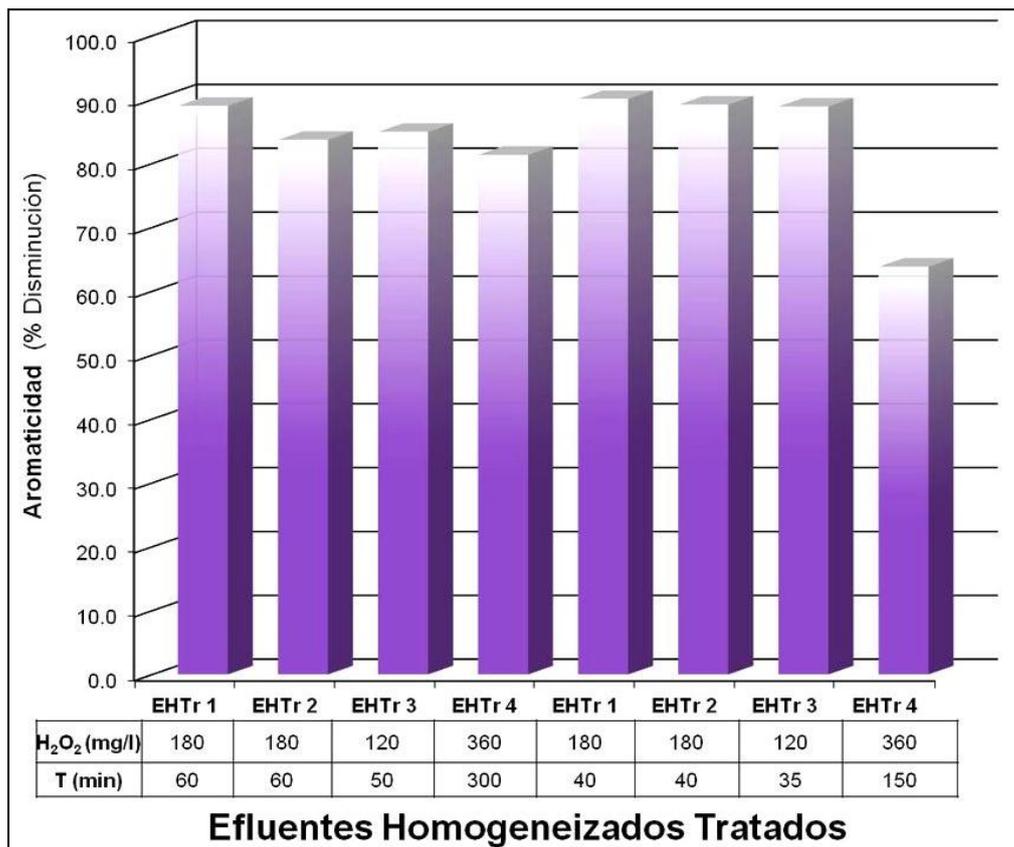


Figura 6.72 Disminución de la aromaticidad en los EHTr 1 - EHTr 4 (Fenton)

Los porcentajes de disminución en aromaticidad conseguidos aplicando el proceso Fenton a temperatura de 20°C y 60°C han sido similares en los tres primeros efluentes. El menor porcentaje de disminución alcanzado en el ensayo a 60°C con el EHTr 4 (64%) frente al porcentaje a 20°C (81%) evidencia la rápida descomposición del peróxido en el ensayo realizado a 60°C. Aun usando el doble de concentración de peróxido que en los otros tres EHTr, ésta se agotó en la mitad de tiempo.

Cuando los efluentes presentan valores de absorbancia bajos, la duración del tratamiento es como máximo de 60 minutos. Sin embargo, cuando los EHTr presentaron valores de absorbancia cercanos a 0.500 UA y de DQO próximos a 500 mgO₂/L se utilizaron mayores concentraciones de peróxido para su tratamiento y el tiempo de tratamiento se incrementó considerablemente. La aplicación del tratamiento Fenton a temperatura constante de 60°C acorta la duración del proceso. Cuando se usa una baja concentración de peróxido los porcentajes de disminución en absorbancia UV-visible y aromaticidad son similares. Sin embargo, cuando se utilizan mayores concentraciones de peróxido los resultados son peores que cuando se realiza el proceso a 20°C porque el H₂O₂ se consume más rápidamente.

Al igual que con los ensayos fotocatalíticos se utilizaron 25 mg/L de sulfato ferroso (equivalente a 5 mg/L de Fe²⁺) para el tratamiento de los efluentes EHTr, comprobando que finalizado el tratamiento los valores se situaron sobre 2.0 mg/L. Como en anteriores ensayos, finalizado el tratamiento se modificó el pH para eliminar el hierro (III) y se comprobó la completa descomposición del H₂O₂ para evitar interferencias en posteriores análisis o en su reutilización.

Resultados de conductividad en los EHTr tratados mediante Fenton

En todos los registros de conductividad de los efluentes EHTr, tanto inicial como finalizado su tratamiento mediante proceso Fenton, se utilizó el conductímetro descrito en el apartado 4.2.11. Los valores iniciales, finales y el

porcentaje de incremento para los ensayos realizados con los EHTr 1, EHTr 2, EHTr 3 y EHTr 4 mediante proceso Fenton a las temperaturas 20 °C y 60°C se resumen en la Tabla 6.87 y Figura 6.73.

Tabla 6.87 Incremento de la conductividad en los EHTr 1 - EHTr 4 (Fenton)

	EHTr 1 (20°C)	EHTr 2 (20°C)	EHTr 3 (20°C)	EHTr 4 (20°C)	EHTr 1 (60°C)	EHTr 2 (60°C)	EHTr 3 (20°C)	EHTr 4 (60°C)
H ₂ O ₂ (mg/L)	180	180	120	360	180	180	120	360
Conductividad Inicial (μS/cm)	3704	3510	3280	3630	3704	3510	3280	3630
Conductividad Final (μS/cm)	6560	4100	3660	5100	7220	4290	4120	7000
Incremento Conductividad (%)	77.1	16.8	11.6	40.5	94.9	22.2	25.6	92.8

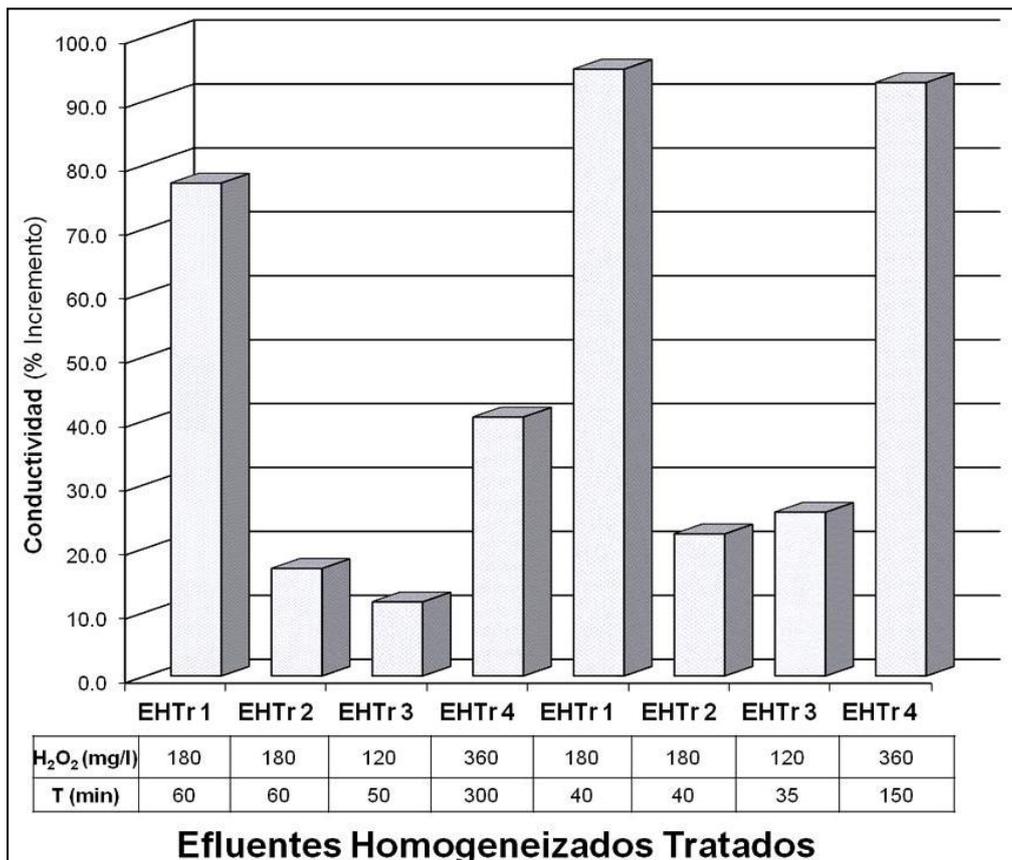


Figura 6.73 Incremento de la conductividad en los EHTr 1 – EHTr 4 (Fenton)

La aplicación del tratamiento Fenton a los EHTr incrementó su conductividad en todos los casos. Esto demuestra su oxidación y parcial mineralización de los compuestos presentes en los efluentes. Utilizando concentraciones similares de peróxido en los tres primeros EHTr, los porcentajes de incremento fueron menores del 20% en los EHTr 2 y EHTr 3, pero en el EHTr se registró un porcentaje del 77%, mientras que en el EHTr 4 se situó en el 40%.

Los ensayos a temperatura incrementaron aún más los valores de los experimentos a 20°C. Estos resultados demuestran que dependerá de los compuestos presentes en el efluente a tratar el porcentaje de incremento de la conductividad del EHTr.

Resultados de tensión superficial en los EHTr tratados mediante Fenton

Se utilizó el tensiómetro digital descrito en el apartado 4.2.4. para registrar la tensión superficial en los efluentes EHTr siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 5.2.4. La Tabla 6.88 y la Figura 6.74 muestran los valores iniciales de tensión superficial, finales y el porcentaje de incremento en la tensión superficial de los ensayos realizados con los EHTr 1 - EHTr 4 mediante proceso Fenton a las temperaturas de 20 y 60°C.

Tabla 6.88 Incremento de la tensión superficial en los EHTr 1 - EHTr 4 (Fenton)

	EHTr 1 (20°C)	EHTr 2 (20°C)	EHTr 3 (20°C)	EHTr 4 (20°C)	EHTr 1 (60°C)	EHTr 2 (60°C)	EHTr 3 (20°C)	EHTr 4 (60°C)
H ₂ O ₂ (mg/L)	180	180	120	360	180	180	120	360
Tensión Superficial Inicial (mN/m)	56.10	51.70	49.40	48.30	56.10	51.70	49.40	48.30
Tensión Superficial Final (mN/m)	61.00	56.80	59.70	66.70	60.90	56.90	60.90	57.50
Incremento Tensión superficial (%)	8.7	9.9	20.9	38.1	8.6	10.1	23.3	19.0

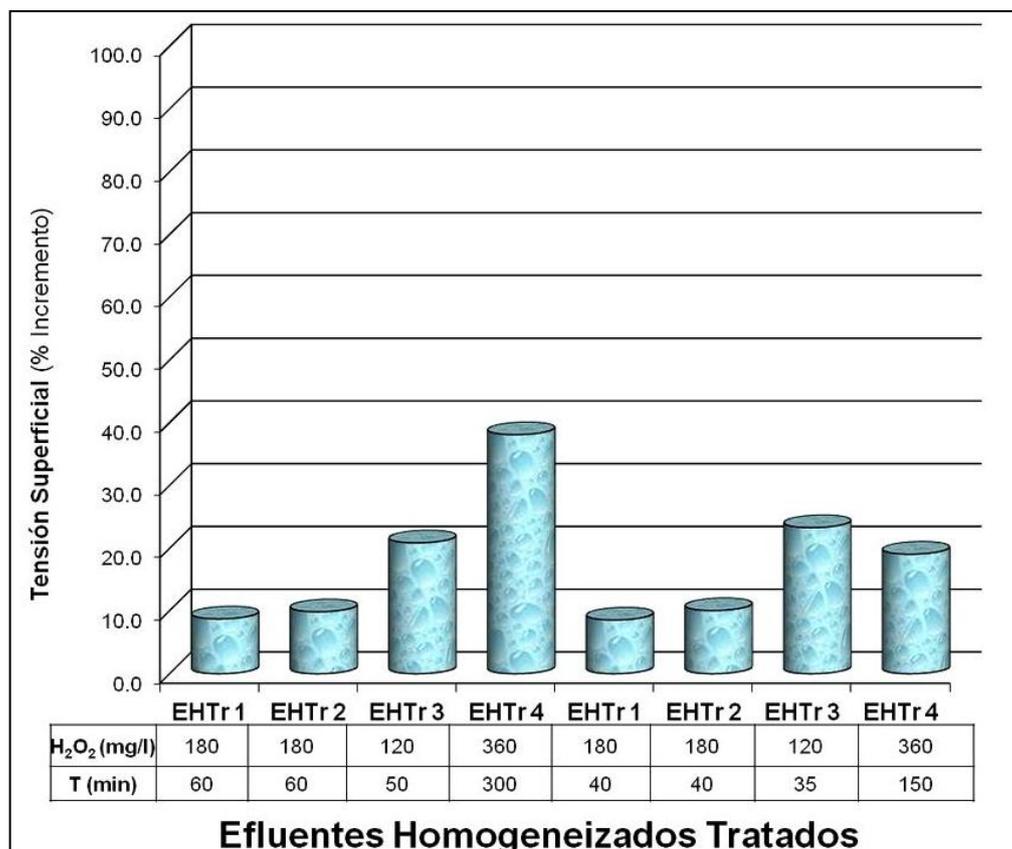


Figura 6.74 Incremento de la tensión superficial en los EHTr 1 – EHTr 4 (Fenton)

La aplicación del tratamiento Fenton en los EHTr incrementó moderadamente su tensión superficial y no se observaron diferencias en la realización del proceso a diferente temperatura.

Resultados de COD en los EHTr tratados mediante Fenton

Para comprobar la mineralización alcanzada tras el tratamiento Fenton a distintas temperaturas en los efluentes EHTr se utilizó el equipo descrito en el apartado 4.2.5. siguiendo el procedimiento experimental descrito en el apartado 5.2.5. Lograda la decoloración de los EHTr mediante la aplicación del tratamiento Fenton, se procedió al precipitado de las sales de hierro y el filtrado de los efluentes para analizar sus valores de COD. Los registros de COD iniciales y finales, más los porcentajes de mineralización alcanzados en los

ensayos a distinta temperatura utilizando distintas concentraciones de peróxido en los EHTr 1 - EHTr 4 se presentan en la Tabla 6.89 y la Figura 6.75.

Tabla 6.89 Disminución de COD en los EHTr 1 al EHTr 4 (Fenton)

	EHTr 1 (20°C)	EHTr 2 (20°C)	EHTr 3 (20°C)	EHTr 4 (20°C)	EHTr 1 (60°C)	EHTr 2 (60°C)	EHTr 3 (20°C)	EHTr 4 (60°C)
H ₂ O ₂ (mg/L)	180	180	120	360	180	180	120	360
COD Inicial (mgC/L)	66.2	75.6	70.3	298.4	66.2	75.6	70.3	298.4
COD Final (mgC/L)	37.3	33.4	31.0	132.6	15.5	33.6	35.4	110.0
Disminución COD (%)	43.7	55.8	55.9	55.6	76.6	55.6	49.6	63.1

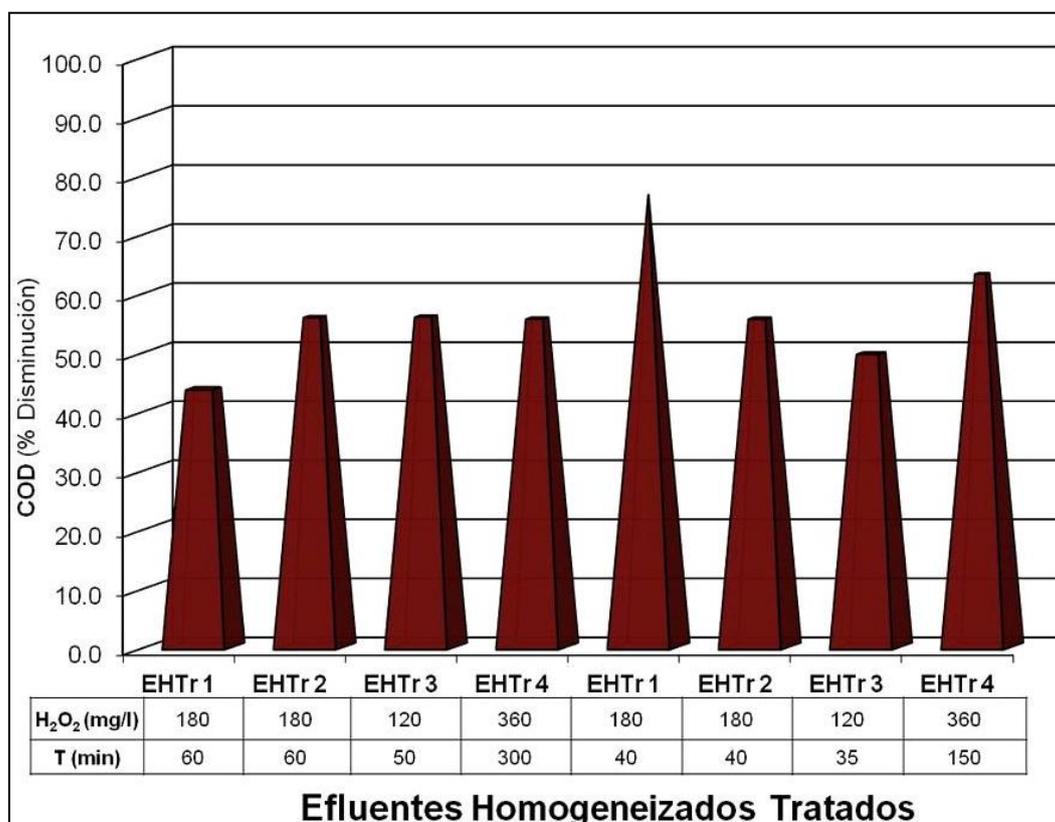


Figura 6.75 Disminución de COD en los EHTr 1 – EHTr 4 (Fenton)

El proceso Fenton resultó efectivo para disminuir los valores de COD en los EHTr usando concentraciones de peróxido inferiores a la cantidad estequiométrica. Se han alcanzado porcentajes de minimización entre el 44 y el 76%.

La realización de los ensayos a temperatura de 60°C mejoró los resultados únicamente en el EHTr 1. En los EHTr con valores iniciales de COD cercanos a 70 mgC/L se consiguieron valores finales entre 16 y 37 mgC/L. Con la aplicación del tratamiento al EHTr 4 con valor inicial cercano a 300 mgC/L se consiguieron los valores finales de 132 mgC/L a 20°C y 110 mgC/L a 60°C.

Se analizaron los valores de **nitrógeno total** (mgNT/L) usando el equipo descrito en el apartado 4.2.5. para comprobar la variación en la nitrificación de los EHTr acabado su tratamiento catalítico tipo Fenton.

Los valores iniciales, finales y porcentajes de disminución registrados en los ensayos realizados con los EHTr 1 al EHTr 4 a temperatura 20 y 60°C se resumen en la Tabla 6.90 y Figura 6.76 (usando concentraciones de peróxido inferiores a la estequiométrica).

Tabla 6.90 Disminución de NT en los EHTr 1 al EHTr 4 (Fenton)

	EHTr 1 (20°C)	EHTr 2 (20°C)	EHTr 3 (20°C)	EHTr 4 (20°C)	EHTr 1 (60°C)	EHTr 2 (60°C)	EHTr 3 (20°C)	EHTr 4 (60°C)
H ₂ O ₂ (mg/L)	180	180	120	360	180	180	120	360
Nitrógeno Total Inicial (mgNT/L)	11.5	5.9	6.1	23.6	11.5	5.9	6.1	23.6
Nitrógeno Total Final (mgNT/L)	7.9	5.0	4.9	12.9	6.6	5.3	5.6	20.8
Disminución NT (%)	31.0	14.7	19.7	45.3	42.3	9.6	8.2	11.9

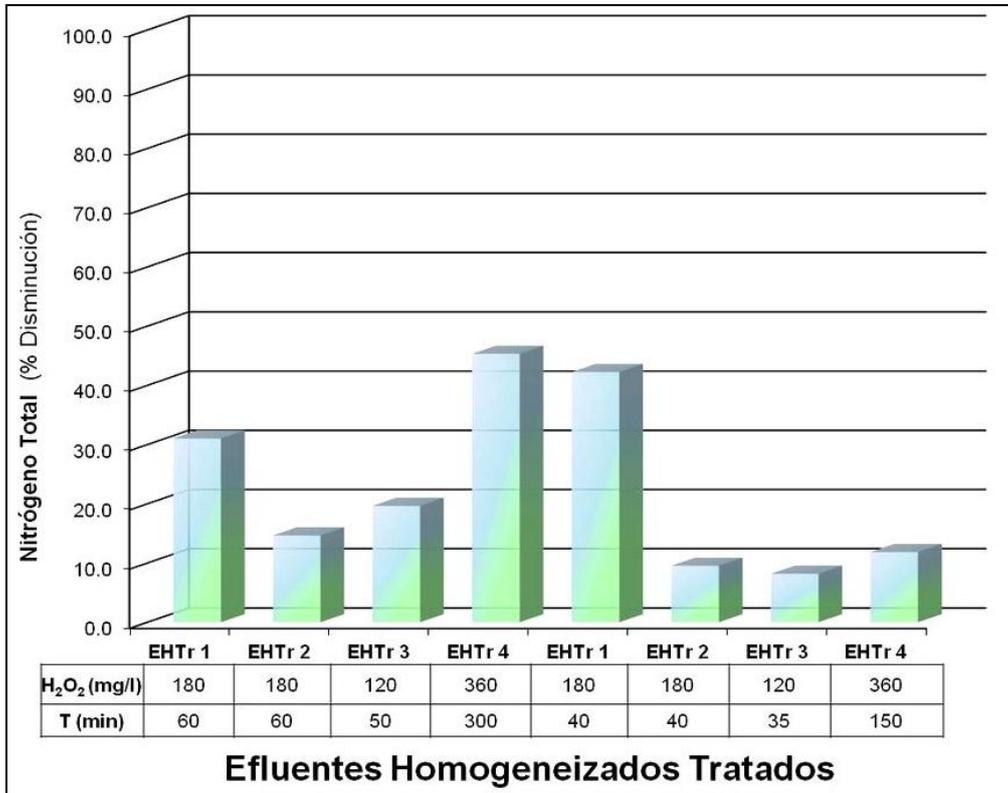


Figura 6.76 Disminución de NT en los EHTr 1 – EHTr 4 (Fenton)

La aplicación del tratamiento Fenton ha logrado disminuir el nitrógeno total en todos los EHTr en porcentajes similares al tratamiento foto-Fenton. Se lograron mejores porcentajes de disminución a baja temperatura en la mayoría de efluentes (14.7% en el EHTr 2 a 20°C, 19.7% en el EHTr 3 y 45.3% en el EHTr 4 a 20°C) frente a los alcanzados a 60°C (9.6% en el EHTr 2, 8.2% en el EHTr 3 y 11.9% en el EHTr 4).

La **demanda química de oxígeno (DQO)** de los EHTr se realizó con los kits SPECTROQUANT[®] y los equipos descritos en el apartado 4.2.6. y el procedimiento experimental del apartado 5.2.6. Finalizada su tratamiento mediante proceso Fenton y después del filtrado de las muestras, se analizó la DQO de los EHTr para calcular el porcentaje de mineralización alcanzado con este proceso a 20 y 60°C. Simultáneamente se comprobó que los EHTr tratados no contenían H₂O₂ ya que su presencia puede interferir en los análisis de DQO.

Los valores iniciales, finales y los porcentajes de disminución en los EHTr 1 al EHTr 4 aplicando un tratamiento Fenton a 20°C y 60° C se resumen en la Tabla 6.91 y la Figura 6.77.

Tabla 6.91 Disminución de DQO en los EHTr 1 al EHTr 4 (Fenton)

	EHTr 1 (20°C)	EHTr 2 (20°C)	EHTr 3 (20°C)	EHTr 4 (20°C)	EHTr 1 (60°C)	EHTr 2 (60°C)	EHTr 3 (20°C)	EHTr 4 (60°C)
H ₂ O ₂ (mg/L)	180	180	120	360	180	180	120	360
DQO Inicial (mgO ₂ /L)	156.0	138.0	133.0	459.0	156.0	138.0	133.0	459.0
DQO Final (mgO ₂ /L)	38.0	36.0	43.0	70.0	46.0	18.0	38.0	108.
Disminución DQO (%)	75.6	73.9	67.7	84.7	70.5	87.0	71.4	76.5

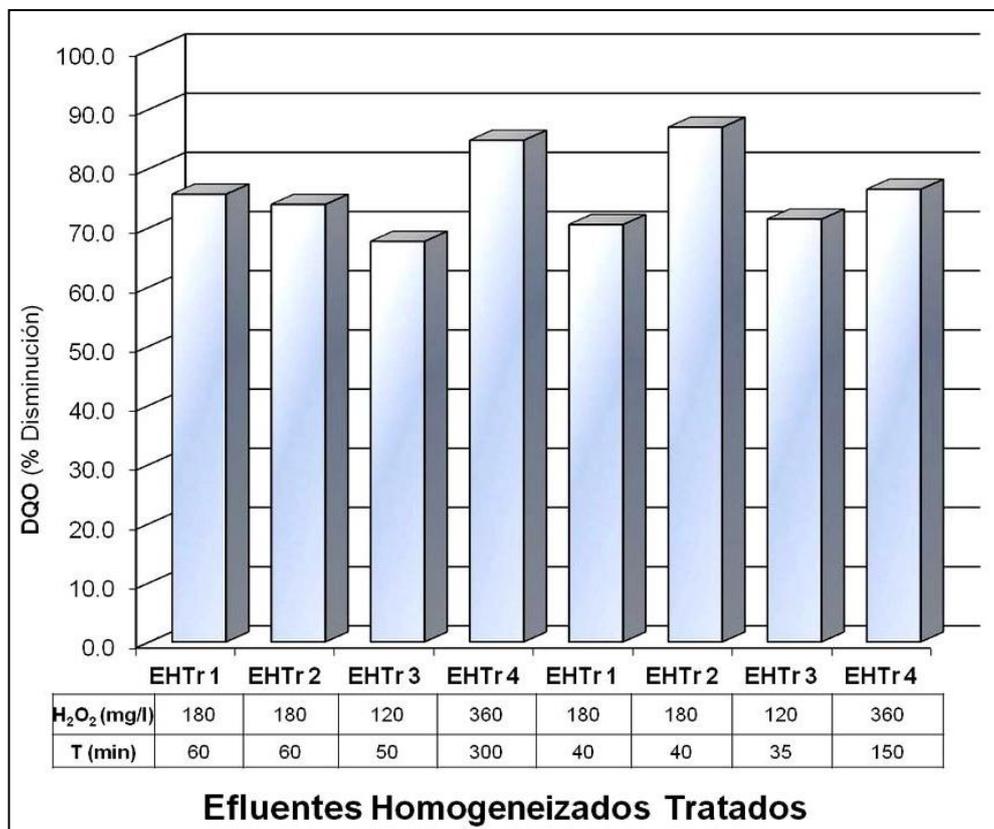


Figura 6.77 Disminución de DQO en los EHTr 1 – EHTr 4 (Fenton)

El tratamiento Fenton resultó efectivo para la degradación de los EHTr logrando porcentajes de disminución de DQO superiores al 68%. Se consiguieron resultados similares realizando el proceso catalítico Fenton a temperatura de 20 o 60°C.

Sinopsis del tratamiento de EHTr tratados mediante Fenton

La aplicación del tratamiento Fenton a los EHTr ha logrado importantes porcentajes de disminución en su absorbancia visible y aromaticidad.

En los efluentes con absorbancia baja (cerca a 0.200 UA) la duración del proceso ha sido de 60 minutos pero su incremento a 0.480 UA aumenta considerablemente el tiempo de proceso (300 minutos).

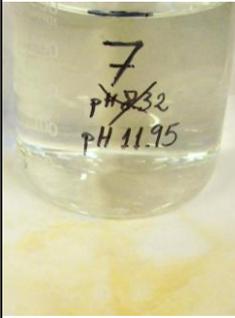
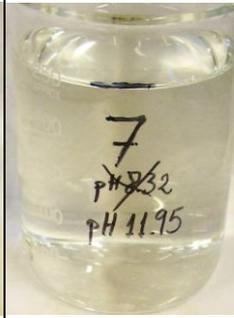
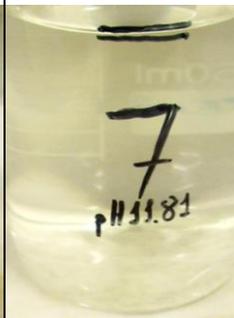
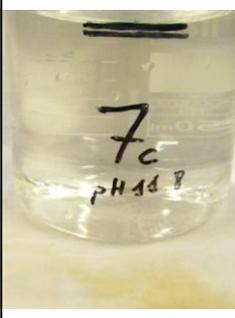
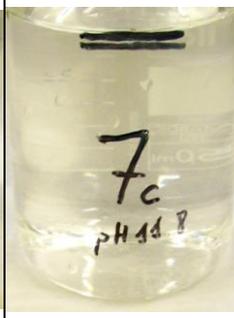
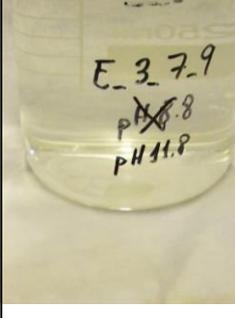
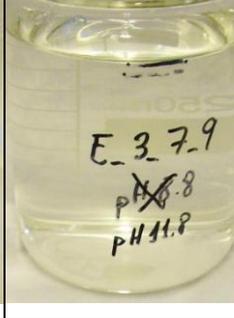
Si el proceso se realiza a temperatura (60°C) disminuye el tiempo de tratamiento, pero sólo mejoran los porcentajes de decoloración cuando los efluentes presentan absorbancia baja.

El tratamiento Fenton logró la decoloración de los EHTr registrando valores finales en absorbancia entre 0.005 y 0.118 UA. La aplicación del proceso Fenton consiguió porcentajes de disminución en aromaticidad cercanos al 90%.

Estos resultados se alcanzaron con concentraciones de peróxido de hidrógeno inferiores a la cantidad estequiométrica. La concentración de 25 mg/L de sulfato ferroso (equivalente a 5 mg/L de Fe^{2+}) fue suficiente para la decoloración y mineralización parcial de todos los EHTr.

La Tabla 6.92 muestra las imágenes del tratamiento Fenton para los EHTr 1 - EHTr 4.

Tabla 6.92 Evolución del tratamiento de los EHTr mediante proceso solar foto-Fenton

	INICIAL	1 ^{er} precipitado / filtrado	2 ^o precipitado / filtrado	FINAL
EHTr 1				
EHTr 2				
EHTr 3				
EHTr 4				

Los valores de conductividad inicial de los EHTr aumentaron finalizado el tratamiento en porcentajes entre el 11 y el 93%, especialmente en los ensayos realizados a temperatura de 60°C.

El proceso Fenton logró porcentajes de disminución en COD entre el 46% y el 56% en los ensayos realizados a temperatura de 20°C, mientras que en los experimentos a 60°C se alcanzaron porcentajes entre el 50 y el 77%. Los porcentajes de disminución en DQO registraron valores entre el 68% y el 87%.

La Figura 6.78 resume los resultados alcanzados aplicando el tratamiento foto-Fenton a los efluentes industriales EHTr.

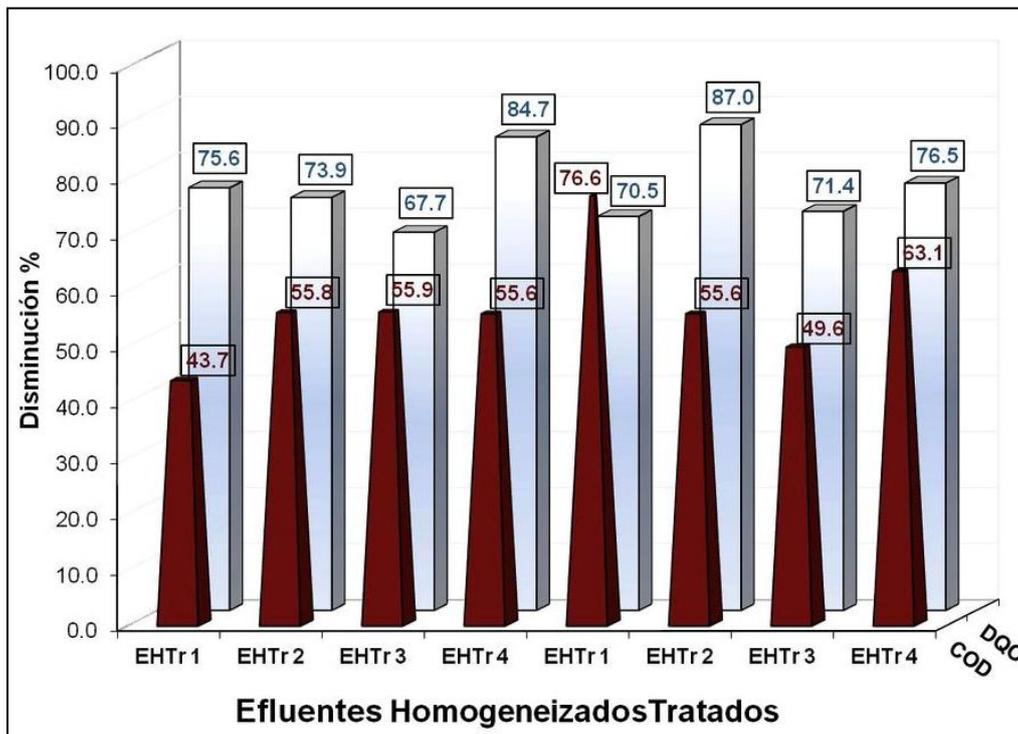


Figura 6.78 Porcentajes de disminución en COD y DQO en los EHTr (Fenton)

La aplicación del proceso Fenton podría considerarse como una posible opción únicamente para el tratamiento de los EHTr con baja absorbancia y carga orgánica (Kang, Liao et al. 2002).

6.4. Reutilización de efluentes textiles industriales tratados mediante proceso foto-Fenton en nuevas tinturas

En los anteriores capítulos 6.1., 6.2. y 6.3. se han presentado los resultados alcanzados después del tratamiento de efluentes procedentes de diferentes fases de los procesos de ennoblecimiento (tintura, efluentes homogeneizados y efluentes tratados en las mismas empresas).

Conseguido el primer gran objetivo de la investigación, la decoloración de los efluentes textiles industriales, se procedió a la reutilización de éstos para la realización de nuevas tinturas. En éstas se han reutilizado todos los efluentes EFTA, los EH 3 y EH 4, y los EHTr 6, EHTr 7 y EHTr 8.

Como ya se indicó en los objetivos de la tesis (capítulo 2.1.), para comprobar las limitaciones de su reutilización se eligieron los procesos de tintura porque éstos son los que requieren un agua con mayores exigencias de calidad para la correcta aplicación, rendimiento e igualación de los colorantes.

Se utilizaron las materias textiles (flocas y tejidos) descritas en el apartado 4.1., los reactivos de tintura de la Tabla 4.1. y los colorantes comerciales especificados también en el apartado 4.1. con diferentes cromóforos (Azo, Antraquinona, Oxacina y Ftalocianina) de forma unitaria y algunos en tricromía. Las características de los diferentes equipos de tintura de laboratorio donde se realizaron todas las tinturas se relacionan en el apartado 4.4.1.

Los procedimientos de tintura aplicados, temperatura, tiempos, auxiliares y otras operaciones se describieron en el capítulo 5.4. El proceso de tintura realizado fue por agotamiento siguiendo un proceso "All-in" en vasos de tintura de vidrio o de acero inoxidable abiertos, y en recipientes de acero inoxidable cerrados. Se utilizaron muestras de 10 g. de materia (flocas o tejido) y

distintas relaciones de baño según el equipo de tintura utilizado (entre 1/25 y 1/40).

En cada ensayo se preparó una muestra usando agua desionizada que se consideró patrón de referencia. En las otras muestras se utilizaron el o los efluentes tratados en los reactores abiertos o en la planta piloto mediante proceso solar foto-Fenton. De este modo y para cada colorante se compararon las tinturas realizadas con la misma materia utilizando los efluentes tratados respecto a la tintura patrón.

Los análisis comparativos sobre la muestra patrón se realizaron mediante el espectrofotómetro descrito en el apartado 4.2.3. siguiendo la norma ISO 105-J03:1995 (ISO:105-J03 1995) para el cálculo de diferencias de color ΔE CMC (2:1).

6.4.1. Tinturas de acrílica

Para las tinturas de floca acrílica se utilizaron dos colorantes comerciales básicos:

- Rojo Maxilon GRL (C.I. 110825 BASIC RED 46)
- Azul Astrazon FGGL 300% (C.I. 11105 BASIC BLUE 41)

Primero se realizaron tinturas con el primer colorante reutilizando los efluentes EFTA 1, EFTA 2, y los EFTA 6 - 9. Posteriormente se comprobó la reutilización de los EH 3 y EH 4 con un único colorante. El objetivo de los ensayos fue comprobar las posibilidades de reutilización según su diferente origen y caracterización alcanzada después de su tratamiento fotocatalítico.

Las siguientes tablas: Tabla 6.93, Tabla 6.94 y Tabla 6.95 presentan los resultados conseguidos con el Basic Red 46.

Tabla 6.93 Tinturas de floca acrílica con Rojo Maxilon GRL (EFTA 1 y EFTA 2)

	PATRÓN	EFTA 1	EFTA 2
Basic Red 46 C.I. 110825		 ΔE_{cmc} 0.92	 ΔE_{cmc} 3.38

Tabla 6.94 Tinturas de floca acrílica con Rojo Maxilon GRL (EFTA 6 - 9)

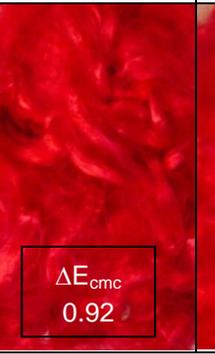
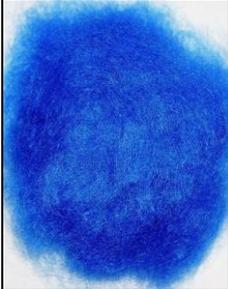
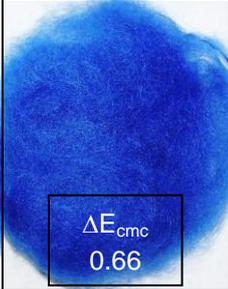
	PATRÓN	EFTA 6	EFTA 7	EFTA 8	EFTA 9
Basic Red 46 C.I. 110825		 ΔE_{cmc} 0.60	 ΔE_{cmc} 0.92	 ΔE_{cmc} 1.26	 ΔE_{cmc} 1.01

Tabla 6.95 Tinturas de floca acrílica con Rojo Maxilon GRL (EH 3)

	PATRÓN	EH 3
Basic Red 46 C.I. 110825		 ΔE_{cmc} 0.36

En la Tabla 6.96 se presentan los resultados conseguidos con las tinturas de floca acrílica reutilizando el EH 4 tratado mediante proceso foto-Fenton en planta piloto con diferentes cantidades de peróxido de hidrógeno.

Tabla 6.96 Tinturas de floca acrílica con Azul Astrazon FGGL 300% (EH 4)

	PATRÓN	EH 4 H ₂ O ₂ = 3000 mg/L	EH 4 H ₂ O ₂ = 1500 mg/L	EH 4 H ₂ O ₂ = 990 mg/L
Basic Blue 41 C.I. 11105		 ΔE_{cmc} 0.84	 ΔE_{cmc} 0.66	 ΔE_{cmc} 0.99

Las diferencias de color registradas (ΔE_{cmc} 2:1) frente al patrón correspondiente se situaron dentro del límite normalizado $cf = 1$ para la mayoría de las tinturas. Estos resultados demostraron la posibilidad de reutilización de los efluentes industriales textiles EFTA y EH tratados para la realización de tinturas de floca o textiles de fibra acrílica.

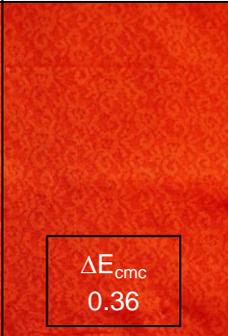
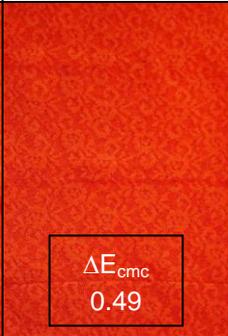
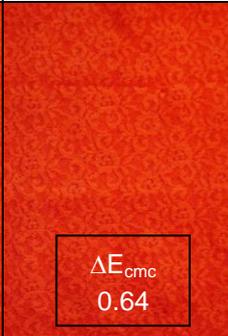
6.4.2. Tinturas de poliamida

En las tinturas de tejido de poliamida 100% se utilizaron los colorantes ácidos:

- Escarlata Nylosan 4G (C.I. 14690 ACID ORANGE 19)
- Verde Acidol M-FGL (CAS 71872-22-5 ACID GREEN 108)

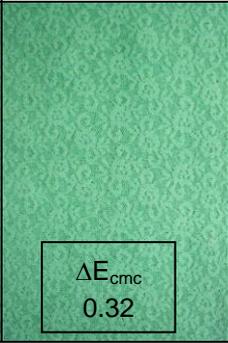
Al igual que con el azul básico, se realizaron tinturas reutilizando el EH 4 tratado mediante proceso foto-Fenton en planta piloto con diferentes cantidades de peróxido de hidrógeno. La Tabla 6.97 resume los resultados obtenidos frente a la tintura patrón realizada con agua desionizada.

Tabla 6.97 Tinturas de tejido de poliamida con Escarlata Nylosan 4G (EH 4)

	PATRÓN	EH 4 H ₂ O ₂ = 3000 mg/L	EH 4 H ₂ O ₂ = 1500 mg/L	EH 4 H ₂ O ₂ = 990 mg/L
Acid Orange 19 C.I. 14690		 ΔE_{cmc} 0.36	 ΔE_{cmc} 0.49	 ΔE_{cmc} 0.64

También se realizaron tinturas con un único colorante reutilizando el efluente EH 3. Este efluente registró una absorbancia después del tratamiento similar a la del EH4 pero su carga orgánica era mayor (ver Tabla 6.37, Tabla 6.41, Tabla 6.53 y Tabla 6.61). Los resultados con el colorante Verde Acidol M-FGL se muestran en la Tabla 6.98.

Tabla 6.98 Tinturas de tejido de poliamida con Verde Acidol M-FGL (EH 3)

	PATRÓN	EH 3
Acid Green 108 CAS 71872-22-5		 ΔE_{cmc} 0.32

Las diferencias de color (ΔE_{cmc} 2:1) frente al patrón correspondiente registraron valores dentro del límite normalizado $cf = 1$, demostrando la posibilidad de reutilización de los efluentes industriales textiles tratados mediante proceso foto-Fenton para la realización de tinturas de poliamida.

6.4.3. Tinturas de poliéster

Para las tinturas de floca y tejidos de poliéster se utilizaron los colorantes dispersos:

- Rojo brillante Foron E-2BL 200% (C.I. 60756 DISPERSE RED 60)
- Azul Foron RD-GLF
- Azul oscuro Serilene GN 150% (CAS 12222-75-2 DISPERSE DARK BLUE 35)

Se realizaron tinturas con un único colorante reutilizando los efluentes EFTA 3 y los EH 3 y EH 4. Las tablas: Tabla 6.99, Tabla 6.100 y Tabla 6.101 muestran los resultados conseguidos con cada uno de los colorantes comerciales.

Tabla 6.99 Tinturas de cinta de poliéster con Azul oscuro Serilene GN 150% (EFTA 3)

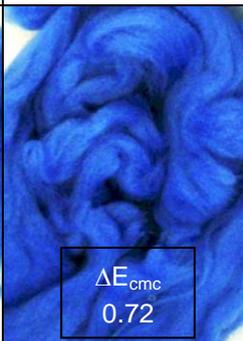
	PATRÓN	EFTA 3
Disperse Dark Blue 35		

Tabla 6.100 Tinturas de tejido de poliéster con Azul Foron RD-GLF (EH 3)

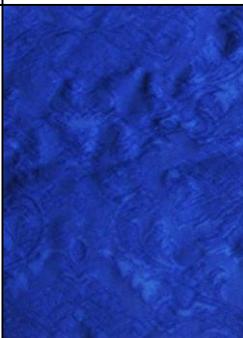
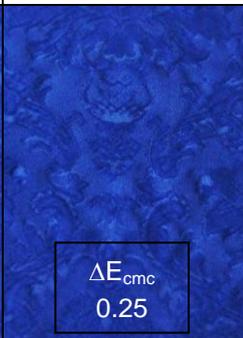
	PATRÓN	EH 3
Foron Blue RD-GLF		

Tabla 6.101 Tinturas de tejido de poliéster con Rojo brillante Foron E-2BL (EH 4)

	PATRÓN	EH 4 H ₂ O ₂ = 3000 mg/L	EH 4 H ₂ O ₂ = 1500 mg/L	EH 4 H ₂ O ₂ = 990 mg/L
Disperse Red 60 C.I. 60756		 ΔE_{cmc} 0.24	 ΔE_{cmc} 0.24	 ΔE_{cmc} 0.34

Los resultados registrados respecto a diferencias de color (ΔE_{cmc} 2:1), siempre inferiores al límite normalizado $cf = 1$, demostraron la posibilidad de reutilización de los efluentes textiles EFTA y EH (tratados mediante proceso solar foto-Fenton) para realizar tinturas de floca o textiles de poliéster.

6.4.4. Tinturas de algodón y algodón/lino

Para la realización de las tinturas de tejidos de algodón y algodón/lino blanqueados se utilizaron los colorantes directos y reactivos en formato comercial señalados en el apartado 5.4.4.

Primeramente se realizaron tinturas con un único colorante usando los efluentes EFTA 4 al EFTA 9, los EH 3 y EH 4, y los EHTr 6 al EHTr 8 tratados. La finalidad de estos ensayos fue analizar las posibilidades de reutilización considerando su distinto origen y caracterización. Posteriormente se realizaron tinturas utilizando tricromías con varias intensidades reutilizando los efluentes EH 4 y los EHTr 6 al EHTr 8 tratados.

Los resultados de las tinturas de algodón y algodón/lino con un único colorante se resumen a continuación desde la Tabla 6.102 a la Tabla 6.110.

Tabla 6.102 Tinturas de algodón con Amarillo Solofenil 5GL (EHTr 6 - 8)

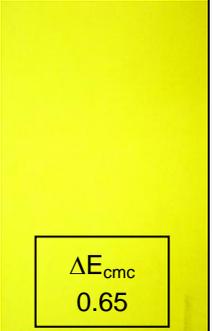
	PATRÓN	EHTr 6	EHTr 7	EHTr 8
Direct Yellow 44 C.I. 29000				
		ΔE_{cmc} 0.32	ΔE_{cmc} 0.47	ΔE_{cmc} 0.65

Tabla 6.103 Tinturas de algodón con Amarillo Solar 3GL 160% (EH 3)

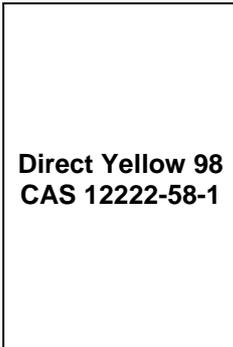
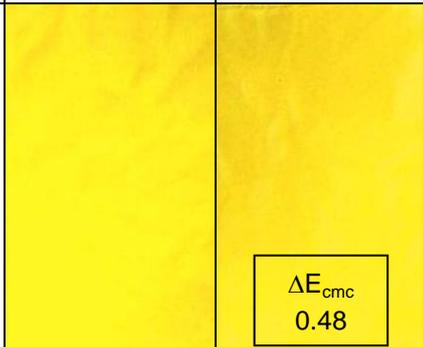
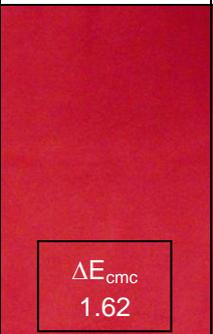
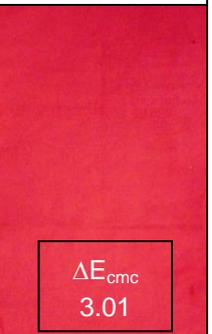
	PATRÓN	EH 3
Direct Yellow 98 CAS 12222-58-1		
		ΔE_{cmc} 0.48

Tabla 6.104 Tinturas de algodón con Rojo brillante Solar BA (EFTA 4, 7 - 9)

	PATRÓN	EFTA 4	EFTA 7	EFTA 8	EFTA 9
Direct Red 80 C.I. 35780					
		ΔE_{cmc} 0.53	ΔE_{cmc} 1.62	ΔE_{cmc} 0.91	ΔE_{cmc} 3.01

La Tabla 6.105 muestra los resultados de las tinturas de algodón/lino reutilizando el EH 4 tratado con diferentes cantidades de peróxido en planta piloto.

Tabla 6.105 Tinturas de algodón/lino con Rojo brillante Solar BA (EH 4)

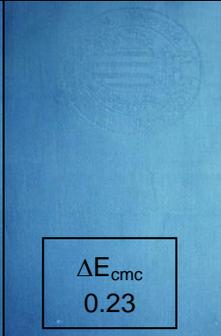
	PATRÓN	EH 4 H ₂ O ₂ = 3000 mg/L	EH 4 H ₂ O ₂ = 1500 mg/L	EH 4 H ₂ O ₂ = 990 mg/L
Direct Red 80 C.I. 35780		 ΔE_{cmc} 0.54	 ΔE_{cmc} 1.05	 ΔE_{cmc} 0.83

Usando el mismo colorante comercial con tejido de algodón y reutilizando los EHTr 6, EHTr 7 y EHTr 8 tratados en planta piloto se consiguieron los resultados mostrados en la Tabla 6.106.

Tabla 6.106 Tinturas de algodón con Rojo brillante Solar BA (EHTr 6 - 8)

	PATRÓN	EHTr 6	EHTr 7	EHTr 8
Direct Red 80 C.I. 35780		 ΔE_{cmc} 0.64	 ΔE_{cmc} 0.33	 ΔE_{cmc} 0.69

Tabla 6.107 Tinturas de algodón/lino con Azul Solar BL (EH 3)

	PATRÓN	EH 3
Direct Blue 106 C.I. 51300		 ΔE_{cmc} 0.23

En las siguientes tres tablas (Tabla 6.108 a Tabla 6.110) se presentan las tinturas comparativas realizadas con colorantes reactivos.

Tabla 6.108 Tinturas de algodón con Azul Turquesa Cibacron GF (EFTA 4 - 6)

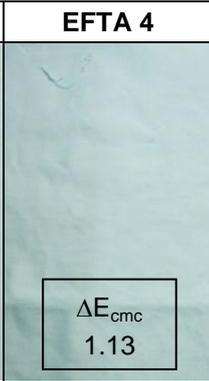
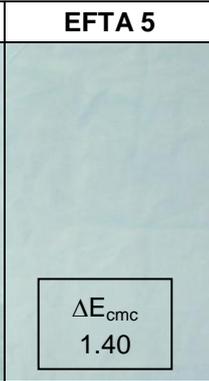
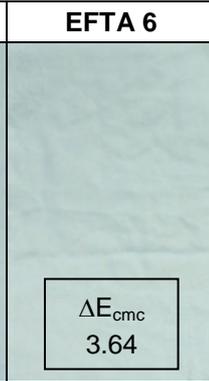
	PATRÓN	EFTA 4	EFTA 5	EFTA 6
Reactive Blue 15 C.I. 74459		 ΔE_{cmc} 1.13	 ΔE_{cmc} 1.40	 ΔE_{cmc} 3.64

Tabla 6.109 Tinturas de algodón con Azul Turquesa Cibacron GF (EFTA 7 - 9)

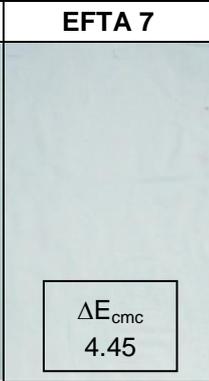
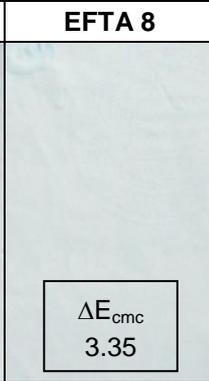
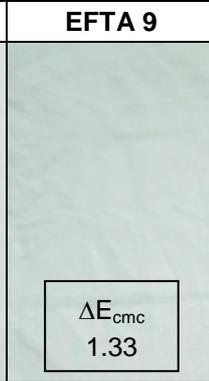
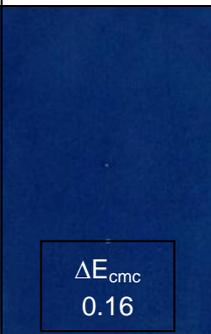
	PATRÓN	EFTA 7	EFTA 8	EFTA 9
Reactive Blue 15 C.I. 74459		 ΔE_{cmc} 4.45	 ΔE_{cmc} 3.35	 ΔE_{cmc} 1.33

Tabla 6.110 Tinturas de algodón/lino con Azul Marino Drimaren HF-B (EH 3)

	PATRÓN	EH 3
Drimaren Navy HF-B		

Una serie de tinturas de algodón se realizaron usando una tricromía de colorantes directos con diferentes intensidades. En la primera serie se tintó un marrón intenso con una concentración total de 2.2% según peso fibra (s.p.f.). En la segunda un color teja de menor intensidad: 2.0% s.p.f. En la tercera serie se tintó un color beige claro con una concentración de 0.2% s.p.f.

Primeramente se usó el EH 4 tratado en planta piloto mediante foto-Fenton con diferentes cantidades de H₂O₂. Se puede comprobar en la Tabla 6.37 que la absorbancia final de estos ensayos fue de 0.007 UA utilizando 3000 mg/L (H₂O₂), 0.032 UA con 1500 mg/L (H₂O₂) y 0.048 UA con 990 mg/L (H₂O₂). Los resultados conseguidos se resumen desde la Tabla 6.111 a la Tabla 6.116.

Tabla 6.111 Tinturas de algodón con tricromía (marrón) de colorantes directos (EH 4)

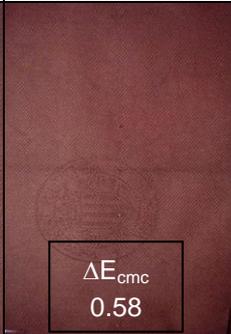
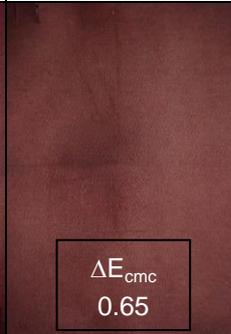
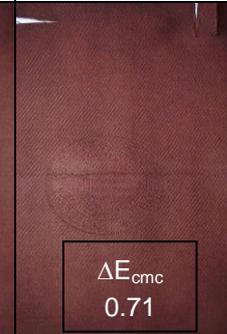
	PATRÓN	EH 4 H ₂ O ₂ = 3000 mg/L	EH 4 H ₂ O ₂ = 1500 mg/L	EH 4 H ₂ O ₂ = 990 mg/L
Direct Yellow 98 0.7% s.p.f. Direct Red 80 0.7% s.p.f. Direct Blue 77 0.6% s.p.f.				

Tabla 6.112 Tinturas de algodón con tricromía (teja) de colorantes directos (EH 4)

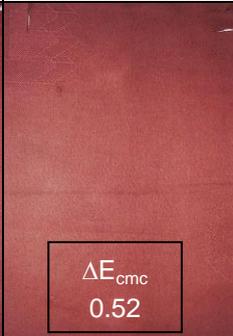
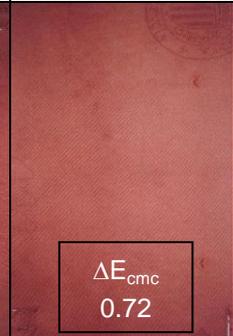
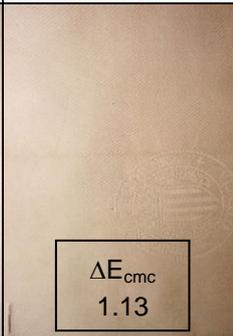
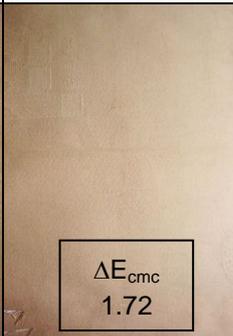
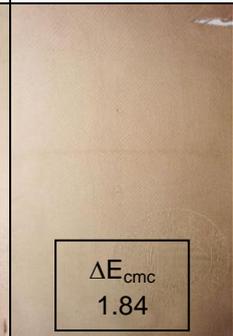
	PATRÓN	EH 4 H ₂ O ₂ = 3000 mg/L	EH 4 H ₂ O ₂ = 1500 mg/L	EH 4 H ₂ O ₂ = 990 mg/L
Direct Yellow 98 0.8% s.p.f. Direct Red 80 0.8% s.p.f. Direct Blue 77 0.4% s.p.f.		 ΔE_{cmc} 0.57	 ΔE_{cmc} 0.52	 ΔE_{cmc} 0.72

Tabla 6.113 Tinturas de algodón con tricromía (beige) de colorantes directos (EH 4)

	PATRÓN	EH 4 H ₂ O ₂ = 3000 mg/L	EH 4 H ₂ O ₂ = 1500 mg/L	EH 4 H ₂ O ₂ = 990 mg/L
Direct Yellow 98 0.07% s.p.f. Direct Red 80 0.07% s.p.f. Direct Blue 77 0.04% s.p.f.		 ΔE_{cmc} 1.13	 ΔE_{cmc} 1.72	 ΔE_{cmc} 1.84

Posteriormente se realizó la misma serie de tinturas, usando la misma tricromía de colorantes directos y con las mismas intensidades, utilizando los EHTr 6, EHTr 7 y EHTr 8 tratados también en planta piloto mediante foto-Fenton con diferentes concentraciones de H₂O₂. Como se comprobó en la Tabla 6.70, la absorbancia final de estos efluentes fue de 0.014 UA utilizando 720 mg/L (H₂O₂), 0.076 UA con 105 mg/L (H₂O₂) y 0.058 UA con 110 mg/L (H₂O₂).

Las siguientes Tabla 6.114, Tabla 6.115 y Tabla 6.116 muestran los resultados conseguidos en estas tinturas.

Tabla 6.114 Tinturas de algodón con tricromía (marrón) de colorantes directos (EHTr 6 - 8)

	PATRÓN	EHTr 6 H ₂ O ₂ = 720 mg/L	EHTr 7 H ₂ O ₂ = 105 mg/L	EHTr 8 H ₂ O ₂ = 110mg/L
Direct Yellow 98 0.7% s.p.f. Direct Red 80 0.7% s.p.f. Direct Blue 77 0.6% s.p.f.		 ΔE_{cmc} 0.37	 ΔE_{cmc} 0.16	 ΔE_{cmc} 0.24

Tabla 6.115 Tinturas de algodón con tricromía (teja) de colorantes directos (EHTr 6 - 8)

	PATRÓN	EHTr 6 H ₂ O ₂ = 720 mg/L	EHTr 7 H ₂ O ₂ = 105 mg/L	EHTr 8 H ₂ O ₂ = 110mg/L
Direct Yellow 98 0.8% s.p.f. Direct Red 80 0.8% s.p.f. Direct Blue 77 0.4% s.p.f.		 ΔE_{cmc} 0.60	 ΔE_{cmc} 0.57	 ΔE_{cmc} 0.49

Tabla 6.116 Tinturas de algodón con tricromía (beige) de colorantes directos (EH 4)

	PATRÓN	EH 4 H ₂ O ₂ = 3000mg/L	EH 4 H ₂ O ₂ = 1500mg/L	EH 4 H ₂ O ₂ = 990mg/L
Direct Yellow 98 0.07% s.p.f. Direct Red 80 0.07% s.p.f. Direct Blue 77 0.04% s.p.f.		 ΔE_{cmc} 0.61	 ΔE_{cmc} 0.54	 ΔE_{cmc} 0.48

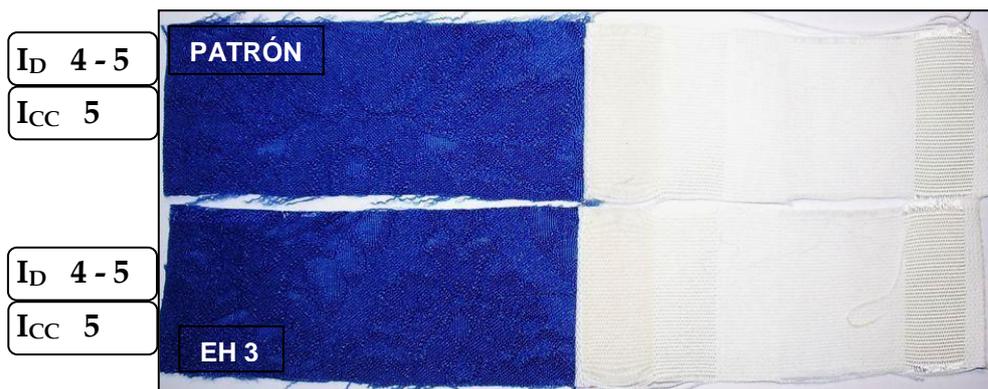
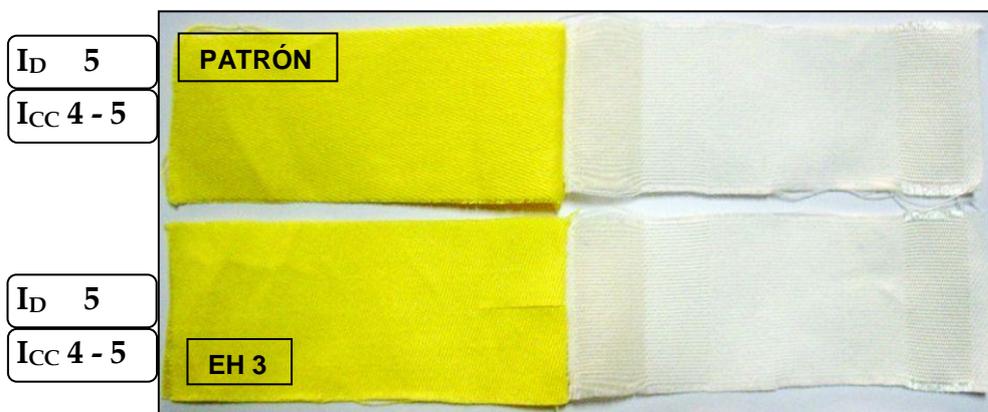
Los resultados conseguidos demostraron la posibilidad de reutilización de los distintos efluentes industriales textiles EFTA, EH y EHTr, tratados mediante proceso solar foto-Fenton, para la realización de tinturas de algodón. Las diferencias de color (ΔE_{cmc} 2:1) frente al patrón correspondiente utilizando un único colorante se situaron, en la mayoría de análisis, dentro del límite normalizado $cf = 1$. Sin embargo, cuando se utilizó un colorante reactivo con intensidad pastel (Reactive Blue 15) se incrementaron estas diferencias.

Las tinturas realizadas con una tricromía de colorantes también mostraron diferencias aceptables. En todas estas tinturas se utilizaron cantidades inferiores de cloruro sódico o de sulfato sódico (entre el 15 y 50%) respecto al ensayo patrón, ya que los efluentes reutilizados presentaban conductividad.

Todos los ensayos de tinte realizados con materias comúnmente utilizadas y sus correspondientes análisis de diferencias de color han demostrado que los efluentes industriales, tras su decoloración y filtrado, pueden reutilizarse en nuevos procesos textiles. Aunque los efluentes tratados presentaban conductividad y algunos de éstos también valores superiores a 100 mg/L en COD y DQO, fue posible su reutilización en nuevos procesos de coloración con la misma o diferentes materias textiles que la de su procedencia.

6.4.5. Ensayos de solidez del color al lavado

Se comprobó la solidez de las tinturas con agua desionizada y los efluentes industriales tratados mediante ensayos de lavado siguiendo la norma ISO 105-C06 (ISO:105-C06 2010). Éstos se aplicaron a las muestras textiles de distintas materias junto con el tejido multifibra tipo DW descrito en el capítulo 4.1. usando el equipo Linitest[®]. Los resultados de estos ensayos, mediante su valoración visual utilizando la escala de grises correspondiente, indican el índice de descarga de color según la norma ISO 105-A03 (ISO:105-A03 1993) y el índice de cambio de color según la norma ISO 105-A02 (ISO:105-A02 1993).

Índice de descarga: I_D Índice de cambio de color: I_{CC} *Figura 6.79 Ensayos de solidez al lavado: Acid Green 108**Figura 6.80 Ensayos de solidez al lavado: Foron Blue RD-GLF**Figura 6.81 Ensayos de solidez al lavado: Direct Yellow 98*

Índice de descarga: I_D

Índice de cambio de color: I_{CC}



Figura 6.82 Ensayos de solidez al lavado: Direct Red 80



Figura 6.83 Ensayos de solidez al lavado: Direct Blue 106



Figura 6.84 Ensayos de solidez al lavado: Drimaren Navy HF-B

7. CONCLUSIONES

7.1. Conclusiones

A partir del análisis y discusión de los resultados obtenidos y considerando los objetivos del presente trabajo, se pueden exponer las siguientes conclusiones generales:

- ✓ El proceso foto-Fenton ha demostrado su efectividad para la oxidación de los efluentes industriales procedentes de los procesos de tintura, estampación y acabado. El tratamiento fotocatalítico solar homogéneo ha conseguido la decoloración y parcial mineralización de distintos tipos de efluentes: los procedentes de las tinturas por agotamiento (EFTA) comúnmente utilizadas, los efluentes homogeneizados (EH) que contienen las aguas de diversos procesos textiles y los efluentes finales ya tratados (EHTr) en las estaciones depuradoras instaladas en las propias empresas.
- ✓ Se ha comprobado que los efluentes industriales tras su decoloración y filtrado pueden reutilizarse en procesos textiles e incluso en nuevas tinturas de diferentes materias. Las características finales de estos efluentes, especialmente en términos de conductividad y tensión superficial, pueden ser aceptables para determinados procesos textiles.

Respecto a los objetivos específicos previstos en esta tesis, se puede concluir:

- ✓ La caracterización de varios de los efluentes procedentes de tinturas por agotamiento (EFTA), en concreto el efluente de tintura de acrílica con mezclas (EFTA 1), el de tintura de fibra acrílica (EFTA 2) y el de tintura de poliéster (EFTA 3) registraron valores de pH cercanos al valor recomendado para su tratamiento mediante proceso foto-Fenton. Para la aplicación de este proceso no sería necesaria su acidificación, con el consecuente ahorro económico y de tiempo en la preparación de los efluentes. En el resto de efluentes sería necesaria una acidificación previa.

- ✓ Mediante la aplicación del tratamiento se han alcanzado porcentajes elevados de disminución en la absorbancia inicial, llegando incluso al 99% en algunos de los efluentes tratados. También se ha conseguido una mineralización importante del contenido en materia orgánica que ha llegado a alcanzar hasta un 94% en los EFTA y EH; y de hasta el 75% para los EHTr. En el mismo sentido, la disminución de la demanda química de oxígeno ha alcanzado en todos los efluentes porcentajes de eliminación incluso superiores al 96%.
- ✓ La metodología experimental utilizada, diseño factorial y diseño Doehlert, ha evidenciado que la absorbancia inicial, y en consecuencia su carga orgánica inicial, es una de las variables más influyentes en el proceso de tratamiento. También la concentración de peróxido utilizada en el proceso es una variable significativa, a diferencia de la concentración de Fe (II) que ha demostrado ser menos influyente. Ambas variables, absorbancia inicial y peróxido, condicionan la duración del tiempo de tratamiento.
- ✓ La realización de los ensayos en planta piloto utilizando radiación solar demuestra su viabilidad para el tratamiento de estos efluentes en foto-reactores instalados en las mismas empresas textiles. En los tratamientos en planta piloto se ha conseguido minimizar los tiempos de proceso hasta alcanzar las condiciones adecuadas de decoloración para la reutilización de los efluentes. Las posibilidades de aplicación pueden ser como proceso de tratamiento previo, como proceso único o como tratamiento final terciario.
- ✓ El proceso fotocatalítico tipo foto-Fenton ha resultado ser el más eficiente de los PAO aplicados a los efluentes industriales textiles en este trabajo. La aplicación del proceso tipo Fenton como tratamiento terciario para los efluentes con baja absorbancia y carga orgánica también ha resultado efectiva.

- ✓ Se ha demostrado que la utilización de concentraciones inferiores a la cantidad estequiométrica de peróxido de hidrógeno han sido suficientes para la decoloración de los distintos tipos de efluentes textiles industriales. La concentración de 25 mg/L de sulfato ferroso (equivalente a 5 mg/L de Fe^{2+}) ha sido suficiente para la eficiente aplicación del proceso a todos los efluentes. Para optimizar el proceso se deberá ajustar la concentración de H_2O_2 según la caracterización inicial del efluente a tratar siendo la cantidad estimada la estequiométrica.
- ✓ Se ha demostrado, a escala de laboratorio, que se pueden realizar tinturas de diversas materias con diferentes familias de colorantes y procesos. Las diferencias de color ($\Delta\text{E}_{\text{cmc}}$) entre las tinturas realizadas usando agua desionizada frente a las tinturas realizadas con efluentes reutilizados, se encuentran dentro de los límites normalizados con resultados aceptables para un factor comercial $\text{cf} = 1$.
- ✓ Los Procesos Avanzados de Oxidación, y en especial aquellos que utilizan la radiación solar, son un valor añadido de sostenibilidad en aquellas regiones con gran cantidad de horas anuales de radiación. La aplicación de estos procesos resulta adecuada para la prevención y control de la contaminación, reducción en el consumo de agua y optimización de reactivos y vertidos.
- ✓ Se ha demostrado que para este tipo de efluentes industriales textiles, la decoloración hasta unos valores mínimos alcanzados (~ 0.010 UA) es suficiente para la reutilización en nuevos procesos de tintura, aunque no se haya conseguido la mineralización total del efluente.

8. FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACIÓN

Como futuras investigaciones a realizar para completar el trabajo presentado en esta tesis, se podrían considerar las siguientes líneas:

- La realización del proceso fotocatalítico homogéneo tipo foto-Fenton aplicado a efluentes industriales textiles a valores de pH más cercanos a la neutralidad. Para ello se pueden utilizar complejantes del Fe (II) para impedir su precipitación, algunos de los cuales pueden intervenir en los mismos procesos textiles.
- Posibilidad de utilizar hierro cerovalente en los procesos de oxidación homogénea tipo foto-Fenton para el tratamiento de estos efluentes textiles.
- Ampliar el rango de reutilización de los efluentes textiles ya tratados a otros procesos textiles distintos a la tintura, como pueden ser lavados, suavizados, etc.
- Ampliar el estudio de las variables significativas del proceso (concentración inicial del efluente, concentración inicial de H_2O_2 , Fe (II), etc.), así como el diseño operacional de la planta piloto para minimizar el coste económico del tratamiento.

“Me interesa el futuro porque es el sitio donde voy a pasar el resto de mi vida”

Woody Allen (1935 -) Actor y escritor estadounidense

ANEXOS

ANEXO A: Recetas de tintura de los Efluentes Finales de Tinturas por Agotamiento (EFTA)

Cliente:			
Hoja ruta:			
Materia:	Perlé 2/22 (PAN fijado 100%)		
Color:	Naranja (31355)	1 Tintura	
Kilos:	60		
Volumen:	1.500 Litros	Relación baño: 1/25	
Operación:	Encoger (Subir a 92°C, 3 min. y rebajar hasta 75°C)		
Operación:	Tintura colores medios una fase		
	A 75°C añadir		
0,50 cc/L	<i>Dispersante</i>	750,00 ml.	
1,00 cc/L	<i>Ácido Fórmico</i>	1500,00 ml.	
1,80 %	<i>Retardador</i>	1080,00 ml.	
1,00 %	<i>Igualador</i>	600,00 ml.	
2,50 %	<i>Suavizante</i>	1500,00 ml.	
	Circular 5 min. y añadir		
0,13 %	Amarillo oro Texacril GL 400%	78,00 gr.	
0,15 %	Rojo Hispacril GRL 270%	90,00 gr.	
0,0008 %	Azul Astrazón F2RL 200%	0,48 gr.	
	A 75°C 10 min. subir a 97°C, MANTENER 30 min. y muestra		
	REBAJAR a 45°C y VACIAR		



Figura A.1 Muestra PAN fijado 100% color naranja

Cliente:			
Hoja ruta:			
Materia:	Perlé 2/22 (PAN fijado 100%)		
Color:	Marrón (36113)	1 Tintura	
Kilos:	120		
Volumen:	3.000 Litros	Relación baño: 1/25	
Operación:	Encoger (Subir a 92°C, 3 min. y rebajar hasta 75°C)		
Operación:	Tintura colores oscuros una fase		
	A 75°C añadir		
0,50 cc/L	<i>Dispersante</i>	1500,00 ml.	
1,00 cc/L	<i>Ácido Fórmico</i>	3000,00 ml.	
1,50 %	<i>Retardador</i>	1800,00 ml.	
1,00 %	<i>Igualador</i>	1200,00 ml.	
2,50 %	<i>Suavizante</i>	3000,00 ml.	
	Circular 5 min. y añadir		
0,23 %	Amarillo oro Texacril GL 400%	276,00 gr.	
0,23 %	Rojo Hispacril GRL 270%	276,00 gr.	
0,26 %	Azul Texacril FGRL 200%	312,00 gr.	
	A 75°C 10 min. subir a 97°C, MANTENER 45 min. y muestra		
	REBAJAR a 45°C y VACIAR		



Figura A.2 Muestra PAN fijado 100% color marrón

Cliente:			
Hoja ruta:			
Materia:	PAN 70% - WO 30% 2/22		
Color:	Morado (1552)	2 Tinturas	
Kilos:	30		
Volumen:	750 Litros	Relación baño: 1/25	
Operación:	Encoger (Subir a 92°C, 3 min. y rebajar hasta 70°C)		
Operación:	Tintura colores oscuros mezclas dos fases		
	A 70°C añadir		
2,00 %	<i>Dispersante</i>	600,00 ml.	
1,00 cc/L	<i>Ácido Fórmico</i>	750,00 ml.	
	Circular 5 min. y añadir		
0,06 %	Amarillo Hispacid GRL A.C.	18,00 gr.	
0,29 %	Rojo Hispacid 4BC 100%	87,00 gr.	
0,076 %	Azul Novamina A	22,80 gr.	
	Circular 5 min. y añadir		
1,20 %	<i>Suavizante</i>	360,00 ml.	
1,10 %	<i>Retardador</i>	330,00 ml.	
	Circular 5 min. y añadir		
0,13 %	Amarillo oro Texacril GL 400%	39,00 gr.	
0,18 %	Rojo Hispacril GRL 270%	54,00 gr.	
0,27 %	Azul Texacril FGRL 200%	81,00 gr.	
	A 70°C 10 min. subir a 97°C, MANTENER 30 min. y muestra		
	REBAJAR a 45°C y VACIAR		



Figura A.3 Muestra PAN 70% – WO 30% color morado

Ciente:			
Hoja ruta:			
Materia:	PAN 85% - PA 15% 1/15		
Color:	Negro (330)	2 Tinturas	
Kilos:	1000		
Volumen:	24000 Litros	Relación baño:	1/24
Operación:	Encoger (Subir a 92°C, 3 min. y rebajar hasta 70°C)		
Operación:	Tintura negro mezclas dos fases		
	A 50°C añadir		
1,50 %	<i>Dispersante</i>	15000,00 ml.	
5,00 %	<i>Ácido Fórmico</i>	50000,00 ml.	
	Circular 5 min. y añadir		
1,80 %	Negro Hispalan MRN Liquido	18000,00 gr.	
	Circular 10 min. subir a 85 °C		
2,00 %	<i>Suavizante</i>	20000,00 ml.	
	Circular 5 min. y añadir		
0,64 %	Amarillo oro Yoracril RL 200%	6400,00 gr.	
0,80 %	Rojo Yoracril 2G 100%	8000,00 gr.	
1,35 %	Azul Yoracril RGL 200%	13500,00 gr.	
	A 85°C 10 min. subir a 102°C, MANTENER 60 min. y muestra		
	REBAJAR a 45°C y VACIAR		



Figura A.4 Muestra PAN 85% – PA 15% color negro

Ciente:			
Hoja ruta:			
Materia:	PA 100% 2/28		
Color:	Café (30800)	1 Tintura	
Kilos:	25		
Volumen:	7500 Litros	Relación baño: 1/30	
Operación:	Encoger (Subir a 92°C, 3 min. y rebajar hasta 50°C). BAÑO NUEVO		
Operación:	Tintura colores oscuros una fase		
	En frío añadir		
1,50 cc/L	<i>Tampón ácido</i>	1125,00 ml.	
2,00 %	<i>Dispersante</i>	500,00 ml.	
0,50 %	<i>Retardador</i>	125,00 ml.	
1,50 %	<i>Suavizante</i>	375,00 ml.	
	Circular 5 min. y añadir		
0,06 %	Amarillo Hispacid sol. GRL A.C.	15,00 gr.	
0,058 %	Escarlata Ácido B 260%	14,50 gr.	
0,086 %	Azul Novamina A	21,50 gr.	
	En frío 10 min. subir a 97°C, MANTENER 60 min. y muestra		
	REBAJAR a 45°C y VACIAR		



Figura A.5 Muestra PA 100% color café

Cliente:			
Hoja ruta:			
Materia:	PES Texturizado 100% 2/42		
Color:	Rosa (506)	1 Tintura	
Kilos:	30		
Volumen:	750 Litros	Relación baño: 1/25	
Operación:	Encoger a 92°C (Subir a 101°C, 30 min. rebajar hasta 80°C). Enjuagar en frío 5 min. BAÑO NUEVO		
Operación:	Tintura colores claros una fase		
	En frío añadir		
2,00 cc/L	<i>Tampón ácido</i>	1500,00 ml.	
1,00 %	<i>Dispersante igualador</i>	300,00 ml.	
1,00 %	<i>Retardador</i>	300,00 ml.	
1,50 %	<i>Suavizante</i>	450,00 ml.	
	Circular 5 min. y añadir		
0,03 %	Rojo Igcapes 2BL 200%	9,00 gr.	
0,0022 %	Azul Dianix E-R 150%	0,66 gr.	
	En frío 5 min. subir a 102°C, MANTENER 30 min. y muestra		
	REBAJAR a 45 °C y VACIAR		



Figura A.6 Muestra PES Texturizado 100% color rosa

Cliente:			
Hoja ruta:			
Materia:	PES Texturizado 100% 2/42		
Color:	Verde (508)	1 Tintura	
Kilos:	30		
Volumen:	750 Litros	Relación baño: 1/25	
Operación:	Encoger a 92°C (Subir a 101°C, 30 min. rebajar hasta 80°C). Enjuagar en frío 5 min. BAÑO NUEVO		
Operación:	Tintura colores claros una fase		
	En frío añadir		
2,00 cc/L	<i>Tampón ácido</i>	1500,00 ml.	
1,50 %	<i>Dispersante igualador</i>	450,00 ml.	
0,50 %	<i>Retardador</i>	150,00 ml.	
1,50 %	<i>Suavizante</i>	450,00 ml.	
	Circular 5 min. y añadir		
0,066 %	Amarillo Igcapex 3G 200%	19,80 gr.	
0,23 %	Turquesa Dianix CC	69,00 gr.	
	En frío 5 min. subir a 102°C, MANTENER 50 min. y muestra		
	REBAJAR a 45 °C y VACIAR		



Figura A.7 Muestra PES Texturizado 100% color verde

Ciente:			
Hoja ruta:			
Materia:	PES Texturizado 100% 2/42		
Color:	Morado claro (507)	1 Tintura	
Kilos:	30		
Volumen:	750 Litros	Relación baño: 1/25	
Operación:	Encoger a 92°C (Subir a 101°C, 30 min. rebajar hasta 80°C). Enjuagar en frío 5 min. BAÑO NUEVO		
Operación:	Tintura colores claros una fase		
	En frío añadir		
2,00 cc/L	<i>Tampón ácido</i>	1500,00 ml.	
1,00 %	<i>Dispersante igualador</i>	300,00 ml.	
1,00 %	<i>Retardador</i>	300,00 ml.	
1,50 %	<i>Suavizante</i>	450,00 ml.	
	Circular 5 min. y añadir		
0,13 %	Rojo Igcapes 2BL 200%	39,00 gr.	
0,09 %	Azul Dianix E-R 150%	27,00 gr.	
	En frío 5 min. subir a 102°C, MANTENER 30 min. y muestra		
	REBAJAR a 45 °C y VACIAR		



Figura A.8 Muestra PES Texturizado 100% color morado claro

Ciente:			
Hoja ruta:			
Materia:	VIS 100% 1/20		
Color:	Turquesa (5905)	1 Tintura	
Kilos:	60		
Volumen:	1.500 Litros	Relación baño: 1/25	
Operación:	Encoger (Subir a 92°C, 3 min. y rebajar hasta 50°C). BAÑO NUEVO		
Operación:	Tintura colores medios una fase		
	En frío añadir		
192,00 cc/L	<i>Sal líquida hidrolizada</i>	288,00 L.	
	Circular 10 min. y añadir el color mediante dosificación lineal en 30 min.		
1,30 %	Azul turquesa Remazol G 133%	780,00 gr.	
0,086 %	Azul Remazol BB 133%	51,60 gr.	
	Circular 10 min. subir a 80°C y añadir mediante dosificación lineal en 45 min.		
2,00 cc/L	<i>Tampón básico</i>	3000,00 ml.	
	A 80°C MANTENER 30 min. y muestra		
	REBAJAR a 60°C y VACIAR		



Figura A.9 Muestra VIS 100% color turquesa

Ciente:			
Hoja ruta:			
Materia:	VIS 100% 1/20		
Color:	Morado (75905)	1 Tintura	
Kilos:	60		
Volumen:	1.500 Litros	Relación baño: 1/25	
Operación:	Encoger (Subir a 92°C, 3 min. y rebajar hasta 50°C). BAÑO NUEVO		
Operación:	Tintura colores oscuros una fase		
	En frío añadir		
160,00 cc/L	<i>Sal líquida hidrolizada</i>	240,00 L.	
	Circular 10 min. y añadir el color mediante dosificación lineal en 30 min.		
0,96 %	Rojo Celmazol CLE	576,00 gr.	
0,76 %	Azul Celmazol Supra CLE	456,0 gr.	
	Circular 10 min. subir a 65°C y añadir mediante dosificación lineal en 45 min.		
2,00 cc/L	<i>Tampón básico</i>	3000,00 ml.	
	A 65°C MANTENER 60 min. y muestra		
	VACIAR		



Figura A.10 Muestra VIS 100% color morado

Ciente:			
Hoja ruta:			
Materia:	VIS 100% 1/20		
Color:	Fresa (600)	1 Tintura	
Kilos:	30		
Volumen:	750 Litros	Relación baño: 1/25	
Operación:	Encoger (Subir a 92°C, 3 min. y rebajar hasta 50°C). BAÑO NUEVO		
Operación:	Tintura colores medios una fase		
	En frío añadir		
96,00 cc/L	<i>Sal líquida hidrolizada</i>	72,00 L.	
	Circular 10 min. y añadir el color mediante dosificación lineal en 30 min.		
0,26 %	Rojo Celmazol CLE	78,00 gr.	
0,005 %	Azul Celmazol Supra CLE	1,5 gr.	
	Circular 10 min. subir a 65°C y añadir mediante dosificación lineal en 45 min.		
1,50 cc/L	<i>Tampón básico</i>	1125,00 ml.	
	A 65°C MANTENER 40 min. y muestra		
	VACIAR		



Figura A.11 Muestra VIS 100% color fresa

Ciente:			
Hoja ruta:			
Materia:	VIS 100% 1/20		
Color:	Verde césped (5805)	1 Tintura	
Kilos:	60		
Volumen:	1.500 Litros	Relación baño: 1/25	
Operación:	Encoger (Subir a 92°C, 3 min. y rebajar hasta 50°C). BAÑO NUEVO		
Operación:	Tintura colores medios una fase		
	En frío añadir		
192,00 cc/L	<i>Sal líquida hidrolizada</i>	288,00 L.	
	Circular 10 min. y añadir el color mediante dosificación lineal en 30 min.		
1,00 %	Amarillo Remazol 3GL 150%	600,00 gr.	
1,40 %	Azul turquesa Remazol G 133%	840,00 gr.	
0,20 %	Azul Remazol BB 133%	120,00 gr.	
	Circular 10 min. subir a 80°C y añadir mediante dosificación lineal en 45 min.		
2,00 cc/L	<i>Tampón básico</i>	3000,00 ml.	
	A 80°C MANTENER 30 min. y muestra		
	REBAJAR a 60°C y VACIAR		



Figura A.12 Muestra VIS 100% color verde césped

Cliente:			
Hoja ruta:			
Materia:	CO 100% Canalé 2 x 2		
Color:	Negro (100)	1 Tintura	
Kilos:	84		
Volumen:	670 Litros	Relación baño: 1/8	
Operación:	Tintura colores oscuros una fase		
Operación:	Descrude 30 min.		
	En frío añadir		
1,00 cc/L	<i>Jabón desengrasante</i>	670,00 ml.	
2,00 gr/L	<i>Carbonato de Sosa</i>	1340,00 ml.	
	En frío 5 min. subir a 97°C, MANTENER 30 min. y VACIAR		
	BAÑO NUEVO. En frío añadir		
0,30 cc/L	<i>Dispersante</i>	200,00 ml.	
1,00 cc/L	<i>Jabón lubricante</i>	670,00 ml.	
1,00 gr/L	<i>Igualador</i>	670,00 ml.	
	Circular 5 min. y añadir		
4,10 %	Negro Directo CTN 800%	3444,00 gr.	
	Circular 10 min. y añadir		
0,50 gr/L	<i>Carbonato de Sosa</i>	340,00 gr.	
35,00 gr/L	<i>Sulfato de Sosa Anhidro</i>	23500,00 gr.	
	En frío 10 min. subir a 98°C, MANTENER 60 min. y muestra		
	REBAJAR a 45°C y VACIAR		



Figura A.13 Muestra CO 100% color negro

ANEXO B: Espectros de absorbancia de barrido en el rango visible (400 - 700 nm) registrados durante el tratamiento foto-Fenton a los EFTA

EFTA 1 (50%)

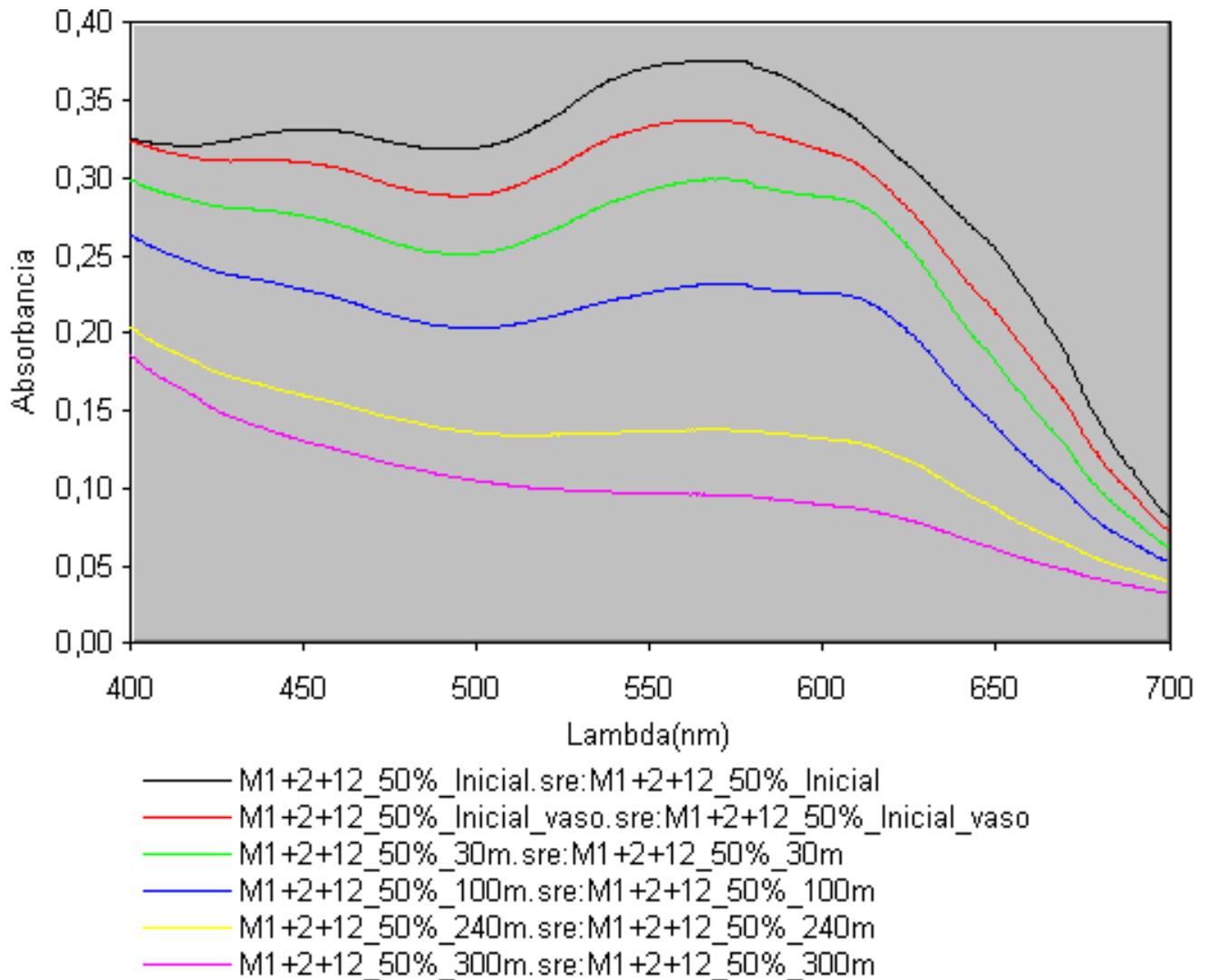


Figura B.1 Espectro de barrido visible EFTA 1 (50%)

EFTA 2

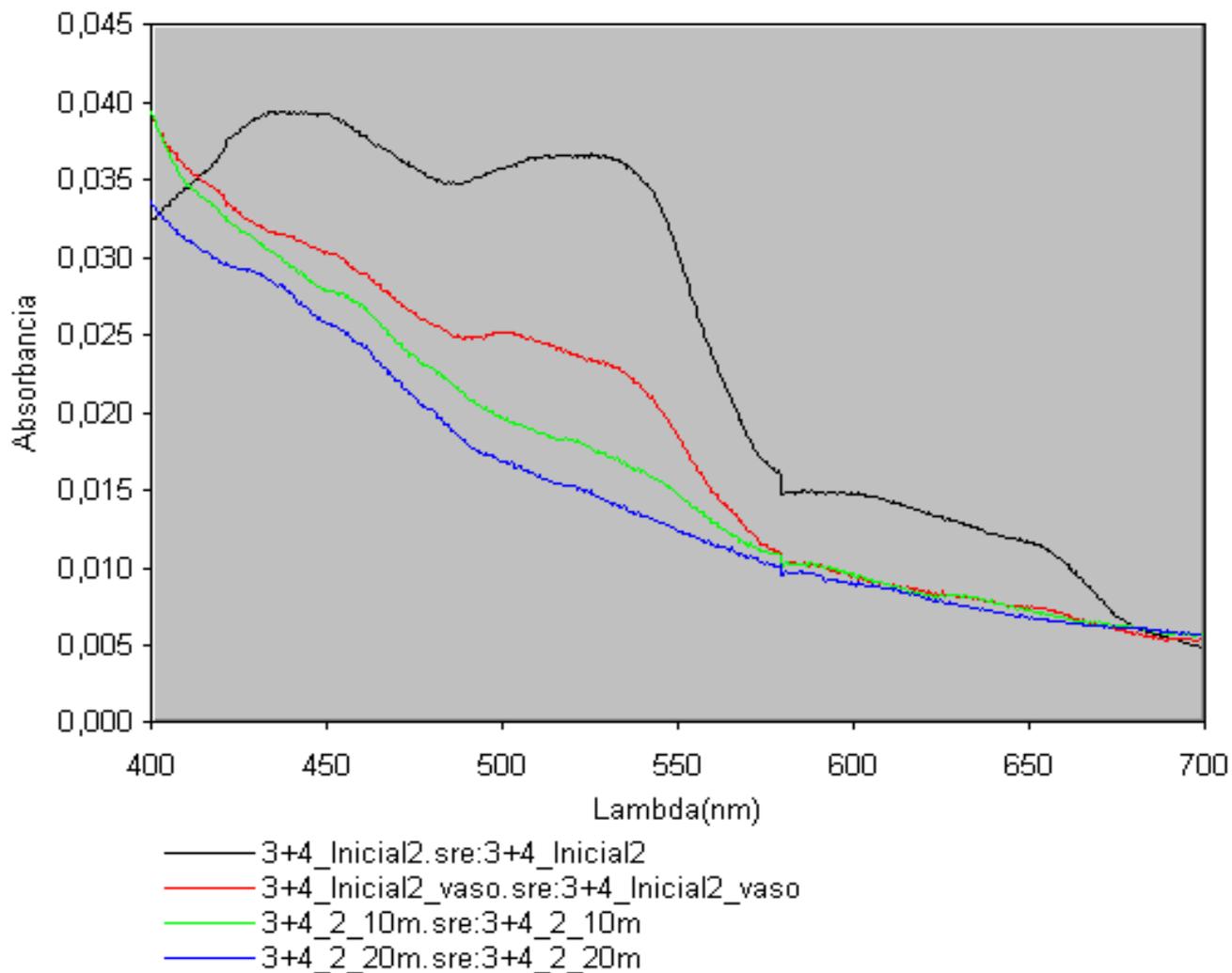
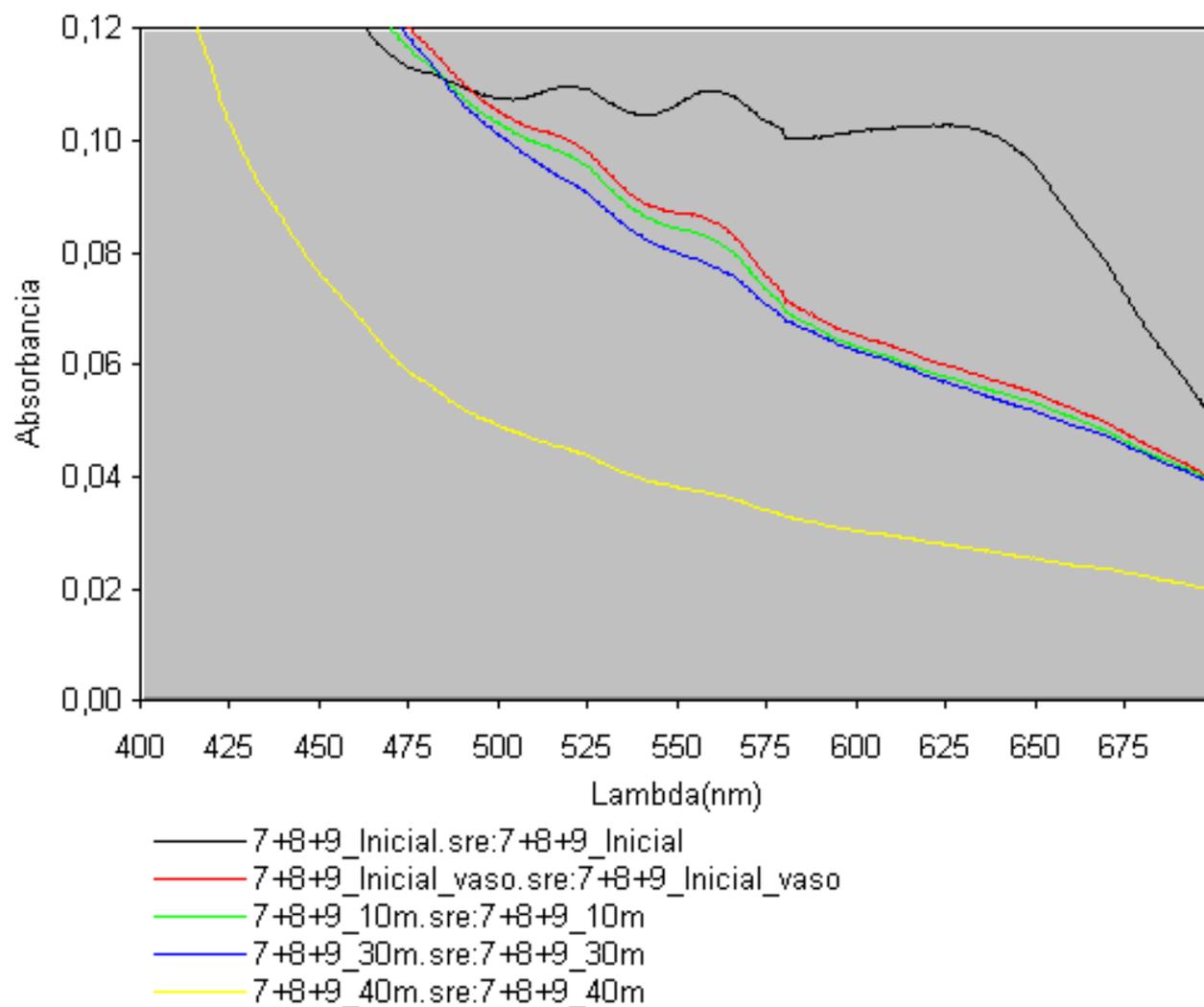
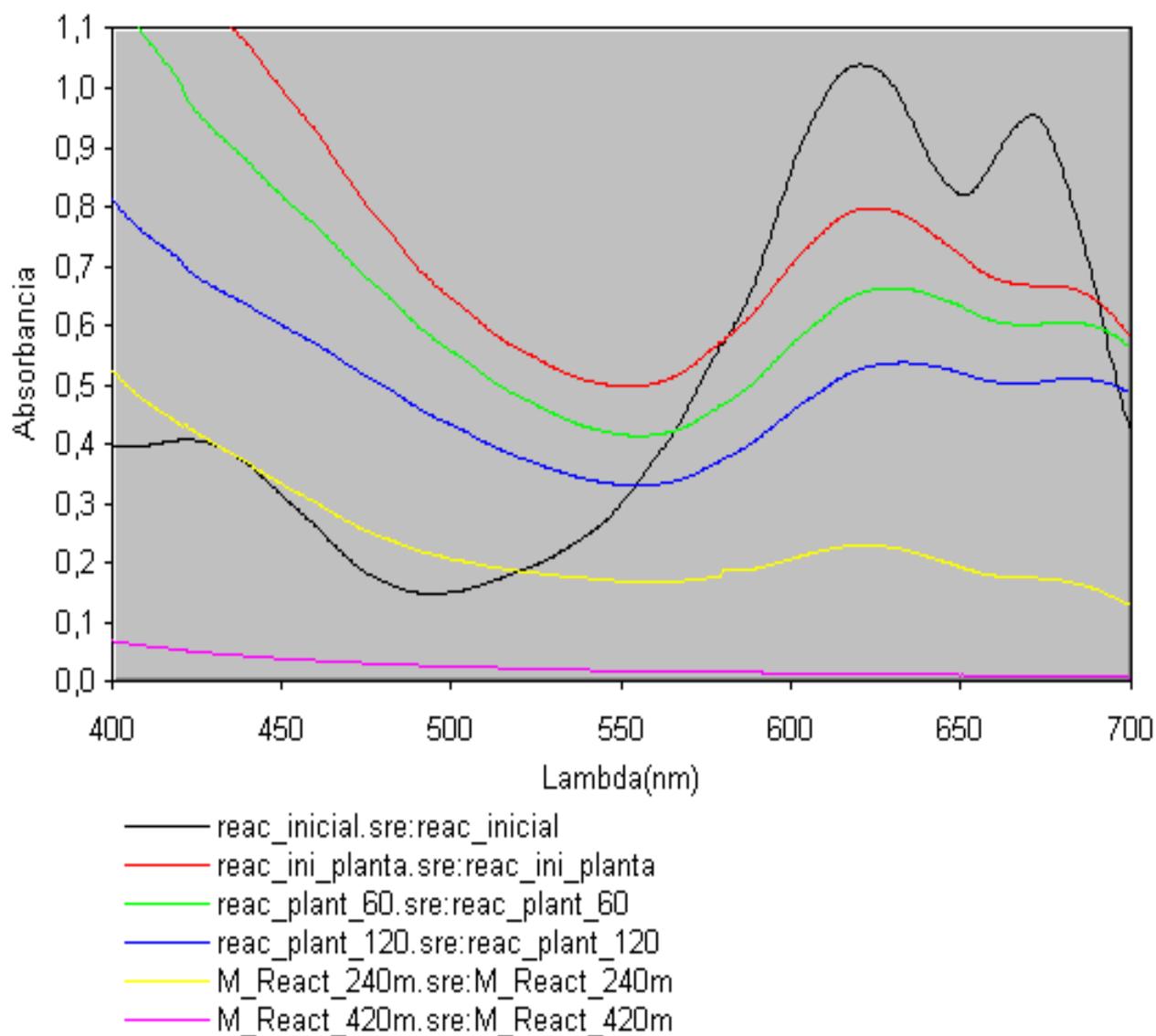
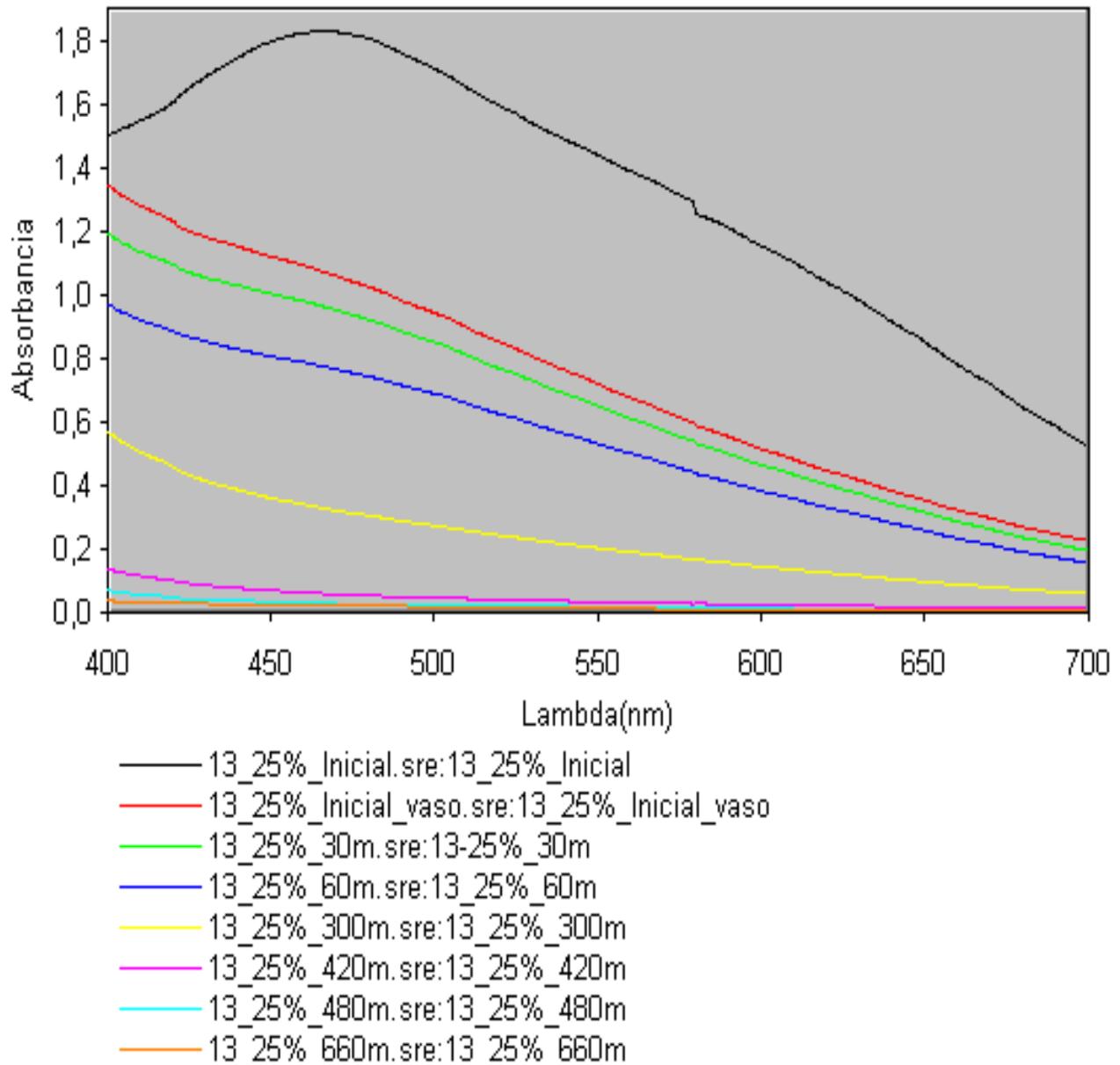


Figura B.2 Espectro de barrido visible EFTA 2

EFTA 3**Figura B.3 Espectro de barrido visível EFTA 3**

EFTA 4**Figura B.4 Espectro de barrido visible EFTA 4**

EFTA 5 (25%)**Figura B.5 Espectro de barrido visible EFTA 5 (25%)**

EFTA 6

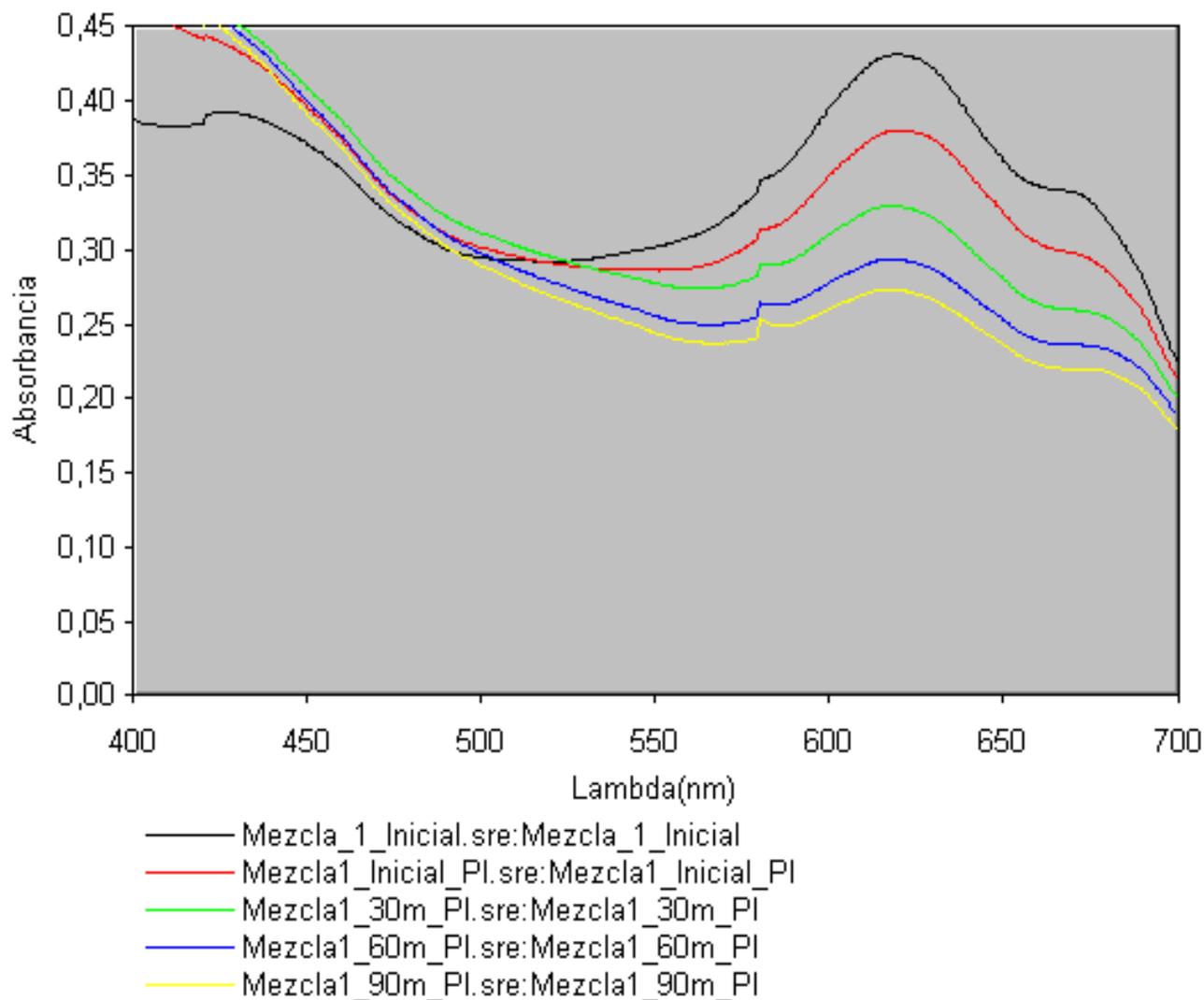


Figura B.6 Espectro de barrido visible EFTA 6

EFTA 7

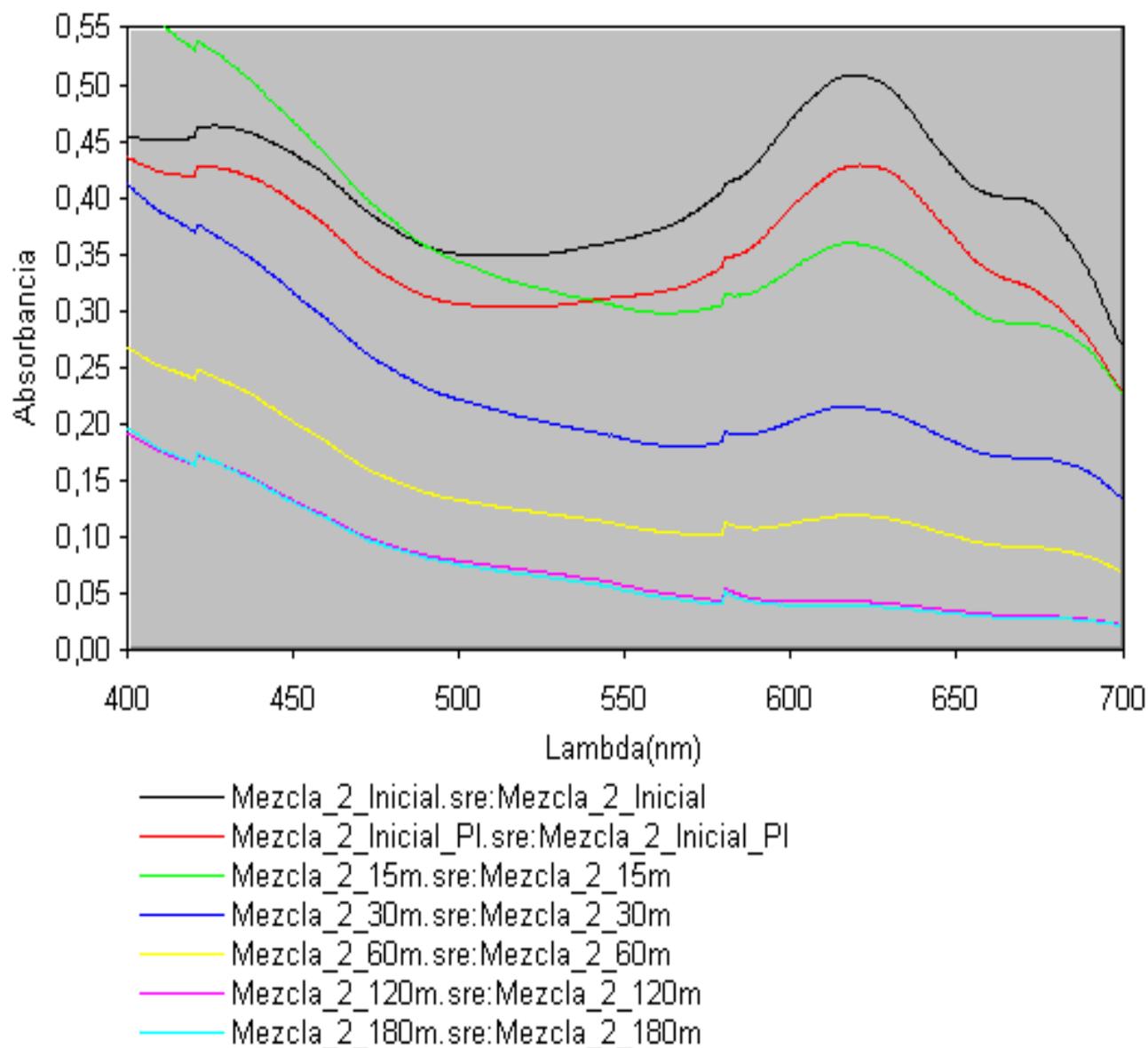
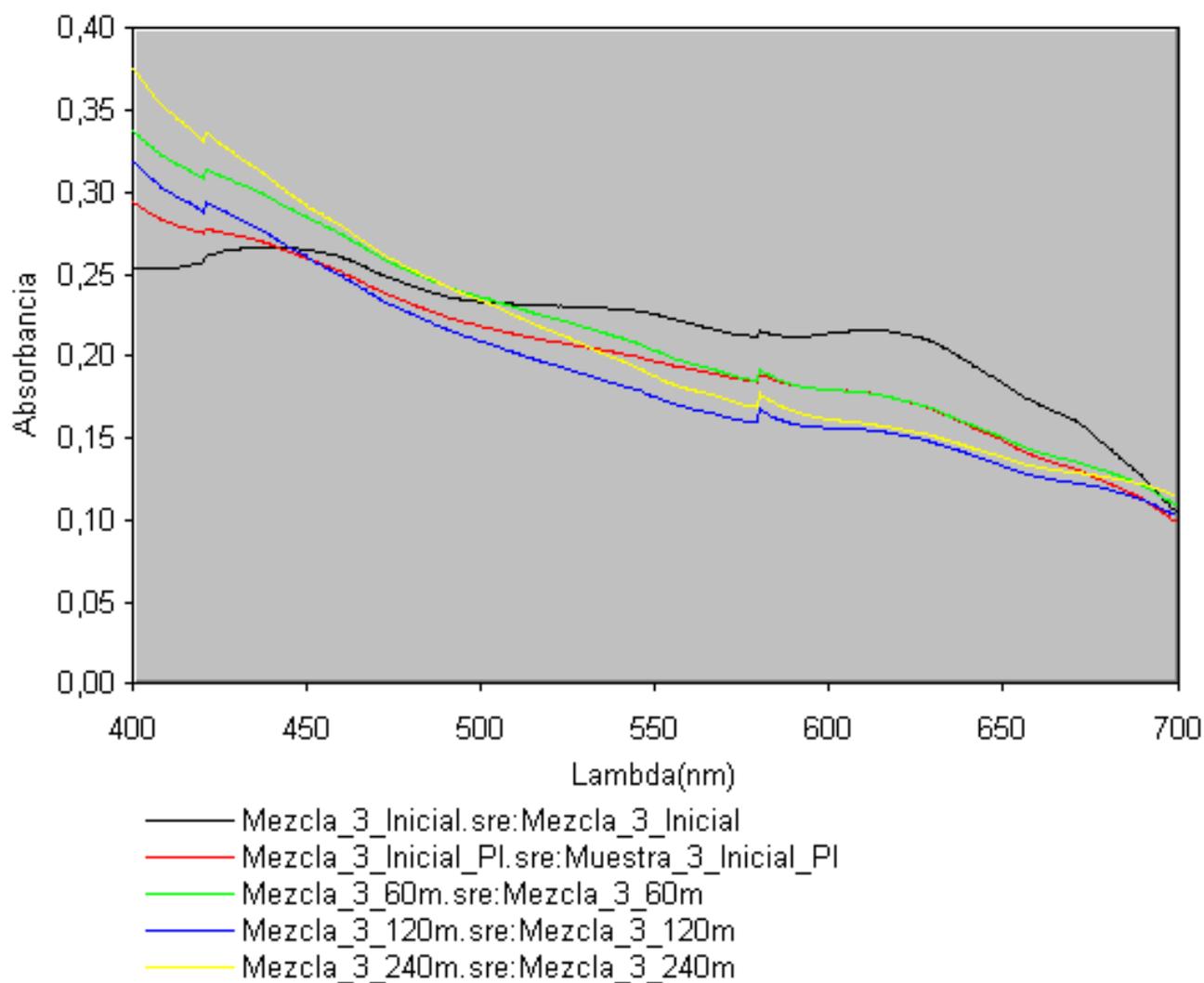


Figura B.7 Espectro de barrido visível EFTA 7

EFTA 8**Figura B.8 Espectro de barrido visible EFTA 8**

EFTA 9

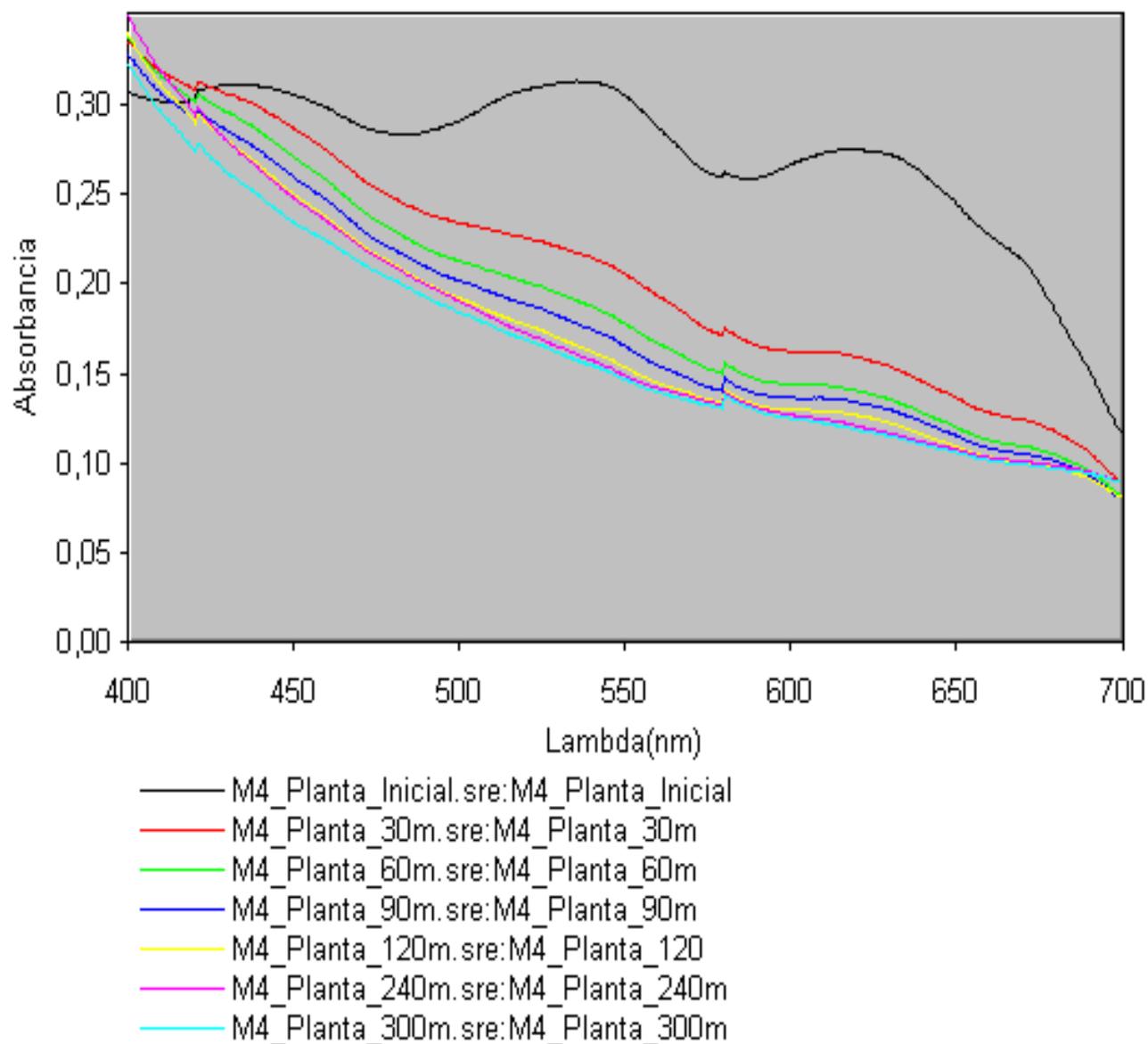


Figura B.9 Espectro de barrido visível EFTA 9

ANEXO C: Diseño de experimentos

Resultados del Diseño Factorial

A continuación se resumen los datos obtenidos tras realizar el experimental descrito en el apartado 5.5.1. a los efluentes textiles homogeneizados finales de las empresas (EFTTr 1, 2, 3 y 4). Éstos procedían del decantador final de la planta depuradora o planta de tratamiento instalada en las mismas empresas.

La siguiente Tabla C.1 muestra los valores medios finales alcanzados en las variables a minimizar aplicando los tratamientos de oxidación avanzada Fenton y foto-Fenton a los cuatro efluentes.

Tabla C.1 Valores medios finales y porcentajes para las variables a minimizar

Efluentes	Tratamiento	COD (mgC/L)			DQO (mgO ₂ /L)			ABSORBANCIA (UA)		
		Inicial	Final	% (-)	Inicial	Final	% (-)	Inicial	Final	% (-)
EHTr 1	Fenton	66	33	49.5	156.0	43.0	72.4	0.190	0.015	92.1
	foto-Fenton		27	59.5		46.5	70.2		0.010	94.8
EHTr 2	Fenton	76	37	50.9	138	34.0	75.4	0.207	0.019	90.8
	foto-Fenton		34	54.9		33.8	75.5		0.019	90.8
EHTr 3	Fenton	76	35	54.2	133	44.0	66.9	0.200	0.017	91.5
	foto-Fenton		33	56.5		41.5	68.8		0.014	93.0
EHTr 4	Fenton	298	129	56.7	459	102.0	77.8	0.484	0.063	87.0
	foto-Fenton		110	63.1		87.8	80.9		0.064	86.8

Los resultados conseguidos tras aplicar los tratamientos Fenton y foto-Fenton a los efluentes textiles finales demuestran la similar efectividad de ambos tratamientos.

En las tres variables que se pretendía minimizar (COD, DQO y Absorbancia) se ha conseguido una disminución relevante en sus valores. El porcentaje medio alcanzado en cada una de las variables ha sido muy similar considerando

independientemente cada uno de los cuatro efluentes tratados, tanto aplicando el método Fenton como foto-Fenton. Los mejores resultados se han logrado en la disminución de la absorbancia de los efluentes, llegando a porcentajes por encima del 86%.

La variable que se pretendía maximizar (Conductividad) ha aumentado en todos los efluentes aplicando ambos tratamientos (ver Tabla C.2). Se aprecia diferencia en los porcentajes de efectividad alcanzados, pero no con respecto al tratamiento sino al efluente tratado. Una posible explicación de esta diferencia podría ser la cantidad de peróxido de hidrógeno utilizada en el tratamiento para cada efluente. En el efluente EHTr 3 se utilizó la menor cantidad de reactivo (60 - 120 ml/L) correspondiendo respectivamente a un 23.4 y 46.7 % de la cantidad considerada estequiométrica.

Con la variable Tensión Superficial se pretendía conseguir el valor objetivo de 72.8 mN/m (valor de referencia del agua destilada a 20 °C). La diferencia con los valores medios finales ha sido en el peor de los casos menos de 14.8 mN/m. La aplicación de uno u otro tratamiento no influyó en los resultados finales.

Tabla C.2 Valores medios finales y porcentajes para Conductividad y Tensión Superficial

Efluentes	Tratamiento	CONDUCTIVIDAD ($\mu\text{S/cm}$)			TENSIÓN SUPERFICIAL (mN/m)		
		Inicial	Final	% (+)	Inicial	Final	% (-)
EHTr 1	Fenton	3704	6306	70.2	56.1	59.7	6.4
	foto-Fenton		6222	68.0		62.6	11.6
EHTr 2	Fenton	3510	4243	20.9	51.7	59.0	14.1
	foto-Fenton		4435	26.4		58.0	12.2
EHTr 3	Fenton	3280	3840	17.1	49.4	61.9	25.3
	foto-Fenton		3870	18.0		61.9	25.3
EHTr 4	Fenton	3630	5632	55.2	48.3	60.4	25.1
	foto-Fenton		6094	67.9		62.0	28.4

Estos resultados indican que la aplicación de los tratamientos Fenton y foto-Fenton a los efluentes finales textiles resulta efectiva principalmente para la disminución de su absorbancia. En todos estos casos los bajos valores de absorbancia que presentan las aguas tras su tratamiento indica que pueden ser reutilizadas en nuevos procesos textiles e incluso en nuevas tinturas.

Posteriormente se analizaron los resultados comparando la influencia de los factores (cantidad de H_2O_2 , tratamiento, temperatura, y cantidad de sulfato ferroso) para cada uno de los parámetros respuesta, las interacciones a dos niveles que se producen y los valores óptimos de tratamiento para cada uno de los cuatro efluentes.

Los resultados detallados del ANOVA (Análisis de la Varianza), la significatividad de cada uno de los factores para cada parámetro, sus efectos simples e interacciones, las gráficas de efectos e interacciones y el cálculo de valores óptimos se encuentran también en este ANEXO C.

Para los efluentes EHTr 2 y 3 ninguno de los factores ni sus interacciones resultaron significativos. Esto indica que no existen diferencias estadísticamente significativas entre los niveles de los factores y sus interacciones. En el EHTr 1 todos los factores y sus interacciones a 2 niveles destacaban como significativas únicamente con respecto al COD.

Como indica el diagrama de Pareto (Figura C.1) el factor más importante respecto al COD en este EHTr 1 es la temperatura, a $60^\circ C$ se consiguen los valores mínimos de COD. El segundo factor más importante es la cantidad de peróxido de hidrógeno, siendo 180 mg/L de H_2O_2 (0.6 ml/L (30%)) la cantidad que minimiza el valor de COD. Los p-valor correspondientes al tratamiento y a las interacciones a dos niveles son también significativamente relevantes. Para el resto de variables respuesta de este efluente EHTr 1 ninguno de los factores ni sus interacciones resultaron significativos.

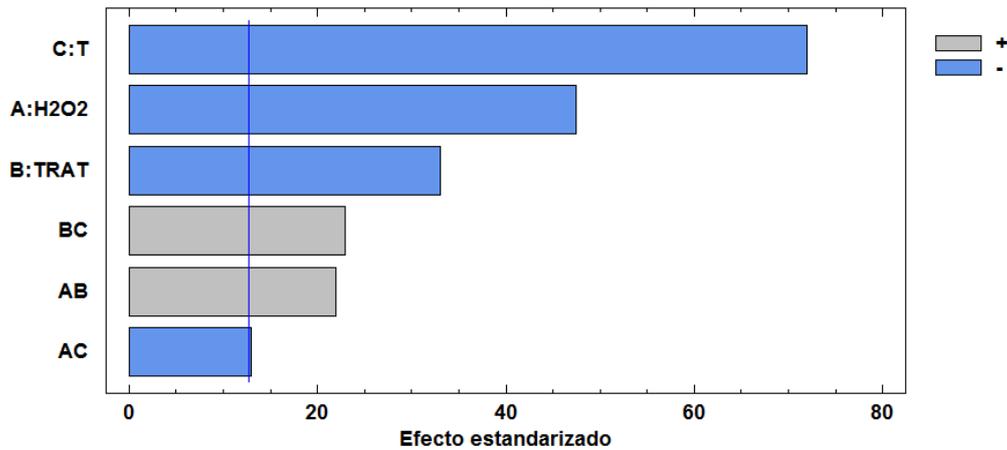


Figura C.1 Diagrama de Pareto para COD (EHTr 1)

En el efluente EHTr 4 destacaron como factores significativos para minimizar la Absorbancia las interacciones AB (H_2O_2 - Tratamiento), AC (H_2O_2 - Temperatura) y la temperatura. La interacción AB que minimiza la Absorbancia del efluente 4 es 360 mg/L de H_2O_2 (1.2 ml/L (30%)) y tratamiento foto-Fenton. La interacción AC que minimiza la Absorbancia es 360 mg/L de H_2O_2 (1.2 ml/L (30%)) y temperatura 20 °C. La temperatura con la que se consigue minimizar la absorbancia es la de 20 °C. También los factores significativamente relevantes para incrementar la Tensión superficial fueron la cantidad de Fe^{2+} , la temperatura y la interacción AB (H_2O_2 - Tratamiento). Se consigue aumentar la Tensión Superficial utilizando en los tratamientos 5 mg/L de Fe^{2+} y temperatura de 20 °C. La interacción AB que incrementa la Tensión superficial del efluente 4 es 360 mg/L de H_2O_2 (1.2 ml/L (30%)) y tratamiento foto-Fenton.

Tras analizar los valores óptimos de los factores para optimizar las variables en cada uno de los efluentes, se concluye que el factor peróxido de hidrógeno (H_2O_2) es el que más influye sobre el conjunto de las variables respuesta estudiadas. En los cuatro efluentes y en casi todas las variables predomina el valor alto para minimizar los valores de DQO y absorbancia en los efluentes finales tratados, como también han demostrado otros estudios (Fernández, Larrechi et al. 2010).

Con estas series de pruebas, además del estudio estadístico y diseño experimental, también se pretendía alcanzar la optimización del tratamiento de oxidación avanzada. Es por ello que los valores utilizados para el factor H_2O_2 fueron siempre inferiores a la cantidad estequiométrica recomendada para la oxidación de la materia orgánica presente en el efluente. En la siguiente Tabla C.3 se resumen la cantidad estequiométrica de peróxido para cada efluente, las utilizadas en las pruebas y los porcentajes correspondientes.

Tabla C.3 Cantidad de H_2O_2 estequiométrica para cada efluente y cantidades utilizadas

Efluentes	DQO Inicial (mgO_2/L)	H_2O_2 (mg/L) Estequiométrica	H_2O_2 (mg/L) Utilizada	%
EHTr 1	156.0	300.0	90 - 180	30 - 60
EHTr 2	136.0	260.0	90 - 180	35 - 70
EHTr 3	133.0	257.0	60 - 120	23 - 47
EHTr 4	459.0	887.0	180 - 360	20 - 40

Como queda probado por los valores finales medios conseguidos tras las pruebas (ver Tabla C.3) incluso utilizando en el EHTr 4 un 20 % de la cantidad estequiométrica de peróxido de hidrógeno, se alcanzaron disminuciones superiores al 80 % de su Absorbancia inicial aplicando cualquiera de los dos tratamientos.

Mientras que en los EHTr 1, 2 y 3 la cantidad utilizada de Fe^{2+} para ambos tratamientos fue de 5 mg/L para el EHTr 4 se añadió como factor cuantitativo a dos niveles: (3 mg/L / 5 mg/L). En análisis estadístico con respecto a los valores óptimos indicó que para todas las variables respuesta resulta mejor utilizar el valor alto de 5 mg/L.

Con respecto a las dos alternativas de tratamiento (Fenton / foto-Fenton), el estudio estadístico parece indicar que se consigue minimizar algo más los valores de COD en los efluentes aplicando el tratamiento foto-Fenton. Sin embargo, no ocurre lo mismo con el resto de las variables porque con cualquiera de los dos procesos se alcanzan valores similares. La aplicación de

uno de los dos tratamientos estaría condicionada a otros aspectos como el reactor que se disponga o se pretenda utilizar. A mayor DQO inicial mayor cantidad de H_2O_2 se necesita para su tratamiento y el tiempo de tratamiento en el proceso Fenton se incrementa significativamente hasta el completo consumo del peróxido de hidrógeno.

La aplicación de los tratamientos de oxidación avanzada a las dos temperaturas estudiadas (20 °C y 60 °C) no ha resultado un factor significativo en todos los efluentes. Aparte de ser el factor más importante respecto al COD en el EHTr 1 utilizar la temperatura de 60 °C, para el resto de variables en este efluente los valores óptimos recomiendan utilizar la temperatura de 20 °C. En el EHTr 2 y aunque no presenta significatividad los valores óptimos para todas las variables también se consiguen con la temperatura de 60 °C. Para el EHTr 3 los óptimos con temperatura a 20 °C se logran para las variables DQO, Absorbancia y Tensión Superficial, mientras que para el COD y la Conductividad con la temperatura de 60 °C se alcanza su optimización. En el EHTr 4 tampoco presenta significatividad pero los valores óptimos para todas las variables se consiguen con la temperatura de 20 °C. Por tanto, la utilización de una temperatura baja o alta durante el tratamiento de los efluentes textiles finales no ha demostrado ser un factor significativo para todas las variables.

Considerando los resultados obtenidos y los análisis estadísticos de éstos, la significatividad de los factores y el cálculo de valores óptimos parecen existir ciertas interacciones entre los efectos más importantes de los factores y cada uno de los distintos efluentes. Aunque se apliquen idénticos tratamientos con los mismos factores experimentales a estos efluentes textiles finales, las diferencias entre los valores iniciales de las diferentes variables que los caracterizan podrían justificar estas interacciones. Pese a todo ello, los resultados logrados aplicando estos tratamientos de oxidación avanzada a los efluentes textiles permiten su completa decoloración y parcial mineralización, lo que permite su posterior reutilización.

Resultados del Diseño Doehlert

A continuación se resumen los datos obtenidos tras realizar el experimental descrito en el apartado 5.5.2. a los efluentes textiles homogeneizados finales de las empresas (EHTr 5, EHTr 7 y EHTr 8). Éstos procedían del decantador final de la planta depuradora o planta de tratamiento instalada en las mismas empresas.

Como las variables estudiadas son independientes y se quiere evaluar su interacción entre ellas, se utilizó un modelo de segundo orden de regresión múltiple (ver apartado 5.5.2.).

El diseño se define considerando el número de variables (X_i) y los valores codificados (C_i) de la matriz experimental. La relación entre los valores codificados y los valores reales viene dada por la ecuación:

$$C_i = \left(\frac{X_i - X_i^0}{\Delta X_i} \right) \alpha_i \quad (\text{C.1})$$

Donde

C_i es el valor codificado asociado al nivel del factor i

X_i es el valor real en el experimento

X_i^0 es el valor real para el punto central en el dominio experimental

ΔX_i es el valor del incremento en los valores reales

α_i es el valor codificado límite para cada factor

Las variables elegidas que el diseño factorial demostró ser las más significativas fueron la característica inicial del efluente (en cuanto a absorbancia), la cantidad de peróxido de hidrógeno y la concentración de Fe (II). Se estableció que la concentración de H_2O_2 era la más influyente, por lo que se le asignó los máximos niveles de variabilidad (7), siguiéndole en importancia la absorbancia del efluente (5) y por último la cantidad de Fe (II) 3 niveles.

La respuesta utilizada en este diseño fue la absorbancia final, parámetro que se consideró de gran importancia para la reutilización de estos efluentes textiles.

Aplicando el diseño experimental Doehlert para tres factores resultan 15 pruebas, como anteriormente se ha indicado en el apartado 5.5.4. Por tanto, con las aguas del efluente EHTr 5, se realizaron un total de 15 pruebas, las dos últimas repeticiones del punto central para la validación el modelo. En los EHTr 7 y EHTr 8 se utilizó la concentración optimizada obtenida de dicho diseño experimental.

En la Tabla 5.27 ya vista anteriormente, se resumen las pruebas realizadas, los valores codificados y los experimentales utilizados para cada una de las 15 pruebas del EHTr 5. En la Tabla C.4 se pueden ver los resultados experimentales conseguidos al aplica este diseño:

Tabla C.4 Pruebas realizadas con el diseño Doehlert para tres factores

Pruebas	Valores experimentales			Respuesta experimental
	X ₁ (Abs.) (UA)	X ₂ (H ₂ O ₂) (mg/L)	X ₃ (Fe ²⁺) (mg/L)	Absorbancia final
1	0.290	270	4	0.042
2	0.430	270	4	0.095
3	0.360	450	4	0.027
4	0.360	330	5	0.058
5	0.150	270	4	0.000
6	0.220	90	4	0.051
7	0.220	210	3	0.026
8	0.360	90	4	0.100
9	0.360	210	3	0.074
10	0.220	450	4	0.000
11	0.290	390	3	0.019
12	0.220	330	5	0.000
13	0.290	150	5	0.068
14	0.290	270	4	0.045
15	0.290	270	4	0.038

El análisis de los resultados obtenidos en el diseño Doehlert se realizó con el programa informático STATGRAPHICS® Centurion XVI de StatPoint Technologies, U.S.A. Se utilizó la metodología multifactorial ANOVA (Análisis de la Varianza) para la estimación de los principales parámetros estadísticos de bonanza del modelo.

El modelo obtenido se ajusta linealmente a la siguiente recta, con un valor de R^2 de 0.9901:

$$y = 0.0417 + 0.0465x_1 + 0.0370x_2 + 0.0014x_3 + 0.0058x_1^2 + 0.0018x_2^2 - 0.0032x_3^2 - 0.0127x_1x_2 + 0.0106x_1x_3 - 0.0071x_2x_3 \quad (\text{C.2})$$

Para el estudio de la significancia estadística de cada variable independiente se compara su cuadrado medio contra un estimado del error experimental (p-valor), el cual deber ser menor que 0.5 para que indique un nivel de confianza del 95%. En la Tabla C.5 y en la Figura C.2 se observan los resultados obtenidos en este diseño:

Tabla C.5 Análisis de varianza para absorbancia final

Fuente	Suma de cuadrados	GI	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
A: Abs. Inicial	0.008649	1	0.008649	275.15	0.0000
B: H ₂ O ₂	0.00546133	1	0.00546133	173.74	0.0000
C: Fe(II)	0.00000834002	1	0.00000834002	0.27	0.6284
AA	0.0000408333	1	0.0000408333	1.30	0.3060
AB	0.000121	1	0.000121	3.85	0.1070
AC	0.0000676504	1	0.0000676504	2.15	0.2023
BB	0.00000403333	1	0.00000403333	0.13	0.7348
BC	0.0000300196	1	0.0000300196	0.96	0.3733
CC	0.000013346	1	0.000013346	0.42	0.5434
Error total	0.000157167	5	0.0000314333		
Total (corr.)	0.0145257	14			

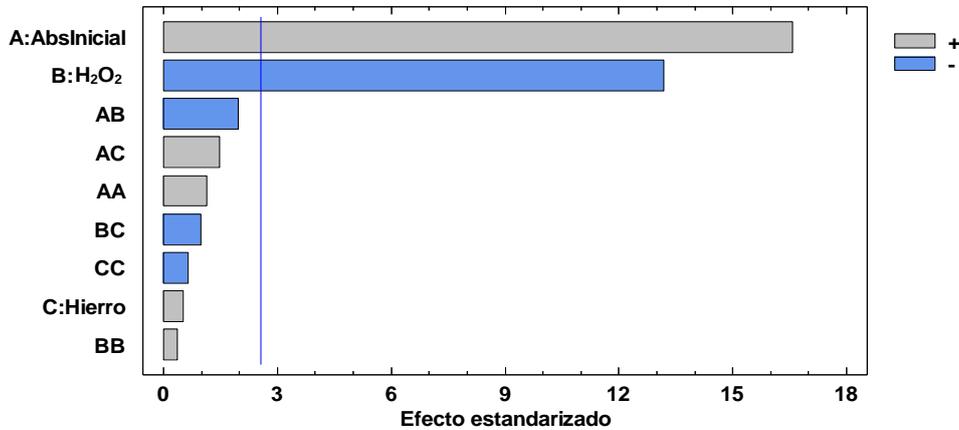


Figura C.2 Diagrama de Pareto para Absorbancia final

Los valores de P demuestran la significatividad de la absorbancia inicial y del peróxido de hidrógeno en la respuesta final buscada (absorbancia final) lo que verifica la importancia que se le ha otorgado a estos dos factores (7 niveles y 5 niveles respectivamente) en la implantación del diseño. La concentración de Fe (II) como se esperaba no resultó significativa; en cuanto a las interacciones entre las distintas variables se observó que no presentan valores relevantes.

Se buscó optimizar el diseño para alcanzar una respuesta mínima, es decir, un valor de absorbancia final cercano a 0.010 UA que se estableció como valor de referencia para la posible reutilización de los efluentes. Este valor se obtuvo a partir de la ecuación (C.2 , considerando que de los dos factores significativos sólo se puede modifica la concentración de peróxido de hidrógeno (buscando la óptima) ya que la absorbancia inicial depende directamente del efluente a tratar. El valor obtenido fue cercano a 110 mg/L de H₂O₂. Este valor se utilizó en el tratamiento de los EHTr 7 y EHTr 8 en planta piloto solar.

9. REFERENCIAS

- Acher, A., E. Fischer, et al. (1990). "Photochemical disinfection of effluents—pilot plant studies." Water Research **24**(7): 837-843.
- Agliana, L. (2003). "Technological solutions for energy in the textile industry." Revista de la Industria Textil **409**: 60-74.
- Agudelo, C. A., M. J. Lis, et al. (2006). "Dyeing in baths of direct reutilization: Microfibres of polyester with dispersed dyes." Boletín Intexter del Instituto de Investigación Textil y de Cooperación Industrial(129): 13-20.
- Aguedach, A., S. Brosillon, et al. (2005). "Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide." Applied Catalysis B: Environmental **57**(1): 55-62.
- Agüir, L. (2005). Purificación de aguas residuales procedentes del proceso de tintado utilizando técnicas de oxidación avanzada a escala semiindustrial. Departamento de Ingeniería Textil y Papelera. Valencia (Alcoy Campus), Spain, Universitat Politècnica de València (UPV). **TFG**: 127.
- Ajona, J. I. and A. Vidal (2000). "The use of CPC collectors for detoxification of contaminated water: Design, construction and preliminary results." Solar Energy **68**(1): 109-120.
- Akpan, U. G. and B. H. Hameed (2009). "Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review." Journal of Hazardous Materials **170**(2-3): 520-529.
- Al-Ekabi, H. and N. Serpone (1988). "Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. 1. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over TiO₂ supported on a glass matrix." Journal of physical chemistry **92**(20): 5726-5731.
- Al-Kdasi, A., A. Idris, et al. (2004). "Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes—a review." Global Nest Int J **6**(3): 222-230.
- Al-Momani, F., E. Touraud, et al. (2002). "Biodegradability enhancement of textile dyes and textile wastewater by VUV photolysis." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **153**(1-3): 191-197.
- Alfano, O. M., D. Bahnemann, et al. (2000). "Photocatalysis in water environments using artificial and solar light." Catalysis Today **58**(2): 199-230.
- Alfano, O. M., M. I. Cabrera, et al. (1997). "Photocatalytic reactions involving hydroxyl radical attack: I. Reaction kinetics formulation with explicit photon absorption effects." Journal of Catalysis **172**(2): 370-379.
- Ali, N., A. Hameed, et al. (2009). "Physicochemical characterization and Bioremediation perspective of textile effluent, dyes and metals by indigenous Bacteria." Journal of Hazardous Materials **164**(1): 322-328.
- Alinsafi, A., F. Evenou, et al. (2007). "Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis." Dyes and Pigments **74**(2): 439-445.
- Allen, A. O., C. J. Hochanadel, et al. (1952). "Decomposition of water and aqueous solutions under mixed fast neutron and gamma radiation." Journal of physical chemistry **56**(5): 575-586.

- Amat, A. M., A. Arques, et al. (2004). "Photo-fenton reaction for the abatement of commercial surfactants in a solar pilot plant." Solar Energy **77**(5): 559-566.
- Amat, A. M., A. Arques, et al. (2007). "Degradation of rosolic acid by advanced oxidation processes: ozonation vs. solar photocatalysis." Desalination **212**(1-3): 114-122.
- Ananthashankar, R. (2012). Treatment of Textile Effluent Containing Reactive Red 120 dye using Advanced Oxidation. Department of Process Engineering and Applied Science. Halifax, Canada, Dalhousie University. **Thesis Master of Applied Science**: 145.
- Anderson, J. (2003). "The environmental benefits of water recycling and reuse." Water Supply **3**(4): 1-10.
- Andreozzi, R., V. Caprio, et al. (1999). "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery." Catalysis Today **53**(1): 51-59.
- Andrés, B. (2007). Estudio y propuesta de minimización de vertidos de aguas depuradas mediante recirculación parcial de aguas del proceso de una empresa del sector textil. Departamento de Ingeniería Textil y Papelera. Valencia (Alcoy Campus), Spain, Universitat Politècnica de València (UPV). **TFG**: 119.
- Andronic, L. and A. Duta (2008). "The influence of TiO₂ powder and film on the photodegradation of methyl orange." Materials Chemistry and Physics **112**(3): 1078-1082.
- Anjaneyulu, Y., N. Sreedhara Chary, et al. (2005). "Decolourization of industrial effluents - Available methods and emerging technologies - A review." Reviews in Environmental Science and Biotechnology **4**(4): 245-273.
- APHA-AWWA-WEF (2005). "Standard methods for the examination of water and wastewater, 1060 Collection and preservation of samples."
- APHA-AWWA-WEF (2005). "Standard methods for the examination of water and wastewater, 3500-Fe B Phenantroline Method."
- Araujo, P. and S. Janagap (2012). "Doehlert uniform shell designs and chromatography." Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences **910**: 14-21.
- Arques, A., A. M. Amat, et al. (2007). "Detoxification and/or increase of the biodegradability of aqueous solutions of dimethoate by means of solar photocatalysis." Journal of Hazardous Materials **146**(3): 447-452.
- Arslan-Alaton, I., A. Akin, et al. (2010a). "An optimization and modeling approach for H₂O₂/UV-C oxidation of a commercial non-ionic textile surfactant using central composite design." Journal of Chemical Technology and Biotechnology **85**(4): 493-501.
- Arslan-Alaton, I., A. Akin, et al. (2011). "Modeling partial oxidation of a commercial textile surfactant formulation with the H₂O₂/UV-C process." Photochemical and Photobiological Sciences **10**(3): 396-402.
- Arslan-Alaton, I., I. Akmeahmet Balcioğlu, et al. (2002). "Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes." Water Research **36**: 1143-1154.

- Arslan-Alaton, I. and I. Alaton (2007). "Degradation of xenobiotics originating from the textile preparation, dyeing, and finishing industry using ozonation and advanced oxidation." Ecotoxicology and Environmental Safety **68**(1): 98-107.
- Arslan-Alaton, I., E. U. Cokgor, et al. (2007b). "Integrated photochemical and biological treatment of a commercial textile surfactant: Process optimization, process kinetics and COD fractionation." Journal of Hazardous Materials **146**(3): 453-458.
- Arslan-Alaton, I. and E. Erdinc (2006b). "Effect of photochemical treatment on the biocompatibility of a commercial nonionic surfactant used in the textile industry." Water Research **40**(18): 3409-3418.
- Arslan-Alaton, I., G. Insel, et al. (2006). "Effect of textile auxiliaries on the biodegradation of dyehouse effluent in activated sludge." Chemosphere **62**(9): 1549-1557.
- Arslan-Alaton, I., G. Tureli, et al. (2009b). "Optimization of the photo-Fenton-like process for real and synthetic azo dye production wastewater treatment using response surface methodology." Photochemical and Photobiological Sciences **8**(5): 628-638.
- Arslan, I., I. Akmehmet Balcioglu, et al. (1999a). "Oxidative treatment of simulated dyehouse effluent by UV and near-UV light assisted Fenton's reagent." Chemosphere **39**(15): 2767-2783.
- Arslan, I. and I. A. Balcioglu (1999). "Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: A comparative study." Dyes and Pigments **43**(2): 95-108.
- Arslan, I., I. A. Balcioglu, et al. (2000). "Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO₂-photocatalysts." Applied Catalysis B: Environmental **26**(3): 193-206.
- Arslan, I., I. A. Balcioglu, et al. (2000b). "Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A processes." Dyes and Pigments **47**(3): 207-218.
- Arslan, I., I. A. Balcioglu, et al. (2000a). "H₂O₂/UV-C and Fe²⁺/H₂O₂/UV-C versus TiO₂/UV-A treatment for reactive dye wastewater." Journal of Environmental Engineering **126**(10): 903-911.
- Asgher, M. (2012). "Biosorption of reactive dyes: A review." Water, Air, and Soil Pollution **223**(5): 2417-2435.
- Augugliaro, V., C. Baiocchi, et al. (2002a). "Sunlight photocatalytic degradation of azo-dyes in aqueous suspension of polycrystalline TiO₂." Fresenius Environmental Bulletin **11**(8): 459-465.
- Augugliaro, V., C. Baiocchi, et al. (2002). "Azo-dyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO₂ under solar irradiation." Chemosphere **49**(10): 1223-1230.
- Azbar, N., T. Yonar, et al. (2004). "Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent." Chemosphere **55**(1): 35-43.
- Bach, E. and E. Schollmeyer (2007). Supercritical fluid textile dyeing technology. Environmental Aspects of Textile Dyeing. R. M. Christie, Woodhead Publishing: 93-115.

- Bahnemann, D. (2004). "Photocatalytic water treatment: Solar energy applications." Solar Energy **77**(5): 445-459.
- Banchero, M. (2013). "Supercritical fluid dyeing of synthetic and natural textiles – a review." Coloration Technology **129**(1): 2-17.
- Bandala, E. R., C. A. Arancibia-Bulnes, et al. (2004). "Solar photoreactors comparison based on oxalic acid photocatalytic degradation." Solar Energy **77**(5): 503-512.
- Bandala, E. R. and C. Estrada (2007). "Comparison of solar collection geometries for application to photocatalytic degradation of organic contaminants." Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME **129**(1): 22-26.
- Barb, W. G., J. H. Baxendale, et al. (1949). "Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide." Nature **163**(4148): 692-694.
- Barb, W. G., J. H. Baxendale, et al. (1951). "Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I. - The ferrous ion reaction." Transactions of the Faraday Society **47**: 462-500.
- Barb, W. G., J. H. Baxendale, et al. (1951a). "Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part II. - The ferric ion reaction." Transactions of the Faraday Society **47**: 591-616.
- BAT (1997). Good Practice Guide: Water and chemical use in the textile dyeing and finishing industry. Environmental Technology Best Practice Programme, Department of Trade and Industry and Department of the Environment initiative, UK: 35.
- BAT (2003). Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Reference Document on Best Available Techniques for the Textiles Industry. Best Available Techniques, European Commission: 626.
- BAT (2013). NRDC's 10 Best Practices for textile mills to save money and reduce pollution. Practical guide for responsible sourcing. New York, USA, Natural Resources Defense Council (NRDC): 32.
- Bauer, C., P. Jacques, et al. (2001). "Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **140**(1): 87-92.
- Bauer, R. and H. Fallmann (1997). "The Photo-Fenton oxidation - A cheap and efficient wastewater treatment method." Research on Chemical Intermediates **23**(4): 341-354.
- Bauer, R., G. Waldner, et al. (1999). "The photo-Fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment– novel developments." Catalysis Today **53**(1): 131-144.
- Bautista, P., A. F. Mohedano, et al. (2008). "An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment." Journal of Chemical Technology and Biotechnology **83**(10): 1323-1338.
- Baxendale, J. H. and J. A. Wilson (1957). "The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities." Transactions of the Faraday Society **53**: 344-356.
- Bergenthal, J. F. (1984). Wastewater recycle and reuse potential for indirect discharge textile finishing mills. Volume 1. Technical report. NTIS. SPRINGFIELD, VA (USA): 212.

- Bergenthal, J. F., J. Eapen, et al. (1985). Full-scale Demonstration of Textile Dye Wastewater Reuse. Proceedings of the Industrial Waste Conference.
- Bernabeu, A., R. F. Vercher, et al. (2011). "Solar photocatalysis as a tertiary treatment to remove emerging pollutants from wastewater treatment plant effluents." Catalysis Today **161**(1): 235-240.
- Bide, M. (2007). Environmentally responsible dye application. Environmental Aspects of Textile Dyeing. R. M. Christie, Woodhead Publishing: 74-92.
- Bishop, D. F., G. Stern, et al. (1968). "Hydrogen Peroxide Catalytic Oxidation of Refractory Organics in Municipal Waste Waters." Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development **7**(1): 110-117.
- Bisschops, I. and H. Spanjers (2003). "Literature review on textile wastewater characterisation." Environmental Technology **24**(11): 1399-1411.
- Bixio, D., C. Thoeve, et al. (2006). "Wastewater reuse in Europe." Desalination **187**(1-3): 89-101.
- Bixio, D., C. Thoeve, et al. (2008). "Water reclamation and reuse: implementation and management issues." Desalination **218**(1-3): 13-23.
- Blanco, J. (2002). "Desarrollo de colectores solares CPC para aplicaciones fotoquímicas de degradación de contaminantes persistentes en agua." Colección Documentos Ciemat: 1-277.
- Blanco, J., P. Fernández-Ibáñez, et al. (2007). "Solar photo catalytic detoxification and disinfection of water: Recent overview." Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME **129**(1): 4-15.
- Blanco, J., S. Malato, et al. (2009). "Review of feasible solar energy applications to water processes." Renewable and Sustainable Energy Reviews **13**(6-7): 1437-1445.
- Blanco, J., S. Malato, et al. (1999). "Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications." Solar Energy **67**(4-6): 317-330.
- Blanco, J., S. Malato, et al. (2005). The Albaida plant: First commercial step in solar detoxification.
- Blanco, J., F. Torrades, et al. (2012). "Fenton and biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse." Desalination **286**: 394-399.
- Blanco, J., F. Torrades, et al. (2014). "Photo-Fenton and sequencing batch reactor coupled to photo-Fenton processes for textile wastewater reclamation: Feasibility of reuse in dyeing processes." Chemical Engineering Journal **240**: 469-475.
- Blanco Jurado, J. (2009). Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y foto-Fenton. Escola Tècnica Superior d'Enginyers de Camins, Canals i Ports de Barcelona. Barcelona, Spain, Universitat Politècnica de Catalunya. **Tesis Máster en Ingeniería Ambiental**: 152.
- Blesa, M. A. and B. Sánchez (2001). Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. La Plata, Argentina, CYTED VIII-G.

- Bolton, J. R., K. G. Bircher, et al. (2001). "Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems." Pure and Applied Chemistry **73**(4): 627-637.
- Bolton, J. R. and S. R. Cater (1994). Homogeneous photodegradation of pollutants in contaminated water. An introduction. Surface and Aquatic Environmental Photochemistry. G. Helz, R. G. Zepp and D. Crosby. Boca Raton, USA, CRC Press: 467-490.
- Broadbent, A. D. (2001). Basic principles of textile coloration, Society of Dyers and Colorists West Yorkshire.
- Brown, D. and P. Laboureur (1983). "The degradation of dyestuffs: Part I Primary biodegradation under anaerobic conditions." Chemosphere **12**(3): 397-404.
- Bulla III, C. D. and E. Edgerley Jr (1968). "Photochemical degradation of refractory organic compounds." Journal of Water Pollution Control Federation **40**: 546-556.
- Byberg, R., J. Cobb, et al. (2013). "Comparison of photocatalytic degradation of dyes in relation to their structure." Environmental Science and Pollution Research **20**(6): 3570-3581.
- Byrne, J. A., P. A. Fernandez-Ibañez, et al. (2011). "Photocatalytic enhancement for solar disinfection of water: A review." International Journal of Photoenergy **2011**.
- Carey, J. H., J. Lawrence, et al. (1976). "Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions." Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology **16**(6): 697-701.
- Carneiro, P. A., G. A. Umbuzeiro, et al. (2010). "Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes." Journal of Hazardous Materials **174**(1-3): 694-699.
- CEDEX (2012). Estudio de los impactos del cambio climático en los recursos hídricos y las masas de agua. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. Madrid, Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas: 1-53.
- CIE (2009). Previsiones sobre la evolución del sector Textil / Confección en el horizonte de 2015. Observatorio Industrial del Sector Textil / Confección, Consejo Intertextil Español: 1-115.
- Clarke, E. and R. Anliker (1980). Organic dyes and pigments. The Handbook of Environmental Chemistry. Anthropogenic compounds. Vol. 3 Part C. O. Hutzinger, Springer: 181-215.
- Colina-Márquez, J. A., A. F. López-Vásquez, et al. (2010). "Modeling of direct solar radiation in a compound parabolic collector (CPC) with the ray tracing technique." Modelamiento de la reflexión solar directa en un colector parabólico compuesto (CPC) usando la técnica de "ray-tracing" **77**(163): 132-140.
- Coloma, J. M. G. (1998). "Optimización de las depuradoras físico-químicas." Revista de Química Textil **137**: 31-40.
- Comninellis, C., A. Kapalka, et al. (2008). "Advanced oxidation processes for water treatment: Advances and trends for R&D." Journal of Chemical Technology and Biotechnology **83**(6): 769-776.
- Connell, D. (1995). The environmental impact of the textiles industry. Chemistry of the textiles industry, Springer: 333-354.

- Cooper, P. (1993). "Removing colour from dyehouse waste waters—a critical review of technology available." Journal of the Society of Dyers and Colourists **109**(3): 97-100.
- Cooper, P. (1995). Colour in dyehouse effluent. Oxford, UK, Society of dyers and colourists.
- Cooper, P. (2003). Options available for recycling effluent and operational considerations. Water Recycling in Textile Wet Processing. K. Skelly. Bradford, UK, Society of Dyers and Colourist: 47-52.
- Correia, V., T. Stephenson, et al. (1994). "Characterisation of textile wastewaters - A review." Environmental Technology **15**(10): 917-929.
- Crespi, M. (1989). "Reutilización de los efluentes textiles en Europa." Boletín Intexter del Instituto de Investigación Textil y de Cooperación Industrial **96**: 87-104.
- Crespi, M. (1994). "Tecnología disponible para disminuir la contaminación de los efluentes textiles." Revista de Química Textil **117**: 36-44.
- Crespi, M., J. Valdeperas, et al. (2001). Reciclado de efluentes de tintura y acabado. XVI Congreso Latinoamericano de Química Textil. Quito, Ecuador: 1-6.
- Chacón, J. M., M. T. Leal, et al. (2006). "Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process." Dyes and Pigments **69**(3): 144-150.
- Chatzisyneon, E., C. Petrou, et al. (2013). "Photocatalytic treatment of textile dyehouse effluents with simulated and natural solar light." Global Nest Journal **15**(1): 21-28.
- Chequer, F. M. D., G. A. R. d. Oliveira, et al. (2013). Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact. Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing. M. Günay.
- Chong, M. N., Y. J. Cho, et al. (2015). "Evaluation of Titanium dioxide photocatalytic technology for the treatment of reactive Black 5 dye in synthetic and real greywater effluents." Journal of Cleaner Production **89**(0): 196-202.
- Chong, M. N., B. Jin, et al. (2010). "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review." Water Research **44**(10): 2997-3027.
- Chu, W. and C. W. Ma (1997). "Effects of uv-decolouring of aromatic dyes with different chemical structures." Toxicological & Environmental Chemistry **63**(1-4): 247-255.
- Chu, W. and S. M. Tsui (1999). "Photo-sensitization of diazo disperse dye in aqueous acetone." Chemosphere **39**(10): 1667-1677.
- Danielsson, L. G. (1982). "On the use of filters for distinguishing between dissolved and particulate fractions in natural waters." Water Research **16**(2): 179-182.
- Dieter, J., S. C. Sampaio, et al. (2011). Impacts on surface waters due to the use of wastewater. Sustainable water management. Vol. 2. C. Bilibio, O. Hensel and J. F. Selbach. Jaguarão, Brazil, Fundação Universidade Federal do Pampa UNIKASSEL - PGCUI-UFMA: 551-576.
- Doehlert, D. H. (1970). "Uniform shell designs." Applied statistics: 231-239.
- Doğruel, S., F. Germirli-Babuna, et al. (2003). "Effect of stream segregation on ozonation for the removal of significant COD fractions from textile wastewater." Journal of Chemical Technology and Biotechnology **78**(1): 6-14.

- Domènech, X., W. F. Jardim, et al. (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. M. A. Blesa and B. Sánchez. La Plata, Argentina, Red CYTED VIII-G: 3-26.
- dos Santos, A. B., F. J. Cervantes, et al. (2007). "Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology." Bioresource technology **98**(12): 2369-2385.
- Durán, A., J. M. Monteagudo, et al. (2008). "Solar photo-Fenton degradation of Reactive Blue 4 in a CPC reactor." Applied Catalysis B: Environmental **80**(1-2): 42-50.
- Easton, J. R. (2003). General considerations in reuse of water: reuse from coloration processes. Water Recycling in Textile Wet Processing. K. Skelly. Bradford, UK, Society of Dyers and Colourist: 3-15.
- Easton, J. R. (2009). Key sustainability issues in textile dyeing. Sustainable Textiles. R. S. Blackburn. Cambridge, UK, Woodhead Publishing: 139-154.
- Eisenberg, G. M. (1943). "Colorimetric determination of hydrogen peroxide." Industrial and Engineering Chemistry **15**(5): 327-328.
- Elahee, K. (2010). "Heat recovery in the textile dyeing and finishing industry: Lessons from developing economies." Journal of Energy in Southern Africa **21**(3): 9-15.
- EPA (1978). Textile Dyeing Wastewaters: Characterization and Treatment. Environmental Protection Technology Series. Washington DC, USA, Environmental Protection Agency: 310.
- EPA (1980). Industrial Reuse and Recycle of Wastewaters EPA 600/2-80-183. Research and Development. Ada (OK), USA, Environmental Protection Agency: 210.
- EPA (1990). Environmental Research Brief EPA/600/M-90-009, Reactive Dyes in the Aquatic Environment: A Case Study of Reactive Blue 19. Athens (GA), USA, Environmental Protection Agency: 8.
- EPA (1992). Interim Guidance on Interpretation and Implementation of Aquatic Life Criteria for Metals. Health and Ecological Criteria Division. Washington DC, USA: 25.
- EPA (1996). Best Management Practices for Pollution Prevention in the Textile Industry. Best Management Practices. Cincinnati, Ohio, USA, Environmental Protection Agency: 443.
- EPA (1997). Profile of the Textile Industry Code EPA310-R-97-009. Sector Notebook Project. Athens (GA), USA, Environmental Protection Agency: 148.
- EPA (1998). Water recycling and reuse: The Environmental Benefits. EPA 909-F-98-001. Water Division Region IX. San Francisco (CA), USA: 9.
- EPA (2004). Guidelines for Water Reuse. EPA /625/R-04/108. Office of Research and Development. Washington, DC. USA, Environmental Protection Agency: 480.
- Eremektar, G., H. Selcuk, et al. (2007). "Investigation of the relation between COD fractions and the toxicity in a textile finishing industry wastewater: Effect of preozonation." Desalination **211**(1-3): 314-320.
- Ergas, S. J., B. M. Therriault, et al. (2006). "Evaluation of water reuse technologies for the textile industry." Journal of Environmental Engineering **132**(3): 315-323.

- Fan, H. J., S. T. Huang, et al. (2009). "Degradation pathways of crystal violet by Fenton and Fenton-like systems: Condition optimization and intermediate separation and identification." Journal of Hazardous Materials **171**(1-3): 1032-1044.
- Faust, B. C. and J. Hoigné (1990). "Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain." Atmospheric Environment. Part A. General Topics **24**(1): 79-89.
- Faust, B. C. and R. G. Zepp (1993). "Photochemistry of aqueous iron(III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters." Environmental Science & Technology **27**(12): 2517-2522.
- Feitkenhauer, H. (2003). "Anaerobic digestion of desizing wastewater: Influence of pretreatment and anionic surfactant on degradation and intermediate accumulation." Enzyme and Microbial Technology **33**(2-3): 250-258.
- Feitkenhauer, H. and U. Meyer (2002). "Intermediate accumulation and efficiency of anaerobic digestion treatment of surfactant (alcohol sulfate)-rich wastewater at increasing surfactant/biomass ratios." Journal of Chemical Technology and Biotechnology **77**(9): 979-988.
- Fenton, H. J. H. (1894). "Oxidation of tartaric acid in presence of iron." Journal of the Chemical Society, Transactions **65**: 899-910.
- Fernández-García, A., E. Zarza, et al. (2010). "Parabolic-trough solar collectors and their applications." Renewable and Sustainable Energy Reviews **14**(7): 1695-1721.
- Fernández-Ibáñez, P. (2003). Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: Aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas. Departamento de Física aplicada. Granada, Spain, Universidad de Granada. **Doctor (Ph D)**: 337.
- Fernández-Ibáñez, P., J. Blanco, et al. (2003). "Application of the colloidal stability of TiO₂ particles for recovery and reuse in solar photocatalysis." Water Research **37**(13): 3180-3188.
- Fernández, C., M. S. Larrechi, et al. (2009). "Study of the influential factors in the simultaneous photocatalytic degradation process of three textile dyes." Talanta **79**(5): 1292-1297.
- Fernández, C., M. S. Larrechi, et al. (2010). "Modelling of the simultaneous photodegradation of Acid Red 97, Acid Orange 61 and Acid Brown 425 using factor screening and response surface strategies." Journal of Hazardous Materials **180**(1-3): 474-480.
- Fernández, P., J. Blanco, et al. (2005). "Water disinfection by solar photocatalysis using compound parabolic collectors." Catalysis Today **101**(3-4 SPEC. ISS.): 345-352.
- Ferreira, S. L. C., R. E. Bruns, et al. (2007). "Statistical designs and response surface techniques for the optimization of chromatographic systems." Journal of Chromatography A **1158**(1-2): 2-14.
- Ferreira, S. L. C., W. N. L. Dos Santos, et al. (2004). "Doehlert matrix: A chemometric tool for analytical chemistry - Review." Talanta **63**(4): 1061-1067.
- Flaherty, K. and C. Huang (2003). Continuous flow applications of Fenton's reagent for the treatment of refractory wastewaters. Chemical Oxidation: Technology for the Nineties. W. Eckenfelder, A. R. Bowers and J. A. Roth. Basel, Switzerland, Technomic Publishing Company, Inc. **2**: 58-73.

- Forgacs, E., T. Cserháti, et al. (2004). "Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review." Environment International **30**(7): 953-971.
- FOTOTEX (2003-2005). "Water Purification Tertiary Treatment using Photo-oxidation at semi-industrial scale. LIFE - Environment Project 03 ENV/E/000102." http://ec.europa.eu/environment/life/project/Projects/index.cfm?fuseaction=search.dspPage&n_proj_id=2294&docType=pdf.
- Freeman, H. S. and A. Reife (2000). Dyes, Environmental Concerns. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc.: 1-34.
- García-Montaña, J. (2007). Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for commercial reactive azo dyes removal. Departament de Química. Barcelona, Spain, Universitat Autònoma de Barcelona. **Doctor (Ph D)**: 262.
- García-Montaña, J., L. Pérez-Estrada, et al. (2008). "Pilot plant scale reactive dyes degradation by solar photo-Fenton and biological processes." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **195**(2-3): 205-214.
- García-Montaña, J., N. Ruiz, et al. (2006a). "Environmental assessment of different photo-Fenton approaches for commercial reactive dye removal." Journal of Hazardous Materials **138**(2): 218-225.
- García-Montaña, J., F. Torrades, et al. (2006). "Degradation of Procion Red H-E7B reactive dye by coupling a photo-Fenton system with a sequencing batch reactor." Journal of Hazardous Materials **134**(1-3): 220-229.
- Garcia, J. C., J. L. Oliveira, et al. (2007). "Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reactions involving UV/TiO₂/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ systems." Journal of Hazardous Materials **147**(1-2): 105-110.
- Garcia, J. C., J. I. Simionato, et al. (2009). "Solar photocatalytic degradation of real textile effluents by associated titanium dioxide and hydrogen peroxide." Solar Energy **83**(3): 316-322.
- Germirli, F. (2011). Security of Industrial Water Supply and Management, Wastewater Reuse in Textile Industry. NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security. A. T. a. S. Editors: Atimtay, S.K., Springer Netherlands: 131 - 139.
- Germirli, F., O. Tunay, et al. (1990). "An overview of the textile industry in Turkey - Pollution profiles and treatability characteristics." Water Science and Technology **22**(9): 265-274.
- Ghaly, A., R. Ananthashankar, et al. (2014). "Production, characterization and treatment of textile effluents: a critical review." J Chemical Engineering & Process Technology **5**(1): 182-210.
- Gilabert, E. (2002). Química Textil. Tomo I Materias Textiles. València, Editorial UPV.
- Giménez, J., D. Curcó, et al. (1999). "Photocatalytic treatment of phenol and 2,4-dichlorophenol in a solar plant in the way to scaling-up." Catalysis Today **54**(2-3): 229-243.
- Glaze, W. H., J.-W. Kang, et al. (1987). "The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation." Ozone: Science and Engineering **9**: 335-352.

- Glover, B. and L. Hill (1993). "Waste minimization in the dyehouse." Textile Chemist and Colorist **25**(6): 15-20.
- Gogate, P. R. and A. B. Pandit (2004). "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions." Advances in Environmental Research **8**(3-4): 501-551.
- Gogate, P. R. and A. B. Pandit (2004a). "A review of imperative technologies for wastewater treatment II: Hybrid methods." Advances in Environmental Research **8**(3-4): 553-597.
- Gomes, A. I., V. J. P. Vilar, et al. (2009). "Synthetic and natural waters disinfection using natural solar radiation in a pilot plant with CPCs." Catalysis Today **144**(1-2): 55-61.
- Gomis, J., L. Carlos, et al. (2014). "Bio-based substances from urban waste as auxiliaries for solar photo-Fenton treatment under mild conditions: Optimization of operational variables." Catalysis Today.
- Gonçalves, M. S. T., E. M. S. Pinto, et al. (2005). "Degradation of C.I. Reactive Orange 4 and its simulated dyebath wastewater by heterogeneous photocatalysis." Dyes and Pigments **64**(2): 135-139.
- Goodman, G. A. and J. J. Porter (1980). "Water quality requirements for reuse in textile dyeing processes." American Dyestuff Reporter **69**(10): 33-39.
- Goswami, D. Y., F. Kreith, et al. (2000). Principles of Solar Engineering. Philadelphia, USA, Taylor & Francis.
- Gottlieb, A., C. Shaw, et al. (2003). "The toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolourisation." Journal of Biotechnology **101**(1): 49-56.
- Gozálvez-Zafrilla, J. M., D. Sanz-Escribano, et al. (2008). "Nanofiltration of secondary effluent for wastewater reuse in the textile industry." Desalination **222**(1-3): 272-279.
- Greenpeace (2011). Hidden Consequences - The costs of industrial water pollution on people, planet and profit. Amsterdam, The Netherlands: 80.
- Greenpeace (2011a). Dirty Laundry. Unravelling the corporate connections to toxic water pollution in China. Amsterdam, The Netherlands: 116.
- Greenpeace (2012). Dirty Laundry: Reloaded. How big brands are making consumers unwitting accomplices in the toxic water cycle. Amsterdam, The Netherlands, Greenpeace International: 48.
- Gregory, P. (2007). Toxicology of textile dyes. Environmental Aspects of Textile Dyeing. R. M. Christie, Woodhead Publishing: 44-73.
- GRID-Arendal, UN-Habitat, et al. (2010). Sick Water? The central role of wastewater management in sustainable development, A Rapid Response Assessment. United Nations Environment Programme. Nairobi: 88.
- Groom, R. E. (2003). Biological oxidation and reduction systems. Water Recycling in Textile Wet Processing. K. Skelly. Bradford, UK, Society of Dyers and Colourist: 98-115.
- Guillard, C., H. Lachheb, et al. (2003). "Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of

powder and supported TiO₂." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **158**(1): 27-36.

Guimarães, J. R., M. Guedes Maniero, et al. (2012). "A comparative study on the degradation of RB-19 dye in an aqueous medium by advanced oxidation processes." Journal of Environmental Management **110**: 33-39.

Gupta, S., N. Sharma, et al. (2014). "Microcosm analysis of untreated textile effluent for COD reduction by autochthonous bacteria." International Journal of Current Research in Chemistry and Pharmaceutical Sciences **1**(5): 15-23.

Haber, F. and J. Weiss (1934). The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, The Royal Society.

Hai, F. I., K. Yamamoto, et al. (2007). "Hybrid treatment systems for dye wastewater." Critical Reviews in Environmental Science and Technology **37**(4): 315-377.

Hao, O. J., H. Kim, et al. (2000). "Decolorization of wastewater." Critical Reviews in Environmental Science and Technology **30**(4): 449-505.

Hardin, I. R. (2007). Chemical treatment of textile dye effluent. Environmental Aspects of Textile Dyeing. R. M. Christie, Woodhead Publishing: 191-211.

Hasanbeigi, A. (2010). "Energy-efficiency improvement opportunities for the textile industry." Lawrence Berkeley National Laboratory: 1-136.

Hasanbeigi, A. and L. Price (2012). "A review of energy use and energy efficiency technologies for the textile industry." Renewable and Sustainable Energy Reviews **16**(6): 3648-3665.

Hawley, J. M. (2006). Textile recycling: A systems perspective. Recycling in textiles. Y. Wang. Cambridge, England, Woodfield Publishing Press: 7-23.

Hendrickx, I. (1995). Pollution prevention studies in the textile wet processing industry. Virginia, USA, Office of Pollution Prevention. Department of Environmental Quality: 168.

Hernández-Rodríguez, M. J., C. Fernández-Rodríguez, et al. (2014). "Treatment of effluents from wool dyeing process by photo-Fenton at solar pilot plant." Journal of Environmental Chemical Engineering **2**(1): 163-171.

Hernandez-Sancho, F., M. Molinos-Senante, et al. (2011). "Cost modelling for wastewater treatment processes." Desalination **268**(1-3): 1-5.

Herrmann, J.-M. (2005). Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea. Solar Safe Water: Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua. M. A. Blesa and J. Blanco Galvez. Buenos Aires, Argentina, Escuela de Posgrado UNSAM, San Martín: 153-170.

Herrmann, J. M., C. Duchamp, et al. (2007). "Environmental green chemistry as defined by photocatalysis." Journal of Hazardous Materials **146**(3): 624-629.

Herrmann, J. M., C. Guillard, et al. (2002). "New industrial titania photocatalysts for the solar detoxification of water containing various pollutants." Applied Catalysis B: Environmental **35**(4): 281-294.

- Hincapié, M., M. I. Maldonado, et al. (2005). "Solar photocatalytic degradation and detoxification of EU priority substances." Catalysis Today **101**(3-4 SPEC. ISS.): 203-210.
- Hitz, H. R., W. Huber, et al. (1978). "Publication Sponsored by ETAD The Adsorption of Dyes on Activated Sludge." Journal of the Society of Dyers and Colourists **94**(2): 71-76.
- Horning, R. H. (1977). "Characterization and treatment of textile dyeing wastewaters." Textile Chemist and Colorist **9**(4): 24-27.
- Horváth, O. and R. Huszánk (2003). "Degradation of surfactants by hydroxyl radicals photogenerated from hydroxoiron(III) complexes." Photochemical and Photobiological Sciences **2**(9): 960-966.
- Huang, C., C. Dong, et al. (1993). "Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment." Waste Management **13**(5): 361-377.
- Huerga Pérez, E. (2005). Desarrollo de alternativas de tratamiento de aguas residuales industriales mediante el uso de tecnologías limpias dirigidas al reciclaje y/o valoración de contaminantes. Departament de Biología Funcional i Antropologia. Valencia, Spain, Universitat de València. **Doctor (Ph D):** 394.
- Hussein, F. H. (2013). "Chemical properties of treated textile dyeing wastewater." Asian Journal of Chemistry **25**(16): 9393-9400.
- Ikehata, K. and M. G. El-Din (2004). "Degradation of recalcitrant surfactants in wastewater by ozonation and advanced oxidation processes: A review." Ozone: Science and Engineering **26**(4): 327-343.
- Ince, N. H. (1999). "Critical" effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation." Water Research **33**(4): 1080-1084.
- Ince, N. H. and G. Tezcanli (1999). Treatability of textile dye-bath effluents by advanced oxidation: Preparation for reuse. Water Science and Technology. **40**: 183-190.
- ISO:105-A02 (1993). Textiles. Ensayos de solidez del color. Parte A02: Escala de grises para evaluar la degradación (UNE-EN 20105-A02). AENOR: 1-8.
- ISO:105-A03 (1993). Textiles. Ensayos de solidez del color. Parte A03: Escala de grises para evaluar la descarga (UNE-EN 20105-A03). AENOR: 1-8.
- ISO:105-C06 (2010). Textiles. Ensayos de solidez del color. Parte C06: Solidez del color al lavado doméstico y comercial (UNE-EN ISO 105-C06). AENOR: 1-16.
- ISO:105-J01 (1997). Textiles. Ensayos de solidez del color. Parte J01: Principios generales para la medición del color de superficies (UNE-EN 105-J01:2000). AENOR: 1-20.
- ISO:105-J03 (1995). Textiles. Ensayos de solidez del color. Parte J03: Cálculo de diferencias de color (UNE-EN 105-J03:1997). AENOR: 1-12.
- ISO:5667-3 (2013). Calidad del agua. Muestreo. Parte 3: Conservación y manipulación de las muestras de agua. AENOR: 1-50.
- ISO:5815 (1989). Calidad del agua. Determinación de la demanda bioquímica de oxígeno después de n días (DBOn). Parte 2: Método para muestras no diluidas (UNE-EN 1899-2:1998). AENOR: 1-18.

- ISO:6060 (1989). Calidad del agua. Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO). Método del dicromato (UNE 77004:2002). AENOR: 1-10.
- ISO:6332 (1988). Método general de determinación del hierro. Método espectrofotométrico con 1,10-fenantrolina (UNE 34209:2012). AENOR: 1-8.
- ISO:7887 (2011). Calidad del agua. Examen y determinación del color (UNE-EN 7887:2012). AENOR: 1-21.
- IVACE (2015). Textil de la Comunidad Valenciana. Generalitat Valenciana, Instituto Valenciano de Competitividad Empresarial: 1-10.
- Jadhav, A. S., A. S. Gudekar, et al. (2013). "Performance analysis of a novel and cost effective CPC system." Energy Conversion and Management **66**: 56-65.
- Jiménez, M., M. Ignacio Maldonado, et al. (2015). "Supported TiO₂ solar photocatalysis at semi-pilot scale: Degradation of pesticides found in citrus processing industry wastewater, reactivity and influence of photogenerated species." Journal of Chemical Technology and Biotechnology **90**(1): 149-157.
- Jubran, B. A., A. F. Ismail, et al. (2000). "Prediction of the performance of a solar water detoxification system under Malaysian climatic conditions." Energy Conversion and Management **41**(1): 1-12.
- Kabdasli, I., M. Gurel, et al. (2000). "Characterization and treatment of textile printing wastewaters." Environmental Technology **21**(10): 1147-1155.
- Kamel, D., A. Sihem, et al. (2009). "Decolourization process of an azoïque dye (Congo red) by photochemical methods in homogeneous medium." Desalination **247**(1-3): 412-422.
- Kandelbauer, A., A. Cavaco-Paulo, et al. (2007). Biotechnological treatment of textile dye effluent. Environmental Aspects of Textile Dyeing. R. M. Christie, Woodhead Publishing: 212-231.
- Kandelbauer, A. and G. M. Guebitz (2005). Bioremediation for the decolorization of textile dyes-A review. Environmental Chemistry: Green Chemistry and Pollutants in Ecosystems. E. Lichtfouse, J. Schwarzbauer and D. Robert: 269-288.
- Kang, S.-F. and H.-M. Chang (1997). "Coagulation of textile secondary effluents with Fenton's reagent." Water Science and Technology **36**(12): 215-222.
- Kang, S. F. and S. P. Kuo (1999). "Correlation among indicators in regulating colored industrial wastewaters." Chemosphere **39**(12): 1983-1996.
- Kang, S. F., C. H. Liao, et al. (2002). "Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process." Chemosphere **46**(6): 923-928.
- Kang, S. F., C. H. Liao, et al. (1999). "Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewater in the presence of ultraviolet light and ferrous ions." Journal of Hazardous Materials **65**(3): 317-333.
- Kanmani, S. and K. Thanasekaran (2003). "Decolourisation of industrial wastewaters of textile dyeing industry by photocatalysis." Indian Journal of Chemical Technology **10**(1): 53-59.

- Kansal, S. K., M. Singh, et al. (2007). "Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts." Journal of Hazardous Materials **141**(3): 581-590.
- Kant, R. (2012). "Textile dyeing industry an environmental hazard." Natural Science **4**: 22-26.
- Karci, A., I. Arslan-Alaton, et al. (2013). "Advanced oxidation of a commercially important nonionic surfactant: Investigation of degradation products and toxicity." Journal of Hazardous Materials **263, Part 2**(0): 275-282.
- Karci, A., I. Arslan-Alaton, et al. (2014). "H₂O₂/UV-C and Photo-Fenton treatment of a nonylphenol polyethoxylate in synthetic freshwater: Follow-up of degradation products, acute toxicity and genotoxicity." Chemical Engineering Journal **241**: 43-51.
- Katsumata, H., S. Koike, et al. (2010). "Degradation of Reactive Yellow 86 with photo-Fenton process driven by solar light." Journal of Environmental Sciences **22**(9): 1455-1461.
- Khuri, A. I. and S. Mukhopadhyay (2010). "Response surface methodology." Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics **2**(2): 128-149.
- Köck-Schulmeyer, M., A. Ginebreda, et al. (2011). "Wastewater reuse in Mediterranean semi-arid areas: The impact of discharges of tertiary treated sewage on the load of polar micro pollutants in the Llobregat river (NE Spain)." Chemosphere **82**(5): 670-678.
- Konstantinou, I. K. and T. A. Albanis (2004). "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review." Applied Catalysis B: Environmental **49**(1): 1-14.
- Kortangsakul, S. and M. Hunsom (2009). "The optimization of the photo-oxidation parameters to remediate wastewater from the textile dyeing industry in a continuous stirred tank reactor." Korean Journal of Chemical Engineering **26**(6): 1637-1644.
- Koubek, E. (1975). "Photochemically induced oxidation of refractory organics with hydrogen peroxide." Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development **14**(3): 348-350.
- Kowalska, E. and S. Rau (2010). "Photoreactors for wastewater treatment: A review." Recent Patents on Engineering **4**(3): 242-266.
- Kumar, A. (2004). Integrated Photocatalytic and Biological treatment of bio-recalcitrant compounds in textile Industry effluent. Department of Biotechnology & Environmental Sciences. Patiala, India, Thapar Institute of Engineering and Technology. **Thesis Master in Environmental Engineering**: 70.
- Lacasse, K. and W. Baumann (2004). Textile Chemicals: Environmental data and facts. Dortmund, Germany, Springer Science & Business Media.
- Lachheb, H., E. Puzenat, et al. (2002). "Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania." Applied Catalysis B: Environmental **39**(1): 75-90.
- Laing, I. G. (1991). "The impact of effluent regulations on the dyeing industry." Review of Progress in Coloration and Related Topics **21**: 56-71.
- Larson, R. A. and J. W. Weber (1994). Reaction mechanisms in environmental organic chemistry. Boca Raton, USA, Lewis Publishers, CRC Press.

- Lee, C. and J. Yoon (2004). "Temperature dependence of hydroxyl radical formation in the hv/Fe³⁺/H₂O₂ and Fe³⁺/H₂O₂ systems." Chemosphere **56**(10): 923-934.
- Legrini, O., E. Oliveros, et al. (1993). "Photochemical processes for water treatment." Chemical Reviews **93**(2): 671-698.
- Leonas, K. K. and M. L. Leonas (1994). "Textile process wastewater permits: an update and strategies." American Dyestuff Reporter **83**(3): 26-35.
- Levine, A. D. and T. Asano (2000). Water reclamation, recycling and reuse in industry. Water Recycling and Resource Recovery in Industry: Analysis, Technologies and Implementation, IWA Publishing London, UK: 29-52.
- Li, X. Z. and Y. G. Zhao (1999). "Advanced treatment of dyeing wastewater for reuse." Water Science and Technology **39**(10-11): 249-255.
- Lin, S. H. and M. L. Chen (1997). "Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse." Water Research **31**(4): 868-876.
- Lipczynska-Kochany, E. (1992). "Degradation of nitrobenzene and nitrophenols by means of advanced oxidation processes in a homogenous phase: Photolysis in the presence of hydrogen peroxide versus the Fenton reaction." Chemosphere **24**(9): 1369-1380.
- Macías-Sánchez, J., L. Hinojosa-Reyes, et al. (2011). "Performance of the photo-Fenton process in the degradation of a model azo dye mixture." Photochemical and Photobiological Sciences **10**(3): 332-337.
- Macías, R. (1993). "Aguas residuales, consumo y reciclado de materias primas en la industria textil. Los problemas de las descargas en la industria textil." Revista de Química Textil **115**: 68-68.
- Machulek, A. J., F. H. Quina, et al. (2012). Fundamental Mechanistic Studies of the Photo-Fenton Reaction for the Degradation of Organic Pollutants. Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update. D. T. Puzyn. Rijeka, Croatia, INTECH: 272-292.
- Machulek, A. J., C. O. Silvio, et al. (2013). Application of Different Advanced Oxidation Processes for the Degradation of Organic Pollutants. Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment. M. N. Rashed, InTech under CC BY 3.0 license.
- Malato, S., J. Blanco Galvez, et al. (2004). "Engineering of solar photocatalytic collectors." Solar Energy **77**(5): 513-524.
- Malato, S., J. Blanco, et al. (2007). "Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors." Catalysis Today **122**(1-2): 137-149.
- Malato, S., J. Blanco, et al. (2007a). Photocatalytic detoxification of water with solar energy. Advances in Solar Energy. D. Y. Goswami. London, UK & Sterling, VA, USA, EARTHSCAN & American Solar Energy Society. **17**: 130-168.
- Malato, S., J. Blanco, et al. (2002b). "Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO₂ using solar energy." Catalysis Today **76**(2-4): 209-220.
- Malato, S., J. Blanco, et al. (1997). Low-concentration CPC collectors for photocatalytic water detoxification: Comparison with a medium concentrating solar collector. **35**: 157-164.

- Malato, S., J. Blanco, et al. (2000a). "Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: oxamyl." Solar Energy Materials and Solar Cells **64**(1): 1-14.
- Malato, S., J. Blanco, et al. (2000). "Optimization of pre-industrial solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: Application to pesticide container recycling." Applied Catalysis B: Environmental **25**(1): 31-38.
- Malato, S., J. Blanco, et al. (2002a). "New large solar photocatalytic plant: Set-up and preliminary results." Chemosphere **47**(3): 235-240.
- Malato, S., J. Blanco, et al. (2002). "Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: An overview." Applied Catalysis B: Environmental **37**(1): 1-15.
- Malato, S., J. Cáceres, et al. (2003). "Photocatalytic treatment of diuron by solar photocatalysis: Evaluation of main intermediates and toxicity." Environmental Science and Technology **37**(11): 2516-2524.
- Malato, S., P. Fernández-Ibáñez, et al. (2009). "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends." Catalysis Today **147**(1): 1-59.
- Malato, S., M. I. Maldonado, et al. (2015). "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma solar de Almería." Materials Science in Semiconductor Processing **Article in Press**.
- Malato, S., C. Richter, et al. (1996). "Photocatalytic degradation of industrial residual waters." Solar Energy **56**(5): 401-410.
- Manenti, D. R., P. A. Soares, et al. (2015). "Performance evaluation of different solar advanced oxidation processes applied to the treatment of a real textile dyeing wastewater." Environmental Science and Pollution Research **22**(2): 833-845.
- Mansilla, H. D., C. Lizama, et al. (2001). Tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa y textil. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. La Plata, Argentina, CYTED VIII-G: 60-84.
- March, M., A. Martin, et al. (1995). "Performance modeling of nonconcentrating solar detoxification systems." Solar Energy **54**(3): 143-151.
- Marmagne, O. and C. Coste (1996). "Color removal from textile plant effluents." American Dyestuff Reporter **85**(4): 15-21.
- Marmo, A. M. C. B., A. J. F. Rocha, et al. (2011). Industrial effluents control and environment. Sustainable water management. Vol. 2. C. Bilibio, O. Hensel and J. F. Selbach. Jaguarão, Brazil, Fundação Universidade Federal do Pampa UNIKASSEL - PGCUI-UFMA: 623-632.
- Márquez Matamoros, G. (2013). Aplicación de procesos de fotocatalisis solar en la depuración de aguas residuales. Departamento de Ingeniería Química y Química Física. Badajoz, Spain, Universidad de Extremadura. **Doctor (Ph D)**: 524.
- Masupha, T. M. (2008). Water management at a textile industry: a case study in Lesotho. Department of Chemical Engineering. Pretoria, South Africa, University of Pretoria. **Thesis Master in Environmental Technology**: 106.

- Mathur, N. and A. Kumar (2013). "Physico-chemical characterization of industrial effluents contaminated soil of Sanganer." Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Sciences **4**(2): 226-228.
- Mattioli, D., L. De Florio, et al. (2005). "Efficient use of water in the textile finishing industry." E-WATER European Water Association Online: 1-18.
- Mattioli, D., F. Malpei, et al. (2002). Water minimization and reuse in the textile industry. Water Recycling and Resource Recovery in Industry. P. Lens, L. H. Pol, P. Wilderer and T. Asano. London, UK, IWA Publishing: 545-584.
- McLoughlin, O. A., S. C. Kehoe, et al. (2004). "Solar disinfection of contaminated water: A comparison of three small-scale reactors." Solar Energy **77**(5): 657-664.
- Melihen, A., T. Olmez-Hanci, et al. (2010). "Degradation of a cationic textile surfactant formulation with the photo-fenton and H₂O₂/UV-C processes." Fresenius Environmental Bulletin **19**(9): 1878-1883.
- Meseguer, C. (1994). "El agua como factor de competitividad en el ennoblecimiento del textil de Cataluña." Revista de Química Textil **117**: 22-35.
- Mills, A. and S. Le Hunte (1997). "An overview of semiconductor photocatalysis." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **108**(1): 1-35.
- Mills, D. R., I. M. Bassett, et al. (1986). "Relative cost-effectiveness of CPC reflector designs suitable for evacuated absorber tube solar collectors." Solar Energy **36**(3): 199-206.
- Miró, P. (2005). Técnicas Estadísticas para el control y la mejora de la calidad en el sector Textil: aplicación en la manta y la napa termofusionada. Departamento de Ingeniería Textil y Papelera. Valencia (Alcoy Campus), Spain, Universitat Politècnica de València (UPV). **Doctor (Ph D)**: 309.
- Mobar, S., P. Kaushik, et al. (2015). "Physiochemical comparison of textile effluent impacted and un-impacted agricultural soil of Jaipur city, India." International Journal of Recent Scientific Research **6**(3): 3090-3093.
- Módenes, A. N., F. R. Espinoza-Quiñones, et al. (2012). "Performance evaluation of a photo-Fenton process applied to pollutant removal from textile effluents in a batch system." Journal of Environmental Management **104**: 1-8.
- Molinos-Senante, M., F. Hernandez-Sancho, et al. (2013). "Tariffs and cost recovery in water reuse." Water resources management **27**(6): 1797-1808.
- Molinos-Senante, M., F. Hernández-Sancho, et al. (2010). "Economic feasibility study for wastewater treatment: A cost-benefit analysis." Science of the Total Environment **408**(20): 4396-4402.
- Molinos-Senante, M., F. Hernández-Sancho, et al. (2011). "Cost–benefit analysis of water-reuse projects for environmental purposes: a case study for Spanish wastewater treatment plants." Journal of Environmental Management **92**(12): 3091-3097.
- Montgomery, D. C. (2012). Design and Analysis of Experiments. Danvers, MA, USA, John Wiley & Sons, Inc.

- Moor, A. (2010). The environmental impact of Wet Processing & how to improve sustainability: Written for MADE-BY. International Fashion Management. Amsterdam, The Netherlands, Amsterdam Fashion Institute: Hogeschool van Amsterdam. **FYP**: 100.
- Moraes, J. E. F., F. H. Quina, et al. (2004). "Treatment of Saline Wastewater Contaminated with Hydrocarbons by the Photo-Fenton Process." Environmental Science and Technology **38**(4): 1183-1187.
- Moreira, F. C., S. Garcia-Segura, et al. (2013). "Decolorization and mineralization of Sunset Yellow FCF azo dye by anodic oxidation, electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes." Applied Catalysis B: Environmental **142-143**: 877-890.
- MTD (2004). Guía de Mejores Técnicas Disponibles en España del sector textil. Mejores Técnicas Disponibles, Ministerio de Medio Ambiente, España: 167.
- Muñoz, I., J. Peral, et al. (2006). "Life cycle assessment of a coupled solar photocatalytic-biological process for wastewater treatment." Water Research **40**(19): 3533-3540.
- Muñoz, I., J. Rieradevall, et al. (2005). "Environmental assessment of different solar driven advanced oxidation processes." Solar Energy **79**(4): 369-375.
- Muruganandham, M., N. Shobana, et al. (2006a). "Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of Reactive Yellow 14 azo dye in aqueous TiO₂." Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **246**(1-2): 154-161.
- Muruganandham, M., N. Sobana, et al. (2006). "Solar assisted photocatalytic and photochemical degradation of Reactive Black 5." Journal of Hazardous Materials **137**(3): 1371-1376.
- Muruganandham, M. and M. Swaminathan (2004). "Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV-H₂O₂ process." Dyes and Pigments **62**(3): 269-275.
- Muruganandham, M. and M. Swaminathan (2007). "Solar driven decolourisation of Reactive Yellow 14 by advanced oxidation processes in heterogeneous and homogeneous media." Dyes and Pigments **72**(2): 137-143.
- Myers, R. H., D. C. Montgomery, et al. (2009). Response Surface Methodology. Danvers, MA, USA, John Wiley & Sons, Inc.
- Nambodri, C. G. and W. K. Walsh (1996). "Ultraviolet light/hydrogen peroxide system for decolorizing spent reactive dye bath waste water." American Dyestuff Reporter **85**(3).
- Navntoft, C., E. Ubomba-Jaswa, et al. (2008). "Effectiveness of solar disinfection using batch reactors with non-imaging aluminium reflectors under real conditions: Natural well-water and solar light." Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biology **93**(3): 155-161.
- Neamtu, M., A. Yediler, et al. (2003). "Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton-like processes." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **161**(1): 87-93.
- Neamtu, M., A. Yediler, et al. (2004). "Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes - a comparative study." Dyes and Pigments **60**(1): 61-68.

- Nelson, G. (2013). Microencapsulated colourants for technical textile application. Advances in the dyeing and finishing of technical textiles. M. L. Gulrajani. Cambridge, UK, Woodhead Publishing Limited: 78-104.
- Neppolian, B., H. C. Choi, et al. (2002). "Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4." Chemosphere **46**(8): 1173-1181.
- Neppolian, B., H. C. Choi, et al. (2002a). "Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes." Journal of Hazardous Materials **89**(2-3): 303-317.
- Noüy, P. L. D. (1919). "A new apparatus for measuring surface tension." The Journal of General Physiology **1**(5): 521-524.
- Ntuli, F., D. I. Omoregbe, et al. (2009). Characterization of effluent from textile wet finishing operations. World Congress on Engineering and Computer Science. San Francisco (EEUU). I: 69-74.
- Núñez, L., J. A. García-Hortal, et al. (2007). "Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes." Dyes and Pigments **75**(3): 647-652.
- O'Neill, C., F. R. Hawkes, et al. (1999). "Colour in textile effluents - Sources, measurement, discharge consents and simulation: A review." Journal of Chemical Technology and Biotechnology **74**(11): 1009-1018.
- Oliveira, D. P., P. A. Carneiro, et al. (2006). "Mutagenic compounds generated from the chlorination of disperse azo-dyes and their presence in drinking water." Environmental Science and Technology **40**(21): 6682-6689.
- Olmez-Hanci, T., I. Arslan-Alaton, et al. (2011). "Multivariate analysis of anionic, cationic and nonionic textile surfactant degradation with the H₂O₂/UV-C process by using the capabilities of response surface methodology." Journal of Hazardous Materials **185**(1): 193-203.
- Oller, I. (2008). Depuración de aguas contaminadas con tóxicos persistentes mediante combinación de fotocatalisis solar y oxidación biológica. Departamento de Ingeniería Química. Almería, Spain, Universidad de Almería. **Doctor (Ph D)**: 332.
- Oller, I., P. Fernández-Ibáñez, et al. (2007). "Solar heterogeneous and homogeneous photocatalysis as a pre-treatment option for biotreatment." Research on Chemical Intermediates **33**(3-5): 407-420.
- Oller, I., S. Malato, et al. (2011). "Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review." Science of the Total Environment **409**(20): 4141-4166.
- Oller, I., S. Malato, et al. (2007a). "A combined solar photocatalytic-biological field system for the mineralization of an industrial pollutant at pilot scale." Catalysis Today **122**(1-2): 150-159.
- Orhon, D., F. G. Babuna, et al. (2001). "Characterization and modelling of denim-processing wastewaters for activated sludge." Journal of Chemical Technology and Biotechnology **76**(9): 919-931.
- Ortiz, I., R. Ibanez, et al. (2010). Reuse of regenerated waters under water scarcity. Water Scarcity in the Mediterranean, Springer: 107-127.

- Pagano, M., A. Lopez, et al. (2008). "Oxidation of nonionic surfactants by Fenton and H₂O₂/UV processes." Environmental Technology **29**(4): 423-433.
- Parilti, N. B. and D. Akten (2010). "Application of Box-Wilson experimental design method for the solar photocatalytic degradation of textile dyestuff with Fe(III)/H₂O₂/solar UV process." Desalination **260**(1-3): 193-198.
- Park, J. and J. Shore (1984). "Water for the dyehouse: supply, consumption, recovery and disposal." Journal of the Society of Dyers and Colourists **100**(12): 383-399.
- Parra Cardona, S. P. (2001). Coupling of photocatalytic and biological processes as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects. Département de Génie Rural. Lausanne, Switzerland, École Polytechnique Fédérale de Lausanne. **Doctor (Ph D):** 170.
- Paul, S. A., S. K. Chavan, et al. (2012). "Studies on characterization of textile industrial waste water in Solapur city." International Journal of Chemical Sciences **10**(2): 635-642.
- Pekakis, P. A., N. P. Xekoukoulotakis, et al. (2006). "Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO₂ photocatalysis." Water Research **40**(6): 1276-1286.
- Pera-Titus, M., V. García-Molina, et al. (2004). "Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review." Applied Catalysis B: Environmental **47**(4): 219-256.
- Pereira, L. and M. Alves (2012). Dyes—Environmental Impact and Remediation. Environmental protection strategies for sustainable development. A. Malik and E. Grohmann. New York, USA, Springer: 111-162.
- Pérez, M., F. Torrades, et al. (2002). "Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents." Water Research **36**(11): 2703-2710.
- Perkins, W. S. (1998). "Surfactants-A primer an in-depth discussion of the behavior of common types of surfactants." ATI - Dyeing, Printing and Finishing(August): 51-53.
- Perkins, W. S. (2003). Chemical oxidation and electrochemical systems. Water Recycling in Textile Wet Processing. K. Skelly. Bradford, UK, Society of Dyers and Colourist: 83-97.
- Peternel, I. T., N. Koprivanac, et al. (2007). "Comparative study of UV/TiO₂, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution." Journal of Hazardous Materials **148**(1): 477-484.
- Pey, J. (2008). Aplicación de Procesos de Oxidación Avanzada (Fotocatálisis Solar) para Tratamiento y Reutilización de Efluentes Textiles. Departamento de Ingeniería Textil y Papelera. Valencia (Alcoy Campus), Spain, Universitat Politècnica de València (UPV). **Doctor (Ph D):** 198.
- Pey, J., A. M. Amat, et al. (2008). "Re-utilization of exhaustion baths in cotton-dyeing processes after solar-based photo-oxidative treatments." Journal of Advanced Oxidation Technologies **11**(2): 389-395.
- Pierce, J. (1994). "Colour in textile effluents - the origins of the problem." Journal of the Society of Dyers & Colourists **110**(4): pp 131-133.

- Pignatello, J. J. (1992). "Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide." Environmental Science and Technology **26**(5): 944-951.
- Pignatello, J. J., D. Liu, et al. (1999). "Evidence for an additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction." Environmental Science and Technology **33**(11): 1832-1839.
- Pignatello, J. J., E. Oliveros, et al. (2006). "Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry." Critical Reviews in Environmental Science and Technology **36**(1): 1-84.
- Pinheiro, H. M., E. Touraud, et al. (2004). "Aromatic amines from azo dye reduction: Status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters." Dyes and Pigments **61**(2): 121-139.
- Polo-López, M. I. (2012). Inactivación de fitopatógenos presentes en agua mediante fotocatalisis solar. Departamento de Ingeniería Química. Almería, Spain, Universidad de Almería. **Doctor (Ph D)**: 335.
- Porter, J. J. (1973). A Study of the Photodegradation of Commercial Dyes. Environmental Protection Technology Series. Washington, DC, U.S. Environmental Protection Agency.
- Poyatos, J. M., M. M. Muñoz, et al. (2010). "Advanced oxidation processes for wastewater treatment: State of the art." Water, Air, and Soil Pollution **205**(1-4): 187-204.
- Prasad, A. and K. V. B. Rao (2011). "Physico chemical analysis of textile effluent and decolorization of textile azo dye by Bacillus endophyticus strain VITABR13." IIOAB Journal **2**(2): 55-62.
- Prato-Garcia, D. and G. Buitrón (2012). "Evaluation of three reagent dosing strategies in a photo-Fenton process for the decolorization of azo dye mixtures." Journal of Hazardous Materials **217-218**: 293-300.
- Prieto, O., J. Feroso, et al. (2005). "Decolouration of textile dyes in wastewaters by photocatalysis with TiO₂." Solar Energy **79**(4): 376-383.
- Pulgarin, C., M. Invernizzi, et al. (1999). "Strategy for the coupling of photochemical and biological flow reactors useful in mineralization of biorecalcitrant industrial pollutants." Catalysis Today **54**(2-3): 341-352.
- Puvaneswari, N., J. Muthukrishnan, et al. (2006). "Toxicity assessment and microbial degradation of azo dyes." Indian Journal of Experimental Biology **44**(8): 618-626.
- Queralt, R. and E. Martínez (1997). "Aguas residuales en la industria de tintes y acabados textiles (I): Su origen en el proceso de producción." Tecnología del agua **17**(171): 41-49.
- Queralt, R. and E. Martínez (1998). "Aguas residuales en la industria de tintes y acabados textiles (II): parámetros analíticos y procesos de depuración." Tecnología del agua **18**(174): 69-82.
- Rabl, A., J. O'Gallagher, et al. (1980). "Design and test of non-evacuated solar collectors with compound parabolic concentrators." Solar Energy **25**(4): 335-351.
- Rajaram, T. and A. Das (2008). "Water pollution by industrial effluents in India: Discharge scenarios and case for participatory ecosystem specific local regulation." Futures **40**(1): 56-69.

- Ramachandran, G. and T. Kumarasamy (2013). "Degradation of Textile Dyeing Wastewater by a Modified Solar Photo-Fenton Process Using Steel Scrap/H₂O₂." CLEAN – Soil, Air, Water **41**(3): 267-274.
- Ravikumar, J. X. and M. D. Gurol (1994). "Chemical oxidation of chlorinated organics by hydrogen peroxide in the presence of sand." Environmental Science and Technology **28**(3): 394-400.
- Rearick, W. A., L. T. Farias, et al. (1997). "Water and salt reuse in the dyehouse." Textile Chemist and Colorist **29**(4): 10-19.
- Riera-Torres, M., M. C. Gutierrez-Bouzan, et al. (2011). "Influence of electrochemical pre-treatment in dyeing wastewater reuse for five reactive dyes." Textile Research Journal **81**(18): 1926-1939.
- Riga, A., K. Soutsas, et al. (2007). "Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and degradation of Procion H-exl dyes. Comparison of H₂O₂/UV, Fenton, UV/Fenton, TiO₂/UV and TiO₂/UV/H₂O₂ processes." Desalination **211**(1-3): 72-86.
- Robinson, T., G. McMullan, et al. (2001). "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative." Bioresource technology **77**(3): 247-255.
- Rodrigues, C. S. D., L. M. Madeira, et al. (2013). "Optimization and economic analysis of textile wastewater treatment by photo-fenton process under artificial and simulated solar radiation." Industrial and Engineering Chemistry Research **52**(37): 13313-13324.
- Rodríguez, E. M., G. Fernández, et al. (2011). "Photocatalytic degradation of organics in water in the presence of iron oxides: Effects of pH and light source." Applied Catalysis B: Environmental **102**(3-4): 572-583.
- Rodriguez, M., V. Sarria, et al. (2002). "Photo-fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: Biodegradability of the photo-treated solution." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **151**(1-3): 129-135.
- Romero, R. and L. R. Zúñica (2005). Métodos Estadísticos en Ingeniería. Valencia, España, Editorial de la UPV.
- Rosi, O. L., M. Casarci, et al. (2007). "Best available technique for water reuse in textile SMEs (BATTLE LIFE Project)." Desalination **206**(1-3): 614-619.
- Roy, R., A. Fakhruddin, et al. (2010). "Characterization of textile industrial effluents and its effects on aquatic macrophytes and algae." Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research **45**(1): 79-84.
- Ruppert, G., R. Bauer, et al. (1993). "The photo-Fenton reaction - an effective photochemical wastewater treatment process." Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry **73**(1): 75-78.
- Sackretz, M., R. Bochmann, et al. (2007). "Depuración de aguas residuales (vertidos) por medio de filtración por membrana, para su reutilización en salas de tintura." Revista de la Industria Textil **448**: 60-65.
- Safarzadeh-Amiri, A., J. R. Bolton, et al. (1996a). "The use of iron in advanced oxidation processes." Journal of Advanced Oxidation Technology **1**: 18-26.

- Safarzadeh-Amiri, A., J. R. Bolton, et al. (1996). "Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water." Solar Energy **56**(5): 439-443.
- Safarzadeh-Amiri, A., J. R. Bolton, et al. (1997). "Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water." Water Research **31**(4): 787-798.
- Sagawe, G., A. Lehnard, et al. (2001). "The insulated solar fenton hybrid process: Fundamental investigations." Helvetica Chimica Acta **84**(12): 3742-3759.
- Saggiaro, E. M., A. S. Oliveira, et al. (2015). "Photo-decolorization and ecotoxicological effects of solar compound parabolic collector pilot plant and artificial light photocatalysis of indigo carmine dye." Dyes and Pigments **113**: 571-580.
- Saggiaro, E. M., A. S. Oliveira, et al. (2015). "Solar CPC pilot plant photocatalytic degradation of indigo carmine dye in waters and wastewaters using supported-TiO₂: Influence of photodegradation parameters." International Journal of Photoenergy **2015**.
- Sahunin, C., J. Kaewboran, et al. (2006). "Treatment of textile dyeing wastewater by photo oxidation using UV/H₂O₂/Fe²⁺ reagents." ScienceAsia **32**(2): 181-186.
- Sakkas, V. A., M. A. Islam, et al. (2010). "Photocatalytic degradation using design of experiments: A review and example of the Congo red degradation." Journal of Hazardous Materials **175**(1-3): 33-44.
- Sánchez, L. D., S. F. M. Taxt-Lamolle, et al. (2013). "TiO₂ suspension exposed to H₂O₂ in ambient light or darkness: Degradation of methylene blue and EPR evidence for radical oxygen species." Applied Catalysis B: Environmental **142-143**(0): 662-667.
- Sanz Alonso, J. (2011). Alternativas operacionales en tecnologías de oxidación avanzada para el tratamiento de efluentes de alta carga contaminante. Departamento de Ingeniería Química. Leioa (Bizkaia) Spain, Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatearen Argitalpen Zerbitzua. **Doctor (Ph D)**: 350.
- Sanz, J., J. I. Lombraña, et al. (2013). "Estado del arte en la oxidación avanzada a efluentes industriales: nuevos desarrollos y futuras tendencias." Afinidad **70**(561): 25-33.
- Sanz, J., J. I. Lombraña, et al. (2003). "UV/H₂O₂ chemical oxidation for high loaded effluents: A degradation kinetic study of las surfactant wastewaters." Environmental Technology **24**(7): 903-911.
- Sanz, J. F., P. Monllor, et al. (2013). "Exploring reuse of industrial wastewater from exhaust dyebaths by solar-based photo-Fenton treatment." Textile Research Journal **83**(13): 1327-1334.
- Sanz, J. F., P. Monllor, et al. (2012). "Reutilización en nuevas tinturas de aguas industriales reales tratadas mediante proceso foto-Fenton." Revista de Química e Industria Textil **207**: 40-49.
- Sarayu, K. and S. Sandhya (2012). "Current technologies for biological treatment of textile wastewater-A review." Applied Biochemistry and Biotechnology **167**(3): 645-661.
- Sarria, V., M. Deront, et al. (2003). "Degradation of a biorecalcitrant dye precursor present in industrial wastewaters by a new integrated iron(III) photoassisted-biological treatment." Applied Catalysis B: Environmental **40**(3): 231-246.

- Sarria, V., S. Kenfack, et al. (2003a). "An innovative coupled solar-biological system at field pilot scale for the treatment of biorecalcitrant pollutants." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **159**(1): 89-99.
- Sarria, V., S. Parra, et al. (2002). "Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds." Catalysis Today **76**(2-4): 301-315.
- Schlaeppli, F. (1998). "Optimizing textile wet processes to reduce environmental impact." Textile Chemist and Colorist **30**(4): 19-26.
- Schoeberl, P., M. Brik, et al. (2004). "Treatment and recycling of textile wastewater - Case study and development of a recycling concept." Desalination **171**(2): 173-183.
- Schönberger, H. (2003). International developments in recycling - continental Europe. Water Recycling in Textile Wet Processing. K. Skelly. Bradford, UK, Society of Dyers and Colourist: 131-151.
- Sharma, K. P., S. Sharma, et al. (2007). "A comparative study on characterization of textile wastewaters (untreated and treated) toxicity by chemical and biological tests." Chemosphere **69**(1): 48-54.
- Sharma, N., S. Chatterjee, et al. (2013). "Assessment of Physicochemical Properties of Textile Wastewaters and Screening of Bacterial Strain for Dye Decolourisation." Universal Journal of Environmental Research and Technology **3**(3): 345-355.
- Shukla, S. R. (2007). Pollution abatement and waste minimisation in textile dyeing. Environmental Aspects of Textile Dyeing. R. M. Christie, Woodhead Publishing: 116-148.
- Sirtori, C., A. Zapata, et al. (2009). "Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment." Water Research **43**(3): 661-668.
- Skelly, K. (2000). "Water recycling." Review of Progress in Coloration and Related Topics **30**(1): 21-34.
- Slokar, Y. M. and A. M. Le Marechal (1998). "Methods of decoloration of textile wastewaters." Dyes and Pigments **37**(4): 335-356.
- Smith, B. (1986). Identification and reduction of pollution sources in textile wet processing, Pollution Prevention Pays Program, Department of Natural Resources and Community Development: 133.
- Soares, P. A., M. Batalha, et al. (2015). "Enhancement of a solar photo-Fenton reaction with ferric-organic ligands for the treatment of acrylic-textile dyeing wastewater." Journal of Environmental Management **152**: 120-131.
- Soler, J., A. García-Ripoll, et al. (2009). "Effect of inorganic ions on the solar detoxification of water polluted with pesticides." Water Research **43**(18): 4441-4450.
- Soler, J., L. Santos-Juanes, et al. (2011). "Effect of organic species on the solar detoxification of water polluted with pesticides." Journal of Hazardous Materials **188**(1-3): 181-187.
- Solozhenko, E. G., N. M. Soboleva, et al. (1995). "Decolourization of azodye solutions by Fenton's oxidation." Water Research **29**(9): 2206-2210.

- Sommer, B., A. Marino, et al. (1997). "SODIS - An emerging water treatment process." Journal of Water Supply Research and Technology-Aqua **46**(3): 127-137.
- Srebrenkoska, V., S. Zhezhova, et al. (2014). Methods for waste waters treatment in textile industry. International Scientific Conference UNITECH 2014. Gabrovo (Bulgaria). **III**: 248-252.
- Srivastava, A., S. Singh, et al. (2013). "Impact of tanneries on ground water quality in kanchandpur area, Kanpur dehat district, UP." Journal Ins. Pub. Health Engineers **2**: 19-26.
- Sultana, M. S., M. S. Islam, et al. (2009). "Impact of the effluents of textile dyeing industries on the surface water quality inside DND embankment, Narayanganj." Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research **44**(1): 65-80.
- Sun, Y. and J. J. Pignatello (1993). "Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/H₂O₂/UV." Environmental Science and Technology **27**(2): 304-310.
- Sundstrom, D. W., B. A. Weir, et al. (1992). "Destruction of pollutants and microorganisms in water by UV light and hydrogen peroxide." Water pollution research journal of Canada **27**(1): 57-68.
- Sychev, A. Y. and G. G. Duka (1985). "Catalysis fo the Tartaric Acid Oxidation by Oxygen in the Presence of Iron (III) Ions." Zhurnal Fizicheskoi Khimii **59**(8): 1933-1936.
- Sychev, A. Y. and G. G. Duka (1986). "Mechanism of Tartaric Acid Catalytic-Oxidation in the Presence of Iron Ions." Zhurnal Fizicheskoi Khimii **60**(1): 78-82.
- Sztarr, Y. (2008). Measuring colour in trade waste. 2nd Annual WIOA NSW Water Industry Engineers & Operators. Newcastle: 97-103.
- Tanaka, S. and U. K. Saha (1994). "Effects of pH on photocatalysis of 2,4,6-trichlorophenol in aqueous TiO₂ suspensions." Water Science and Technology **30**(9): 47-57.
- Tang, C. and V. Chen (2004). "The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO₂/UV in an annular photoreactor." Water Research **38**(11): 2775-2781.
- Tchobanoglous, G., F. L. Burton, et al. (2003). Metcalf and Eddy Inc. Wastewater engineering: Treatment and reuse, McGraw-Hill Companies.
- Teixeira, A. C. S. C., R. Guardani, et al. (2003). "Solar Photochemical Degradation of Aminosilicones Contained in Liquid Effluents. Process Studies and Neural Network Modeling." Industrial and Engineering Chemistry Research **42**(23): 5751-5761.
- Teng, T. T. and L. W. Low (2012). Removal of dyes and pigments from industrial effluents. Advances in Water Treatment and Pollution Prevention. S. K. Sharma and R. Sanghi. New York, USA, Springer: 65-93.
- Thiry, M. C. (2011). "Staying alive: Making textiles sustainable." AATCC Review **11**(6): 26-32.
- Thomas, O., H. Decherf, et al. (2007). Industrial Wastewater. UV-visible Spectrophotometry of Water and Wastewater. O. Thomas and C. Burgess. Amsterdam, Elsevier: 217-242.
- Tizaoui, C., L. Bouselmi, et al. (2007). "Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems." Journal of Hazardous Materials **140**(1-2): 316-324.

- Torrades, F., J. A. García-Hortal, et al. (2008). "Fenton and photo-Fenton oxidation of a model mixture of dyes - Overall kinetic analysis." Coloration Technology **124**(6): 370-374.
- Torrades, F., J. García-Montano, et al. (2004). "Decolorisation and mineralisation of homo- and hetero-bireactive dyes under Fenton and photo-Fenton conditions." Coloration Technology **120**(4): 188-194.
- Torrades, F., J. García-Montano, et al. (2004a). "Decolorization and mineralization of commercial reactive dyes under solar light assisted photo-Fenton conditions." Solar Energy **77**(5): 573-581.
- Torrecilla, N. J. and J. Martínez-Gil (2005). "The new culture of water in Spain: A philosophy towards a sustainable development." European Water Management Online.
- Tripathi, A., S. Singh, et al. (2013). "Evaluation of Ecotoxicological risks related to the discharge of combined industrial/sewage effluents in Unnao Industrial area, UP." Journal of Centre for Ground Water Studies **1**: 47-53.
- Tüfekci, N., N. Sivri, et al. (2007). "Pollutants of textile industry wastewater and assessment of its discharge limits by water quality standards." Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences **7**(2): 97-103.
- Turchi, C. S. and D. F. Ollis (1990). "Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack." Journal of Catalysis **122**(1): 178-192.
- Ubomba-Jaswa, E., P. Fernández-Ibáñez, et al. (2010). "Investigating the microbial inactivation efficiency of a 25 L batch solar disinfection (SODIS) reactor enhanced with a compound parabolic collector (CPC) for household use." Journal of Chemical Technology and Biotechnology **85**(8): 1028-1037.
- Ubomba-Jaswa, E., C. Navntoft, et al. (2009). "Solar disinfection of drinking water (SODIS): An investigation of the effect of UV-A dose on inactivation efficiency." Photochemical and Photobiological Sciences **8**(5): 587-595.
- Ulson de Souza, A. A., A. R. Vasques, et al. (2011). Alternative technologies applied in the treatment of textile industry effluents. Sustainable water management in the tropics and subtropics and case studies in Brazil. Vol. 2. C. Bilibio, O. Hensel and J. F. Selbach. Jaguarão, Brazil, Fundação Universidade Federal do Pampa UNIKASSEL - PGCUI/UFMA: 25-50.
- Umbuzeiro, G. A., H. S. Freeman, et al. (2005). "The contribution of azo dyes to the mutagenic activity of the Cristais River." Chemosphere **60**(1): 55-64.
- Umbuzeiro, G. A., D. A. Roubicek, et al. (2004). "Investigating the sources of the mutagenic activity found in a river using the Salmonella assay and different water extraction procedures." Chemosphere **54**(11): 1589-1597.
- UNE-EN:1484 (1998). "Análisis del agua. Directrices para la determinación del carbono orgánico total (COD) y del carbono orgánico disuelto (COD)." 1-18.
- UNE-EN:14370 (2005). "Agentes de superficie. Determinación de la tensión superficial." 1-18.
- Vajnhandl, S. and J. V. Valh (2014). "The status of water reuse in European textile sector." Journal of Environmental Management **141**: 29-35.
- Valldeperas, J. (2015). "Dyeing technology." Revista de Química Textil. **212**: 9-19.

- Valldeperas, J., M. Crespi, et al. (1984). "Características contaminantes y posibilidades de reutilización de los baños residuales de la tintura de algodón." Boletín Intertextil **85**: 71-87.
- Van Bruggen, B. D., K. Boussu, et al. (2005). "Industrial process water recycling: Principles and examples." Environmental Progress **24**(4): 417-425.
- Van de Worp, J. J. (2002). Sustainable water management in industry: Analysis, Technologies and Implementation. Water Recycling and Resource Recovery in Industry. P. Lens, L. H. Pol, P. Wilderer and T. Asano. London, UK, IWA publishing: 1-28.
- Vandevivere, P. C., R. Bianchi, et al. (1998). "Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies." Journal of Chemical Technology and Biotechnology **72**(4): 289-302.
- Vautier, M., C. Guillard, et al. (2001). "Photocatalytic degradation of dyes in water: Case study of indigo and of indigo carmine." Journal of Catalysis **201**(1): 46-59.
- Vidal, A. (1998). "Developments in solar photocatalysis for water purification." Chemosphere **36**(2): 387.
- Vidal, A. and A. I. Diaz (2000). "High-performance, low-cost solar collectors for disinfection of contaminated water." Water Environment Research **72**(3): 271-276.
- Vidal, A., A. I. Díaz, et al. (1999). "Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of contaminated water: Pilot plant studies." Catalysis Today **54**(2-3): 283-290.
- Vilar, V. J. P., A. I. E. Gomes, et al. (2009). "Solar photocatalysis of a recalcitrant coloured effluent from a wastewater treatment plant." Photochemical and Photobiological Sciences **8**(5): 691-698.
- Vilar, V. J. P., L. X. Pinho, et al. (2011). "Treatment of textile wastewaters by solar-driven advanced oxidation processes." Solar Energy **85**(9): 1927-1934.
- Vilaseca, M., V. López-Grimau, et al. (2015). "Métodos de eliminación del color en efluentes de tintura textil." Revista de Química Textil **212**: 22-26.
- Villafán-Vidales, H. I., S. A. Cuevas, et al. (2007). "Modeling the solar photocatalytic degradation of dyes." Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME **129**(1): 87-93.
- Visa, T., M. Sánchez, et al. (2012). "Photocatalysis with titanium dioxide to remove colour of exhausted reactive dyebaths without pH modification." Desalination and Water Treatment **45**(1-3): 91-99.
- Vogelpohl (2002). Advanced oxidation technologies for industrial water reuse. Water Recycling and Resource Recovery in Industry: Analysis, Technologies and Implementation. P. Lens, L. H. Pol, P. Wilderer and T. Asano. London, UK, IWA publishing: 453-471.
- Vogelpohl, A. and S. M. Kim (2004). "Advanced oxidation processes (AOPS) in wastewater treatment." Journal of Industrial and Engineering Chemistry **10**(1): 33-40.
- Walters, A., D. Santillo, et al. (2005). "An overview of textiles processing and related environmental concerns." Greenpeace Research Laboratories, Department of Biological Sciences, University of Exeter, UK.

- Walling, C. (1975). "Fenton's reagent revisited." Accounts of Chemical Research **8**(4): 125-131.
- Wang, J. L. and L. J. Xu (2012). "Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Formation of hydroxyl radical and application." Critical Reviews in Environmental Science and Technology **42**(3): 251-325.
- Wang, X. and M. Bide (1998). "Factors affecting the levelness of dyeing in reused acid dyebaths for nylon." Textile Chemist and Colorist **30**(4): 45-52.
- Willmott, N., J. Guthrie, et al. (1998). "The biotechnology approach to colour removal from textile effluent." Journal of the Society of Dyers and Colourists **114**(2): 38-41.
- Yadav, S. (2008). Decolourization of dye & textile effluent using advanced oxidation processes. Department of Biotechnology & Environmental Sciences. Patiala, India, Thapar University Patiala. **Thesis Master in Environmental Sciences and Technology**: 94.
- Yang, Y., D. T. Wyatt li, et al. (1998). "Decolorization of dyes using UV/H₂O₂ photochemical oxidation." Textile Chemist and Colorist **30**(4): 27-35.
- Ying, G. G. (2006). "Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment." Environment International **32**(3): 417-431.
- You, S. (2009). Development of a Green Index for the Textile Industry: An Application in China. Institute of Textiles and Clothing. Hong Kong, China, The Hong Kong Polytechnic University. **Doctor (Ph D)**: 230.
- You, S., S. Cheng, et al. (2009). "The impact of textile industry on China's environment." International Journal of Fashion Design, Technology and Education **2**(1): 33-43.
- Yusuff, R. and J. Sonibare (2004). "Characterization of textile industries' effluents in Kaduna, Nigeria and pollution implications." Global Nest: the International Journal **6**(3): 212-221.
- Zaharia, C. and D. Suteu (2012). Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview. Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update. D. T. Puzyn. Rijeka, Croatia, INTECH: 55-86.
- Zangeneh, H., A. A. L. Zinatizadeh, et al. (2015). "Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review." Journal of Industrial and Engineering Chemistry **26**: 1-36.
- Zapata, A., I. Oller, et al. (2010). "Evaluation of operating parameters involved in solar photo-Fenton treatment of wastewater: Interdependence of initial pollutant concentration, temperature and iron concentration." Applied Catalysis B: Environmental **97**(1-2): 292-298.
- Zhang, Q., C. Li, et al. (2013). "Rapid photocatalytic decolorization of methylene blue using high photon flux UV/TiO₂/H₂O₂ process." Chemical Engineering Journal **217**(0): 407-413.
- Zhang, T., X. Wang, et al. (2014). "Recent progress in TiO₂-mediated solar photocatalysis for industrial wastewater treatment." International Journal of Photoenergy **2014**: 1-12.
- Zuo, Y. and J. Holgne (1992). "Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of Iron(III)-oxalato complexes." Environmental Science and Technology **26**(5): 1014-1022.

Zuorro, A., M. Fidaleo, et al. (2013). "Response surface methodology (RSM) analysis of photodegradation of sulfonated diazo dye Reactive Green 19 by UV/H₂O₂ process." Journal of Environmental Management **127**: 28-35.

10.APENDICES

1. Índice de Tablas

Tabla 1.1 Porcentajes de fijación de colorante y pérdida en el efluente	36
Tabla 1.2 Ejemplos de métodos utilizados y límites de color en efluentes industriales	41
Tabla 1.3 Valores límites de absorbancia NRA según zonas (Reino Unido)	42
Tabla 1.4 Métodos que se consideran adecuados para el tratamientos de efluentes textiles específicos <small>(Srebrenkoska, Zhezhova et al. 2014)</small>	47
Tabla 1.5 Procesos Avanzados de Oxidación (PAO) y PAO fotoquímicos	51
Tabla 1.6 Valores medios de los efluentes del proyecto FOTOTEX y límites de vertido	78
Tabla 4.1 Reactivos utilizados.....	91
Tabla 4.2 Colorantes utilizados	97
Tabla 5.1 Efluentes de descarga de tintura por agotamiento	125
Tabla 5.2 Efluentes finales de tinturas por agotamiento (EFTA)	127
Tabla 5.3 Caracterización de los efluentes finales de tinturas por agotamiento (EFTA).....	128
Tabla 5.4 Porcentajes medios de producción (según tinturas por materias).....	129
Tabla 5.5 Caracterización de las mezclas EFTA 6 y 7 con todos los efluentes de tintura	130
Tabla 5.6 Porcentajes medios: producción por materias considerando relación de baño	131
Tabla 5.7 Caracterización de los efluentes mezcla EFTA 6, 7, 8 y 9	131
Tabla 5.8 Efluentes mezcla EFTA 6, 7, 8 y 9.....	132
Tabla 5.9 Caracterización de los efluentes industriales homogeneizados (EH).....	133
Tabla 5.10 Efluentes Industriales Homogeneizados (EH)	134
Tabla 5.11 Caracterización de los efluentes homogeneizados tratados en depuradora EHTr	135
Tabla 5.12 Efluentes Industriales Homogeneizados tratados en depuradora (EHTr)	135
Tabla 5.13 Valores de la recta de calibrado Fe^{2+}	139
Tabla 5.14 Valores de la recta de calibrado H_2O_2	141
Tabla 5.15 Valores de la tensión superficial del agua a distintas temperaturas	144
Tabla 5.16 Valores de radiación y temperatura en planta piloto solar.....	156
Tabla 5.17 Pruebas a realizar con el diseño Doehlert para tres factores	174
Tabla 5.18 Factores a modificar en el DOE	176
Tabla 5.19 Variables y objetivos experimentales.....	176
Tabla 5.20 Factores, niveles y valores del diseño Doehlert	178

Tabla 5.21 Valores experimentales para el factor X1 (absorbancia)	178
Tabla 5.22 Valores experimentales para el factor X2 cantidad de H ₂ O ₂	178
Tabla 5.23 Valores experimentales para el factor X3 cantidad de Fe ²⁺	179
Tabla 5.24 Pruebas realizadas a los efluentes EHTr 1 y 2, factores y valores	179
Tabla 5.25 Pruebas realizadas al efluente EHTr 3, factores y valores	180
Tabla 5.26 Pruebas realizadas al efluente EHTr 4, factores y valores	180
Tabla 5.27 Pruebas realizadas con el diseño Doehlert para tres factores	181
Tabla 6.1 Ensayos de fotólisis solar aplicados a los efluentes finales de tinturas por agotamiento (EFTA)	189
Tabla 6.2 Concentración de H ₂ O ₂ y dosificación en el tratamiento de EFTA	194
Tabla 6.3 Concentración de H ₂ O ₂ , dosificación, tiempo y radiación (tratamiento EFTA)	194
Tabla 6.4 Disminución de la absorbancia en los EFTA 1 - 5	195
Tabla 6.5 Disminución de la absorbancia en los EFTA 6 - 9	196
Tabla 6.6 Variación de la aromaticidad (254nm) en los EFTA 1 - 5	198
Tabla 6.7 Disminución de la aromaticidad (254nm) en los EFTA 6 - 9	199
Tabla 6.8 Valores de absorbancia y hierro en disolución en los EFTA	201
Tabla 6.9 Variación de la conductividad en los EFTA 1 - 5	202
Tabla 6.10 Disminución de la conductividad en los EFTA 6 - 9	203
Tabla 6.11 Incremento de tensión superficial en los EFTA 1 - 5	204
Tabla 6.12 Incremento de tensión superficial en los EFTA 6 - 9	206
Tabla 6.13 Disminución de carbono orgánico disuelto (COD) en los EFTA 1 - 5	207
Tabla 6.14 Disminución de carbono orgánico disuelto (COD) en los EFTA 6 - 9	208
Tabla 6.15 Variación de Nitrógeno Total en los EFTA 1 - 5	210
Tabla 6.16 Disminución de Nitrógeno Total en los EFTA 6 - 9	211
Tabla 6.17 Disminución de la demanda química de oxígeno (DQO) en los EFTA 1 - 5	212
Tabla 6.18 Disminución de la demanda química de oxígeno (DQO) en los EFTA 6 - 9	214
Tabla 6.19 Disminución de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO ₅) en los EFTA 1 - 5	215
Tabla 6.20 Disminución de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO ₅) en los EFTA 6 - 9	217
Tabla 6.21 Evolución del tratamiento de los EFTA mediante proceso solar foto-Fenton	220
Tabla 6.22 Concentración estequiométrica de H ₂ O ₂ y utilizada para los EFTA	224
Tabla 6.23 Disminución de absorbancia UV-visible en el EH 1 (fotocatalisis heterogénea)	229
Tabla 6.24 Disminución de la conductividad en el EH 1 (fotocatalisis heterogénea)	231
Tabla 6.25 Incremento de tensión superficial en el EH 1 (fotocatalisis heterogénea)	231

Tabla 6.26 Disminución de COD y NT en el EH 1 (fotocatálisis heterogénea)	232
Tabla 6.27 Disminución de DQO en el EH 1 (fotocatálisis heterogénea)	233
Tabla 6.28 Disminución de DBO ₅ en el EH 1 (fotocatálisis heterogénea)	234
Tabla 6.29 Efluente homogeneizado EH 1 inicial y final (fotocatálisis heterogénea)	235
Tabla 6.30 Concentración de H ₂ O ₂ , dosificación y duración del tratamiento en el EH 1.....	239
Tabla 6.31 Concentración H ₂ O ₂ , dosificación y duración del tratamiento en el EH 1 a 60°C...	239
Tabla 6.32 Concentración H ₂ O ₂ , dosificación y duración del tratamiento en los EH 2, 3 y 4 ...	240
Tabla 6.33 H ₂ O ₂ , dosificación, tiempo y radiación en los EH 3 y EH 4 (planta piloto).....	240
Tabla 6.34 Disminución de la absorbancia en el EH 1	241
Tabla 6.35 Disminución de la absorbancia en el EH 1 a temperatura (60°C)	243
Tabla 6.36 Disminución de la absorbancia en los EH 2, EH 3 y EH 4.....	244
Tabla 6.37 Disminución de la absorbancia en los EH 3 y EH 4 en planta piloto	245
Tabla 6.38 Disminución de la aromaticidad (254nm) en el EH 1	246
Tabla 6.39 Disminución de la aromaticidad (254nm) en el EH 1 a temperatura (60°C)	247
Tabla 6.40 Disminución de la aromaticidad (254nm) en los EH 2, EH 3 y EH 4	248
Tabla 6.41 Disminución de la aromaticidad (254nm) en los EH 3 y EH 4 en planta piloto.....	249
Tabla 6.42 Incremento de la conductividad en el EH 1.....	253
Tabla 6.43 Incremento de la conductividad en el EH 1 a temperatura (60°C).....	255
Tabla 6.44 Incremento de la conductividad en los EH 2, EH 3 y EH 4.....	256
Tabla 6.45 Incremento de la conductividad en los EH 3 y EH 4 en planta piloto	257
Tabla 6.46 Incremento de la tensión superficial en el EH 1	258
Tabla 6.47 Incremento de la tensión superficial en el EH 1 a temperatura (60°C).....	259
Tabla 6.48 Incremento de la tensión superficial en los EH 2, EH 3 y EH 4	261
Tabla 6.49 Incremento de la tensión superficial en los EH 3 y EH 4 en planta piloto	262
Tabla 6.50 Disminución de carbono orgánico disuelto (COD) en el EH 1	264
Tabla 6.51 Disminución de COD en el EH 1 a temperatura (60°C).....	265
Tabla 6.52 Disminución de COD en los EH 2, EH 3 y EH 4	266
Tabla 6.53 Disminución de COD en los EH 3 y EH 4 en planta piloto.....	267
Tabla 6.54 Disminución de Nitrógeno Total en el EH 1	269
Tabla 6.55 Disminución de Nitrógeno Total en el EH 1 a temperatura (60°C)	270
Tabla 6.56 Disminución de Nitrógeno Total en los EH 2, EH 3 y EH 4	271
Tabla 6.57 Disminución de Nitrógeno Total en los EH 2, EH 3 y EH 4 en planta piloto	272
Tabla 6.58 Disminución de la demanda química de oxígeno (DQO) en el EH 1	273

Tabla 6.59 Disminución de la DQO en el EH 1 a temperatura (60°C)	275
Tabla 6.60 Disminución de la DQO en los EH 2, EH 3 y EH 4	276
Tabla 6.61 Disminución de la DQO en los EH 3 y EH 4 en planta piloto.....	277
Tabla 6.62 Disminución de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO ₅) en el EH 1	279
Tabla 6.63 Disminución de la DBO ₅ en el EH 1 a temperatura (60°C)	280
Tabla 6.64 Disminución de la DBO ₅ en los EH 2, EH 3 y EH 4	281
Tabla 6.65 Disminución de la DBO ₅ en los EH 3 y EH 4 en planta piloto.....	282
Tabla 6.66 Evolución del tratamiento de los EH mediante proceso solar foto-Fenton	284
Tabla 6.67 Temperatura, proceso, concentración de H ₂ O ₂ estequiométrica, concentración utilizada y duración del tratamiento en los EHTr 1 - 5 (simulador solar)	290
Tabla 6.68 Concentración de H ₂ O ₂ estequiométrica, cantidad usada y duración del tratamiento en los EHTr 6, 7 y 8 (planta piloto solar)	290
Tabla 6.69 Disminución de la absorbancia en los EHTr 1 al EHTr 5 (foto-Fenton).....	291
Tabla 6.70 Disminución de la absorbancia en los EHTr 6 al EHTr 8 (planta piloto).....	292
Tabla 6.71 Disminución de la aromaticidad en los EHTr 1 al EHTr 5 (foto-Fenton).....	294
Tabla 6.72 Disminución de la aromaticidad en los EHTr 6 al EHTr 8 (planta piloto).....	295
Tabla 6.73 Incremento de la conductividad en los EHTr 1 al EHTr 5 (foto-Fenton)	296
Tabla 6.74 Incremento de la conductividad en los EHTr 6 al EHTr 8 (planta piloto)	297
Tabla 6.75 Incremento de la tensión superficial en los EHTr 1 al EHTr 5 (foto-Fenton)	299
Tabla 6.76 Incremento de la conductividad en los EHTr 6 al EHTr 8 (planta piloto)	300
Tabla 6.77 Disminución de COD en los EHTr 1 al EHTr 5 (foto-Fenton)	302
Tabla 6.78 Disminución de COD en los EHTr 6 al EHTr 8 (planta piloto)	303
Tabla 6.79 Disminución de Nitrógeno Total en los EHTr 1 al EHTr 5 (foto-Fenton).....	304
Tabla 6.80 Disminución de Nitrógeno Total en los EHTr 6 al EHTr 8 (planta piloto).....	305
Tabla 6.81 Disminución de DQO en los EHTr 1 al EHTr 5 (foto-Fenton)	307
Tabla 6.82 Disminución de DQO en los EHTr 6 al EHTr 8 (planta piloto)	308
Tabla 6.83 Evolución del tratamiento de los EHTr mediante proceso solar foto-Fenton.....	310
Tabla 6.84 Temperatura, proceso, cantidad de H ₂ O ₂ estequiométrica, cantidad usada y duración del tratamiento en los EHTr 1 al 4 (Fenton)	314
Tabla 6.85 Disminución de la absorbancia en los EHTr 1 - EHTr 4 (Fenton).....	315
Tabla 6.86 Disminución de la aromaticidad en los EHTr 1 - EHTr 4 (Fenton).....	317
Tabla 6.87 Incremento de la conductividad en los EHTr 1 - EHTr 4 (Fenton).....	319
Tabla 6.88 Incremento de la tensión superficial en los EHTr 1 - EHTr 4 (Fenton)	320
Tabla 6.89 Disminución de COD en los EHTr 1 al EHTr 4 (Fenton).....	322

Tabla 6.90 Disminución de NT en los EHTr 1 al EHTr 4 (Fenton).....	323
Tabla 6.91 Disminución de DQO en los EHTr 1 al EHTr 4 (Fenton)	325
Tabla 6.92 Evolución del tratamiento de los EHTr mediante proceso solar foto-Fenton.....	327
Tabla 6.93 Tinturas de floca acrílica con Rojo Maxilon GRL (EFTA 1 y EFTA 2)	331
Tabla 6.94 Tinturas de floca acrílica con Rojo Maxilon GRL (EFTA 6 - 9)	331
Tabla 6.95 Tinturas de floca acrílica con Rojo Maxilon GRL (EH 3).....	331
Tabla 6.96 Tinturas de floca acrílica con Azul Astrazon FGGL 300% (EH 4)	332
Tabla 6.97 Tinturas de tejido de poliamida con Escarlata Nylosan 4G (EH 4)	333
Tabla 6.98 Tinturas de tejido de poliamida con Verde Acidol M-FGL (EH 3)	333
Tabla 6.99 Tinturas de cinta de poliéster con Azul oscuro Serilene GN 150% (EFTA 3).....	334
Tabla 6.100 Tinturas de tejido de poliéster con Azul Foron RD-GLF (EH 3).....	334
Tabla 6.101 Tinturas de tejido de poliéster con Rojo brillante Foron E-2BL (EH 4)	335
Tabla 6.102 Tinturas de algodón con Amarillo Solofenil 5GL (EHTr 6 - 8).....	336
Tabla 6.103 Tinturas de algodón con Amarillo Solar 3GL 160% (EH 3)	336
Tabla 6.104 Tinturas de algodón con Rojo brillante Solar BA (EFTA 4, 7 - 9)	336
Tabla 6.105 Tinturas de algodón/lino con Rojo brillante Solar BA (EH 4)	337
Tabla 6.106 Tinturas de algodón con Rojo brillante Solar BA (EHTr 6 - 8)	337
Tabla 6.107 Tinturas de algodón/lino con Azul Solar BL (EH 3).....	338
Tabla 6.108 Tinturas de algodón con Azul Turquesa Cibacron GF (EFTA 4 - 6).....	338
Tabla 6.109 Tinturas de algodón con Azul Turquesa Cibacron GF (EFTA 7 - 9).....	338
Tabla 6.110 Tinturas de algodón/lino con Azul Marino Drimaren HF-B (EH 3)	339
Tabla 6.111 Tinturas de algodón con tricromía (marrón) de colorantes directos (EH 4)	339
Tabla 6.112 Tinturas de algodón con tricromía (teja) de colorantes directos (EH 4)	340
Tabla 6.113 Tinturas de algodón con tricromía (beige) de colorantes directos (EH 4)	340
Tabla 6.114 Tinturas de algodón con tricromía (marrón) de colorantes directos (EHTr 6 - 8) .	341
Tabla 6.115 Tinturas de algodón con tricromía (teja) de colorantes directos (EHTr 6 - 8).....	341
Tabla 6.116 Tinturas de algodón con tricromía (beige) de colorantes directos (EH 4)	341
Tabla C.1 Valores medios finales y porcentajes para las variables a minimizar	381
Tabla C.2 Valores medios finales y porcentajes para Conductividad y Tensión Superficial	382
Tabla C.3 Cantidad de H ₂ O ₂ estequiométrica para cada efluente y cantidades utilizadas	385
Tabla C.4 Pruebas realizadas con el diseño Doehlert para tres factores.....	388
Tabla C.5 Análisis de varianza para absorbancia final	389

2. Índice de Figuras

Figura 1.1 Porcentaje de consumo medio de agua en las empresas de ennoblecimiento	32
Figura 1.2 Porcentaje de consumo medio de agua en empresas de tintura y estampado.....	33
Figura 1.3 Ejemplos de valores de pH en efluentes durante 24 horas ^(Smith 1986)	37
Figura 1.4 Espectro de absorbancia de barrido de efluente homogeneizado	43
Figura 1.5 Tecnologías para el tratamiento de contaminantes en agua ^(Blesa and Sánchez 2001)	56
Figura 1.6 Foto-reactor solar concentrador ^(Alfano, Bahnemann et al. 2000)	62
Figura 1.7 Foto-reactores solares concentradores ^(Malato, Blanco et al. 2007)	63
Figura 1.8 Foto-reactores de flujo en cascada con catalizador fijado (TFFBR). Izquierda ^(Bahnemann 2004) , derecha ^(Malato, Blanco et al. 2007)	65
Figura 1.9 Configuraciones de reflectores tipo CPC ^(Rabl, O'Gallagher et al. 1980)	66
Figura 1.10 Esquema al corte de un captador-reflector de tipo CPC ^(Goswami, Kreith et al. 2000)	67
Figura 1.11 Ángulo de aceptación de un captador-reflector tipo CPC ^(Colina-Márquez, López-Vásquez et al. 2010)	67
Figura 1.12 Ángulo de aceptación y factor de concentración de un foto-reactor tipo CPC ^(Mills, Bassett et al. 1986)	68
Figura 1.13 Transmitancia del reactor (%) según materiales ^(Blanco 2002)	70
Figura 1.14 Módulo tipo CPC con orientación norte-sur.....	72
Figura 1.15 Planta solar con foto-reactores tipo CPC ^(Malato, Blanco et al. 2007)	72
Figura 1.16 Módulos tipo CPC y catalizador fijado	73
Figura 4.1 Floca acrílica	93
Figura 4.2 Floca poliéster.....	94
Figura 4.3 Tejido algodón.....	94
Figura 4.4 Tejido poliamida	94
Figura 4.5 Tejido poliéster.....	95
Figura 4.6 Tejido algodón / lino.....	95
Figura 4.7 Tejido multifibra DW.....	95
Figura 4.8 Tejido multifibra DW: fibras que contiene	96
Figura 4.9 Filtro circular.....	98
Figura 4.10 Papel filtro en resmas	99
Figura 4.11 Filtros de jeringa.....	99

<i>Figura 4.12 Millipore Elix3 3510</i>	100
<i>Figura 4.13 Dióxido de titanio</i>	100
<i>Figura 4.14 Kits de test de peróxidos</i>	101
<i>Figura 4.15 Espectrofotómetro UV-Visible de barrido</i>	102
<i>Figura 4.16 Espectrofotómetro de espectro visible</i>	103
<i>Figura 4.17 Espectrofotómetro de reflectancia</i>	104
<i>Figura 4.18 Tensiómetro KRÜSS</i>	105
<i>Figura 4.19 Analizador de Carbono Orgánico Total (COT)</i>	106
<i>Figura 4.20 Termo-reactor Merck</i>	107
<i>Figura 4.21 Fotómetro Merck</i>	107
<i>Figura 4.22 Equipo para la determinación de la Demanda Bioquímica de Oxígeno</i>	109
<i>Figura 4.23 Balanza analítica</i>	110
<i>Figura 4.24 pH-metro</i>	110
<i>Figura 4.25 Conductímetro</i>	111
<i>Figura 4.26 Ensayo de fotólisis solar</i>	111
<i>Figura 4.27 Simulador solar ORIEL 81160</i>	112
<i>Figura 4. 28 Reactores de vidrio borosilicato abiertos</i>	113
<i>Figura 4.29 Planta piloto de fotocatalisis solar SOLARDETOX®</i>	114
<i>Figura 4. 30 Radiómetro y controlador-integrador</i>	114
<i>Figura 4.31 Equipo de tintura PARAMOUNT™</i>	115
<i>Figura 4.32 Equipos de tintura MULTI-MAT</i>	116
<i>Figura 4.33 Equipo de tintura Testtherm 90 S</i>	117
<i>Figura 4.34 Equipo de tintura Testtherm 90 S (detalle)</i>	117
<i>Figura 4.35 Tubos herméticos del equipo de tintura Testtherm 90 S</i>	118
<i>Figura 4.36 Equipo Linitest® para la verificación de la solidez en húmedo</i>	118
<i>Figura 5.1 Esquema de tratamiento de los efluentes textiles</i>	124
<i>Figura 5.2 Coordenadas colorimétricas CIELAB</i>	142
<i>Figura 5.3 Procedimiento del método Du Noüy</i>	143
<i>Figura 5.4 Anillo de platino y vaso</i>	145
<i>Figura 5.5 Sensor electrónico OXITOP®</i>	150
<i>Figura 5.6 Gráfica de tintura de floca acrílica con colorantes básicos</i>	160
<i>Figura 5.7 Gráfica de tintura para poliamida con colorantes ácidos</i>	161

<i>Figura 5.8 Gráfica de tintura para poliéster con colorantes dispersos</i>	163
<i>Figura 5.9 Gráfica de tintura de algodón y algodón / lino con colorantes directos</i>	165
<i>Figura 5.10 Gráfica de tintura de algodón y algodón / lino con REACTIVE BLUE 15</i>	167
<i>Figura 5.11 Gráfica de tintura de algodón y algodón/lino con AZUL M. DRIMAREN HF-B</i>	168
<i>Figura 5.12 Metodología y fases del diseño de experimentos</i>	171
<i>Figura 5.13 Dominio experimental del diseño Doehlert para tres factores</i>	174
<i>Figura 6.1 Disminución en la absorbancia en los EFTA 1 - 5</i>	196
<i>Figura 6.2 Disminución en la absorbancia en los EFTA 6 - 9</i>	197
<i>Figura 6.3 Variación de la aromaticidad en los EFTA 1 - 5</i>	198
<i>Figura 6.4 Disminución de la aromaticidad en los EFTA 6 - 9</i>	199
<i>Figura 6.5 Precipitado del hidróxido férrico</i> <i>Figura 6.6 Filtrado del hidróxido férrico</i>	200
<i>Figura 6.7 Variación de la conductividad en los EFTA 1 - 5</i>	202
<i>Figura 6.8 Disminución de la conductividad en los EFTA 6 - 9</i>	203
<i>Figura 6.9 Incremento de la tensión superficial en los EFTA 1 - 5</i>	205
<i>Figura 6.10 Incremento de la tensión superficial en los EFTA 6 - 9</i>	206
<i>Figura 6.11 Disminución de carbono orgánico disuelto (COD) en los EFTA 1 - 5</i>	208
<i>Figura 6.12 Disminución de carbono orgánico disuelto (COD) en los EFTA 6 - 9</i>	209
<i>Figura 6.13 Variación de Nitrógeno Total en los EFTA 1 - 5</i>	210
<i>Figura 6.14 Disminución de Nitrógeno Total en los EFTA 6 - 9</i>	211
<i>Figura 6.15 Disminución de la DQO en los EFTA 1 - 5</i>	213
<i>Figura 6.16 Disminución de la DQO en los EFTA 6 - 9</i>	214
<i>Figura 6.17 Disminución de la DBO₅ en los EFTA 1 - 5</i>	216
<i>Figura 6.18 Disminución de la DBO₅ en los EFTA 6 - 9</i>	217
<i>Figura 6.19 Porcentajes de disminución en COD y DQO en los EFTA</i>	226
<i>Figura 6.20 Porcentajes de disminución en COD, DQO y DBO₅ en el EH 1</i>	236
<i>Figura 6.21 Disminución de la absorbancia en el EH 1</i>	242
<i>Figura 6.22 Disminución de la absorbancia en el EH 1 a temperatura (60°C)</i>	243
<i>Figura 6.23 Disminución de la absorbancia en los EH 2, EH 3 y EH 4</i>	244
<i>Figura 6.24 Disminución de la absorbancia en los EH 3 y EH 4 (planta piloto)</i>	245
<i>Figura 6.25 Disminución de la aromaticidad en el EH 1</i>	246
<i>Figura 6.26 Disminución de la aromaticidad en el EH 1 a temperatura (60°C)</i>	247
<i>Figura 6.27 Disminución de la aromaticidad en los EH 2, EH 3 y EH 4</i>	248

<i>Figura 6.28</i> Disminución de la aromaticidad en los EH 3 y EH 4 (planta piloto)	249
<i>Figura 6.29</i> Espectros de absorbancia inicial y final del EH 4 (planta piloto)	251
<i>Figura 6.30</i> Espectros de absorbancia finales del EH 4 (planta piloto)	251
<i>Figura 6.31</i> Incremento de la conductividad en el EH 1	254
<i>Figura 6.32</i> Incremento de la conductividad en el EH 1 a temperatura (60°C)	255
<i>Figura 6.33</i> Incremento de la conductividad en los EH 2, EH 3 y EH 4.....	256
<i>Figura 6.34</i> Incremento de la conductividad en los EH 3 y EH 4 (planta piloto).....	257
<i>Figura 6.35</i> Incremento de la tensión superficial en el EH 1	259
<i>Figura 6.36</i> Incremento de la tensión superficial en el EH 1 a temperatura (60°C)	260
<i>Figura 6.37</i> Incremento de la tensión superficial en los EH 2, EH 3 y EH 4.....	261
<i>Figura 6.38</i> Incremento de la tensión superficial en los EH 3 y EH 4 (planta piloto).....	262
<i>Figura 6.39</i> Disminución de carbono orgánico disuelto (COD) en el EH 1.....	264
<i>Figura 6.40</i> Disminución de COD en el EH 1 a temperatura (60°C).....	265
<i>Figura 6.41</i> Disminución de COD en los EH 2, EH 3 y EH4.....	266
<i>Figura 6.42</i> Disminución de COD en los EH 3 y EH 4 (planta piloto)	268
<i>Figura 6.43</i> Disminución de Nitrógeno Total en el EH 1	269
<i>Figura 6.44</i> Disminución de Nitrógeno Total en el EH 1 a temperatura (60°C)	270
<i>Figura 6.45</i> Disminución de Nitrógeno Total en los EH 2, EH 3 y EH 4	271
<i>Figura 6.46</i> Disminución de Nitrógeno Total en los EH 3 y EH 4 (planta piloto)	272
<i>Figura 6.47</i> Disminución de la demanda química de oxígeno (DQO) en el EH 1	274
<i>Figura 6.48</i> Disminución de la DQO en el EH 1 a temperatura (60°C).....	275
<i>Figura 6.49</i> Disminución de la DQO en los EH 2, EH 3 y EH 4.....	276
<i>Figura 6.50</i> Disminución de la DQO en los EH 2, EH 3 y EH 4 (planta piloto).....	277
<i>Figura 6.51</i> Disminución de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO ₅) en el EH 1.....	279
<i>Figura 6.52</i> Disminución de la DBO ₅ en el EH 1 a temperatura (60°C).....	280
<i>Figura 6.53</i> Disminución de la DBO ₅ en los EH 2, EH 3 y EH 4.....	281
<i>Figura 6.54</i> Disminución de la DBO ₅ en los EH 3 y EH 4 (planta piloto)	282
<i>Figura 6.55</i> Porcentajes de disminución en COD, DQO y DBO ₅ en los EH.....	287
<i>Figura 6.56</i> Disminución de la absorbancia visible en los EHTr 1- EHTr 5 (foto-Fenton)	292
<i>Figura 6.57</i> Disminución de la absorbancia en los EHTr 6 - EHTr 8 (planta piloto)	293
<i>Figura 6.58</i> Disminución de la aromaticidad en los EHTr 1 - EHTr 5 (foto-Fenton)	294
<i>Figura 6.59</i> Disminución de la aromaticidad en los EHTr 6 - EHTr 8 (planta piloto)	295
<i>Figura 6.60</i> Incremento de la conductividad en los EHTr 1 - EHTr 5 (foto-Fenton)	297

<i>Figura 6.61 Incremento de la conductividad en los EHTr 6 - EHTr 8 (planta piloto)</i>	298
<i>Figura 6.62 Incremento de la tensión superficial EHTr 1 - EHTr 5 (foto-Fenton)</i>	300
<i>Figura 6.63 Incremento de la tensión superficial en los EHTr 6 - EHTr 8 (planta piloto)</i>	301
<i>Figura 6.64 Disminución de COD en los EHTr 1 - EHTr 5 (foto-Fenton)</i>	302
<i>Figura 6.65 Disminución de COD en los EHTr 6 - EHTr 8 (planta piloto)</i>	303
<i>Figura 6.66 Disminución de NT en los EHTr 1 - EHTr 5 (foto-Fenton)</i>	305
<i>Figura 6.67 Disminución de NT en los EHTr 6 - EHTr 8 (planta piloto)</i>	306
<i>Figura 6.68 Disminución de DQO en los EHTr 1 - EHTr 5 (foto-Fenton)</i>	307
<i>Figura 6.69 Disminución de DQO en los EHTr 6 - EHTr 8 (planta piloto)</i>	308
<i>Figura 6.70 Porcentajes de disminución en COD y DQO en los EHTr (foto-Fenton)</i>	313
<i>Figura 6.71 Disminución de la aromaticidad en los EHTr 1, EHTr 2 y EHTr 3</i>	316
<i>Figura 6.72 Disminución de la aromaticidad en los EHTr 1 - EHTr 4 (Fenton)</i>	317
<i>Figura 6.73 Incremento de la conductividad en los EHTr 1 – EHTr 4 (Fenton)</i>	319
<i>Figura 6.74 Incremento de la tensión superficial en los EHTr 1 – EHTr 4 (Fenton)</i>	321
<i>Figura 6.75 Disminución de COD en los EHTr 1 – EHTr 4 (Fenton)</i>	322
<i>Figura 6.76 Disminución de NT en los EHTr 1 – EHTr 4 (Fenton)</i>	324
<i>Figura 6.77 Disminución de DQO en los EHTr 1 – EHTr 4 (Fenton)</i>	325
<i>Figura 6.78 Porcentajes de disminución en COD y DQO en los EHTr (Fenton)</i>	328
<i>Figura 6.79 Ensayos de solidez al lavado: Acid Green 108</i>	343
<i>Figura 6.80 Ensayos de solidez al lavado: Foron Blue RD-GLF</i>	343
<i>Figura 6.81 Ensayos de solidez al lavado: Direct Yellow 98</i>	343
<i>Figura 6.82 Ensayos de solidez al lavado: Direct Red 80</i>	344
<i>Figura 6.83 Ensayos de solidez al lavado: Direct Blue 106</i>	344
<i>Figura 6.84 Ensayos de solidez al lavado: Drimaren Navy HF-B</i>	344
<i>Figura A.1 Muestra PAN fijado 100% color naranja</i>	357
<i>Figura A.2 Muestra PAN fijado 100% color marrón</i>	358
<i>Figura A.3 Muestra PAN 70% – WO 30% color morado</i>	359
<i>Figura A.4 Muestra PAN 85% – PA 15% color negro</i>	360
<i>Figura A.5 Muestra PA 100% color café</i>	361
<i>Figura A.6 Muestra PES Texturizado 100% color rosa</i>	362
<i>Figura A.7 Muestra PES Texturizado 100% color verde</i>	363
<i>Figura A.8 Muestra PES Texturizado 100% color morado claro</i>	364

Figura A.9 Muestra VIS 100% color turquesa	365
Figura A.10 Muestra VIS 100% color morado.....	366
Figura A.11 Muestra VIS 100% color fresa	367
Figura A.12 Muestra VIS 100% color verde césped	368
Figura A.13 Muestra CO 100% color negro	369
Figura B.1 Espectro de barrido visible EFTA 1 (50%)	371
Figura B.2 Espectro de barrido visible EFTA 2	372
Figura B.3 Espectro de barrido visible EFTA 3	373
Figura B.4 Espectro de barrido visible EFTA 4	374
Figura B.5 Espectro de barrido visible EFTA 5 (25%)	375
Figura B.6 Espectro de barrido visible EFTA 6	376
Figura B.7 Espectro de barrido visible EFTA 7	377
Figura B.8 Espectro de barrido visible EFTA 8	378
Figura B.9 Espectro de barrido visible EFTA 9	379
<i>Figura C.1 Diagrama de Pareto para COD (EHTr 1)</i>	<i>384</i>
<i>Figura C.2 Diagrama de Pareto para Absorbancia final</i>	<i>390</i>

3. Índice de ecuaciones

Ecuación (1.1)	59
Ecuación (1.2)	59
Ecuación (1.3)	60
Ecuación (1.4)	68
Ecuación (5.1)	136
Ecuación (5.2)	137
Ecuación (5.3)	140
Ecuación (5.4)	142
Ecuación (5.5)	144
Ecuación (5.6)	151
Ecuación (C.1)	387
Ecuación (C.2)	389

Artículos, ponencias y participaciones en congresos

Autores: AMAT, A.M., SANZ, J.F., VICENTE, R., MONLLOR, P., MORA, M., ARQUES, A.

Título: PT 72 APLICACIÓN DE UN PROCESO FOTOCATALÍTICO SOLAR A EFLUENTES INDUSTRIALES TEXTILES TRAS UN TRATAMIENTO BIOLÓGICO PARA SU REUTILIZACIÓN

Tipo de participación: Póster

Congreso: XI Reunión de la Mesa Española de Tratamiento de Aguas. META 2014

Publicación: LIBRO DE ACTAS ISBN 978-84-616-9173-9

Lugar de celebración: ALICANTE, 18 al 19 de junio **Año:** 2014

Autores: R. VICENTE, P. MONLLOR, J.F. SANZ, M. MORA

Título: PHOTO-FENTON TREATMENT OF INDUSTRIAL TEXTILE WASTEWATERS FOR REUSE

Tipo de participación: Póster

Congreso: 3rd European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes EAAOP3

Publicación: BOOK OF PROCEEDINGS ISBN: 978-84-15487-99-9 (Digital format)
LEGAL DEPOSIT: AL933-2013

Lugar de celebración: ALMERIA (SPAIN), 28th – 30th October **Año:** 2013

Autores: J.F. SANZ, P. MONLLOR, R.VICENTE, M. BONET

Título: EXPLORING REUSE OF INDUSTRIAL WASTEWATER FROM EXHAUST DYE BATHS BY SOLAR-BASED PHOTO-FENTON PROCESS

Tipo de participación: Artículo

Publicación: *Textile Research Journal*

Volume 83, issue 13, pgs. 1327 – 1334 ISSN 0040-5175

Año: August 2013

Autores: P. MONLLOR, J.F. SANZ, R.VICENTE, M. BONET

Título: REUSE IN EXHAUST DYEING PROCESSES OF TEXTILE WASTEWATERS

Tipo de participación: Póster

Congreso: International Scientific Conference: Innovative solutions for sustainable development of textiles and leather industry

Publicación: PROCEEDING VOLUME XIV ISSN 1843 - 813X
CONGRESS CD-ROM EDITION ISSN 2068 - 1070

Lugar de celebración: ORADEA (ROMANIA), 24 – 25 May **Año:** 2013

Autores: P. MONLLOR, J.F. SANZ, M. BONET, R. VICENTE

Título: REUSE IN DIVERSE EXHAUST DYEING PROCEDURES OF TEXTILE WASTEWATERS AFTER A SOLAR PHOTO-FENTON TREATMENT

Tipo de participación: Póster.

Congreso: XXIII International IFATCC Congress. (International Federation of Associations of Textile Chemists and Colourists).

Publicación: PROGRAMME AND ABSTRACTS ISBN 978-963-9970-32-8
CONGRESS CD-ROM ISBN 978-963-9970-33-5

Lugar de celebración: BUDAPEST (HUNGARY), 8 – 10 May **Año:** 2013

Autores: VICENTE, R., SANZ, J.F., MONLLOR, P.

Título: REUTILIZACIÓN EN NUEVAS TINTURAS DE EFLUENTES INDUSTRIALES TEXTILES TRATADOS MEDIANTE UN PROCESO SOLAR FOTO-FENTON

Tipo de participación: Póster.

Congreso: X Reunión de la Mesa Española de Tratamiento de Aguas. META 2012.

Publicación: LIBRO DE ACTAS ISBN 978-84-15487-33-3

Lugar de celebración: ALMERIA, 4 al 6 de octubre

Año: 2012

Autores: VICENTE, R., SANZ, J.F., DOMENECH, A., MONLLOR, P.

Título: TREATMENT AND REUSE OF TEXTILE EFFLUENTS WITH A PHOTO-FENTON PROCESS

Tipo de participación: Póster.

Congreso: INTERNATIONAL CONGRESS OF CHEMICAL ENGINEERING: Innovating for the future. ANQUE (Asociación Nacional de Químicos de España) ICCE 2012.

Publicación: BOOK OF PAPERS ISBN 978-84-695-3536-3

Lugar de celebración: SEVILLA, 24 al 27 de junio

Año: 2012

Autores: VERCHER, R.F., SANZ, J.F., VICENTE, R., MONLLOR, P., DOMENECH, A.

Título: TREATMENT OF TEXTILE EFFLUENTS WITH A PHOTO-FENTON PROCESS

Tipo de participación: Póster.

Congreso: 7th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications -SPEA7-.

Publicación: BOOK OF GRAPHICAL ABSTRACTS ISBN 978-989-97667-3-0
BOOK OF PROCEEDINGS ISBN 978-989-97667-4-7

Lugar de celebración: OPORTO, 17 al 20 de junio

Año: 2012

Autores: J.F. SANZ; P. MONLLOR; R. VICENTE; R.F. VERCHER

Título: REUTILIZACIÓN EN NUEVAS TINTURAS DE AGUAS INDUSTRIALES
REALES TRATADAS MEDIANTE PROCESO FOTO-FENTON

Tipo de participación: Ponencia.

Simposium: XXXVIII de la Asociación Española de Químicos y Coloristas
Textiles. EL TEXTIL, DE LA PRODUCCIÓN MASIVA A LA
INNOVACIÓN.

Lugar de celebración: BARCELONA, 14 y 15 de marzo

Año: 2012

Autores: J.F. SANZ, P. MONLLOR, R.VICENTE, M. BONET

Título: REUTILIZACIÓN EN NUEVAS TINTURAS DE AGUAS INDUSTRIALES
REALES TRATADAS MEDIANTE PROCESO FOTO-FENTON

Tipo de participación: Artículo

Publicación: REVISTA DE QUÍMICA E INDUSTRIA TEXTIL
Volumen 207, ISSN 0300-3418

Año: Abril 2012

Autores: J.F. SANZ; P. MONLLOR; R.V. CANDELA; A. DOMENECH

Título: TRATAMIENTO DE EFLUENTES TEXTILES INDUSTRIALES
HOMOGENEIZADOS MEDIANTE PROCESO FOTO-FENTON Y
REUTILIZACIÓN EN NUEVAS TINTURAS

Tipo de participación: Ponencia.

Congreso: VII CONGRESO LA INVESTIGACIÓN ANTE LA SOCIEDAD DEL
CONOCIMIENTO. SOSTENIBILIDAD Y MEDIOAMBIENTE.

Publicación: LIBRO DE ACTAS ISBN 978-84-694-9814-9

Lugar de celebración: CEMACAM Alcoi, 9 - 11 de noviembre

Año: 2011

Autores: J.F. SANZ; J. PEY; A. ARQUES; A. M^a. AMAT; R.F.VERCHER

Título: TRATAMIENTO MEDIANTE PROCESO FOTO-FENTON Y REUTILIZACIÓN DE AGUAS RESIDUALES DE TINTURA

Tipo de participación: Ponencia.

Congreso: VI CONGRESO LA INVESTIGACIÓN ANTE LA SOCIEDAD DEL CONOCIMIENTO. SOSTENIBILIDAD Y MEDIOAMBIENTE.

Publicación: LIBRO DE ACTAS ISBN 978-84-608-0976-0

Lugar de celebración: CEMACAM Alcoi, 11 al 13 de noviembre **Año:** 2009

