



industriales
etsii

**Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial**

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

**Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Industrial**

CARACTERIZACIÓN DE BIOMASAS VEGETALES PARA SU UTILIZACIÓN COMO ADSORBENTES DE CONTAMINANTES EN AGUAS RESIDUALES

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL

**Autor: JOSÉ ANTONIO MARTÍNEZ
CANO**

Director: MARTA DOVAL MIÑARRO

**Codirector: MARÍA ISABEL SAAVEDRA DE
SANTIAGO**



**Universidad
Politécnica
de Cartagena**

Cartagena,

Índice

RESUMEN	5
ABSTRACT	6
1. INTRODUCCIÓN	7
1.1. La importancia del agua	7
1.2. La contaminación del agua.....	12
1.2.1. Contaminantes tradicionales en las aguas residuales.....	12
1.2.2. Contaminantes emergentes.....	14
1.2.3 Tratamientos de eliminación de contaminantes emergentes	22
1.3. Depuración de aguas residuales.....	24
1.3.1. Tratamientos de aguas residuales en una estación depuradora (EDAR).....	25
1.4. Potabilización del agua.....	27
1.5. Tratamientos para la eliminación de metales pesados en aguas residuales.	29
1.5.1. Técnicas Convencionales.....	29
1.5.2. Técnicas no convencionales	31
1.6. Economía circular	35
1.7. Biomásas utilizadas	36
1.7.1. Limón.....	36
1.7.2. Opuntia.....	37
1.7.3. Alcachofa	38
1.7.4. Hueso de oliva	39
2. OBJETIVOS	41
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	42
3.1. TERMOGRAVIMETRÍA.....	42
3.2. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	44
3.3. Espectroscopía infrarroja transformada de Fourier (FTIR)	47
3.4. Caracterización textural de sólidos	49
3.4.1. Isotermas de adsorción	49
3.4.2. PORSIMETRÍA DE MERCURIO	50
4. RESULTADOS	51
4.1. TGA	51
4.2. SEM.....	54
4.3. FTIR.....	55
4.4. PROPIEDADES TEXTURALES.....	57
4.4.1. Isotermas de Adsorción de N ₂ y CO ₂	57
4.4.2. Volumen total de microporos. Método DR.....	59

4.4.3. Superficie específica. Área BET	59
4.4.4. Método NLDFT	61
4.4.5. Porosimetría de mercurio	62
5. CONCLUSIONES	63
6. BIBLIOGRAFÍA	64

Índice de figuras

Figura 1. Reparto de agua en los distintos sectores en función del continente [3]	8
Figura 2. Valores medios de estrés hídrico según las zonas [3]	9
Figura 3. Procedimiento habitual del agua desde su principio como recurso natural, hasta su eliminación como residuos de las actividades humanas [1]	9
Figura 4. El ciclo del agua [5]	10
Figura 5. Etapas principales de los recursos hídricos disponibles [3]	11
Figura 6. Diferentes tipos de metales pesados [10]	14
Figura 7. Ciclo del agua de los contaminantes emergentes [12]	15
Figura 8. Estructura química del estriol [15]	18
Figura 9. Estructura química de la DHEA [16]	18
Figura 10. Imagen de nanomateriales.[18]	20
Figura 11. Ibuprofeno [19]	21
Figura 12. propanolol [20]	21
Figura 13. tetraciclina [21]	21
Figura 14. Tipos de tensioactivos [22]	22
Figura 15. EDAR [24]	27
Figura 16. ETAP [26]	28
Figura 17. Cáscara del limón][34]	36
Figura 18. Opuntia [36]	37
Figura 19. Alcachofa [39]	38
Figura 20. hueso de oliva [41]	40
Figura 21. Equipo de termogravimetría [44]	42
Figura 22. Esquema de un diseño de termobalanza [46]	43
Figura 23. Analizador Termogravimétrico «TGA/DSC 1HT» de Mettler-Toledo [47]	44
Figura 24. Equipo de SEM Hitachi S-3500N [49]	45
Figura 25. Representación esquemática de un equipo SEM [48]	46
Figura 26. Pasos a seguir para la obtención de la imagen [48]	46
Figura 27. Equipo de espectroscopía Thermo Nicolet 5700 [51]	48
Figura 28. Citrus TGA [54]	51
Figura 29. Ectodermis TGA [54]	52
Figura 30. Alcachofa TGA [54]	52
Figura 31. Hueso de oliva TGA [54]	53
Figura 32. Alcachofa SEM [54]	54
Figura 33. Hueso de oliva SEM [54]	54
Figura 34. Citrus SEM [54]	54
Figura 35. Opuntia SEM [54]	54
Figura 36. Ectodermis opuntia FTIR [54]	55
Figura 37. Citrus FTIR [54]	56
Figura 38. Hueso de oliva FTIR [54]	56
Figura 39. Alcachofa FTIR [54]	57
Figura 40. Isoterma de adsorción con N2	58
Figura 41. Isoterma de adsorción de CO2	58
Figura 42. Isoterma de adsorción de CO2 DR	59
Figura 43. Isoterma BET	60
Figura 44. Distribución de tamaño de poros con N2	61
Figura 45. Distribución de tamaño de poros con CO2	61
Figura 46. Distribución de tamaño de poros con porosimetría de Hg	62

RESUMEN

La reutilización de residuos vegetales es muy interesante desde el punto de vista de la economía circular. El objetivo de este Trabajo es determinar si la reutilización de cuatro tipos de residuos vegetales como son las brácteas externas de alcachofa, cáscara de limón, huesos de oliva y opuntia como adsorbentes de contaminantes en aguas residuales es factible.

Para ello, emplearemos varias técnicas como FTIR, porosimetría de mercurio, adsorción de nitrógeno y dióxido de carbono, termogravimetría y microscopía electrónica de barrido con el fin de analizar las características de las cuatro biomásas vegetales.

Finalmente, una vez interpretados los resultados de cada técnica para cada biomasa vegetal, realizaremos la comparación de los resultados entre ellas para establecer cuáles poseen mejores propiedades para poder actuar como absorbente de contaminantes en aguas residuales.

ABSTRACT

The reuse of vegetable waste is very interesting from the point of view of the circular economy. The objective of this work is to determine if the reuse of four types of plant residues such as artichoke external bracts, lemon peel, olive pits and opuntia as adsorbents for pollutants in wastewater is feasible.

To do this, we will use various techniques such as FTIR, mercury porosimetry, nitrogen and carbon dioxide adsorption, thermogravimetry and scanning electron microscopy in order to analyze the characteristics of the four plant biomasses.

Finally, once the results of each technique for each plant biomass have been interpreted, we will compare the results between them to establish which ones have the best properties to act as an adsorbent of pollutants in wastewater.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. La importancia del agua

El agua es un bien natural que se encuentra en abundancia en todo el planeta, siendo un elemento imprescindible para la vida. Además, es vital para cubrir las necesidades básicas del ser humano, producir energía eléctrica, elaborar productos, actividades de ocio, etcétera. En definitiva, el agua es un recurso irremplazable, ya que no hay ninguna alternativa para su utilización. [1]

Como es conocido el agua ocupa un 70% de la superficie de la tierra. Gracias a ella hay vida en nuestro planeta, y por ello en la Tierra es nuestro recurso natural más valioso. Una molécula de agua está compuesta por dos átomos de hidrógeno y un átomo de oxígeno, cuya fórmula química es H_2O . [2]

La presencia de agua es importante para el desarrollo de la vida en nuestro planeta, ya que todos los seres vivos poseen grandes cantidades de agua en la constitución de sus tejidos. Además, el agua posee ciertas propiedades fundamentales debido a que en condiciones normales se encuentra en la Tierra en sus tres estados (sólido, líquido y gaseoso). También es considerada neutra porque no es ácida ni básica, aunque unida a diferentes sustancias, es posible que manifieste una u otra propiedad. [1]

Mundialmente, la agricultura es el sector que se encarga de utilizar la mayor cantidad de agua en comparación con los sectores industriales y municipales. En la figura 1 se puede observar que, según el desarrollo de la zona, el consumo de agua cambia apreciablemente. En los continentes como África y Asia, tienen el mayor porcentaje de agua destinado al sector agrícola, y esto se debe a que son consideradas zonas en desarrollo o donde todavía hay poblaciones en subdesarrollo. En cambio, tanto en América del norte como en Europa, la mayor parte del agua que se consume es destinada al sector industrial siendo el mayor beneficiario de este recurso. [3]

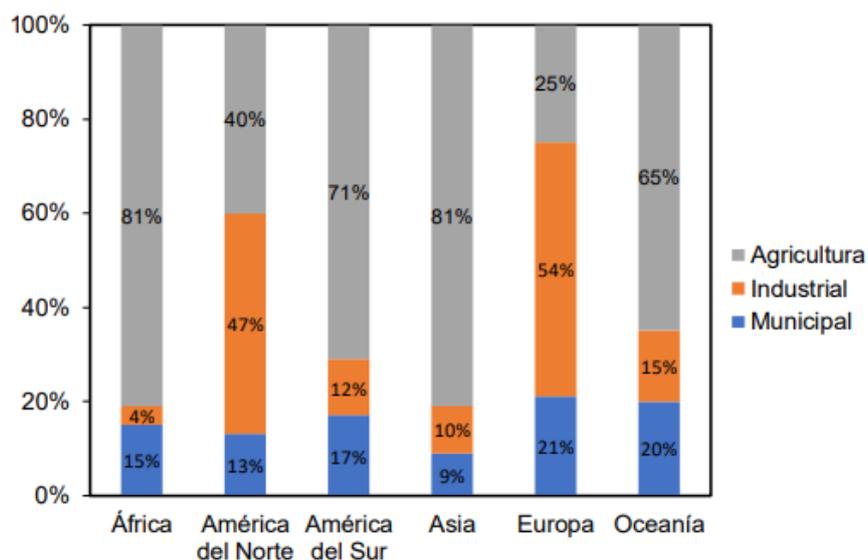


Figura 1. Reparto de agua en los distintos sectores en función del continente [3]

Los problemas ecológicos y ambientales que sufre nuestro planeta son cada vez mayores y se manifiestan de diferentes formas, debido a que hoy en día la sociedad está más centrada en el crecimiento económico, en vez de en el medio ambiente y en el bienestar social. [4]

Últimamente estos problemas han sido una de las preocupaciones prioritarias de gobiernos, organizaciones civiles, centros de enseñanza e investigación, empresas, etc. Incluso en el ámbito académico, se han intentado aportar ideas para poder mejorar esta situación. [4]

En el contexto actual, uno de los problemas de mayor importancia es el agua, ya que, a pesar de que haya abundancia de este elemento natural en nuestro planeta, su disponibilidad para nuestro consumo no es equivalente, y todo esto se debe a ciertos factores naturales, políticos y económicos.[4]

La dependencia del agua obliga a tomar decisiones que puedan dar soluciones a su escasez, para así poder satisfacer necesidades básicas entre ellas nuestra higiene, además de poner fin a problemas sociales como la pobreza, salud, obtención de alimentos, etc., debido a que no todo el mundo tiene acceso a este elemento vital para la vida.[4]

Hoy en día, se utilizan métodos para la determinación y contabilización de la escasez y/o estrés hídrico, de manera que se calcula la disponibilidad del agua disponible per cápita anualmente para cada territorio. En la Figura 2, se registran los resultados que se han obtenido para distintas zonas del mundo. Las regiones con un valor medio por debajo de 1700 m³ sufren lo que se denomina estrés hídrico. Si el agua disponible para cada persona decrece a valores menores a 1000 m³, sería una disposición insuficiente de agua extrema, o de escasez absoluta si desciende a valores inferiores de 500 m³. [3]

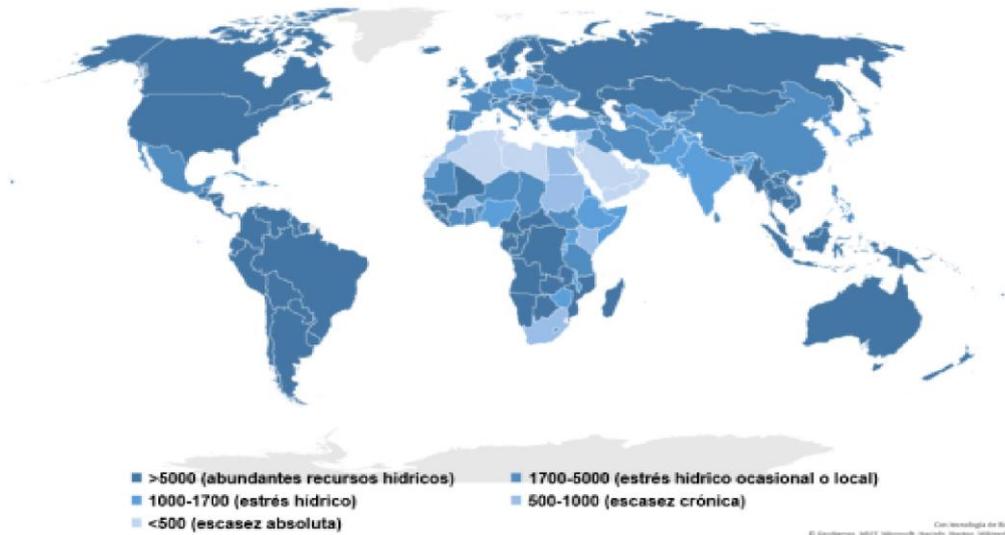


Figura 2. Valores medios de estrés hídrico según las zonas [3]

Incrementar la disponibilidad de agua no es sólo la manera de poder minimizar la distinción entre agua disponible y agua necesaria, para ello, es necesario elevar la eficiencia de su uso, reduciendo así la cantidad de agua necesaria. El consumo de agua para la agricultura es considerablemente ineficiente en comparación con el utilizado en la industria. Para el aumento de la eficacia en el uso del agua y principalmente en la agricultura, se ha propuesto implantar sistemas de irrigación, adaptar los cultivos a las condiciones climáticas, enseñar agrícolamente, preservar los suelos y cumplir con la regulación gubernamental. [1]

El problema para poder acceder al agua depende de distintos factores, entre los que destacamos, que la zona físicamente no contenga agua o que sea imposible su acceso, debido a insuficiente dinero o una pésima administración. De manera que, es necesario la incorporación de infraestructuras que sean capaces de facilitar la distribución del agua donde sea necesaria y prepararla según su uso. Este progreso requiere de un elevado coste económico, por tanto, para numerosas sociedades no hay suficientes fondos para el desarrollo, necesitando así, la colaboración internacional. De manera que, las herramientas políticas son fundamentales para poder obtener una fuente de agua limpia, sostenible y donde sea necesaria. [1]

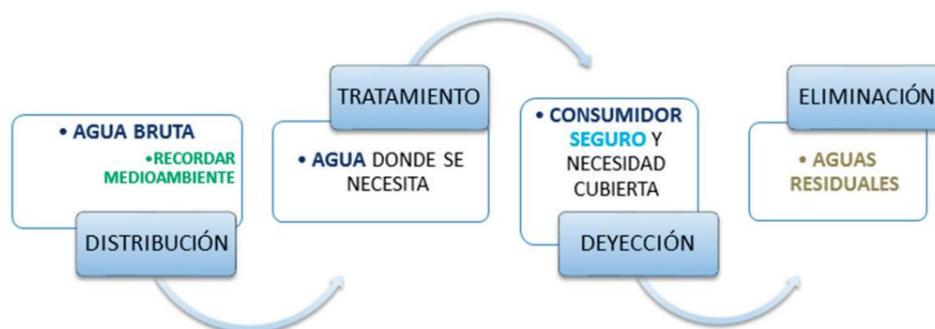


Figura 3. Procedimiento habitual del agua desde su principio como recurso natural, hasta su eliminación como residuos de las actividades humanas [1]

El agua está distribuida en el mundo de manera que un 2,5% es agua dulce, cuya mayor parte reside en la región polar, y el 97,5% es agua salada, la cual no se puede usar directamente sin realizar algún tratamiento previo. La población va aumentando exponencialmente por lo tanto aumenta también la necesidad de su uso por el ser humano, provocando así su escasez. Esa falta de disponibilidad de agua, hace que no toda la población del mundo tenga acceso a agua potable, y esto no se debe sólo al rápido crecimiento de la población sino también a la sociedad, ya que las industrias y el uso en la agricultura de productos químicos está provocando que la calidad del agua potable en ríos, acuíferos y lagos, vaya disminuyendo.[2]

Las aguas subterráneas se ven perjudicadas principalmente por las actividades humanas, por ello, su sostenibilidad se tiene que conseguir previniéndolas de la contaminación. Para ello, hay que reducir el impacto que tienen sobre ellas las actividades económicas, industriales y domésticas principalmente, ya que son las que generan mayor cantidad de productos de desecho que al final llegan a las aguas subterráneas.[2]

Para poder evaluar la contaminación del agua en aguas subterráneas hay que entender su entorno físico, porque el agua subterránea es el elemento saliente del ciclo hidrológico, por tanto, estas aguas subterráneas acaban llegando a un océano o lago y debido a las actividades del ser humano si éstas están contaminadas perjudicarían el agua de esos lugares. [2]



Figura 4. El ciclo del agua [5]

En la figura 4, se puede observar el ciclo del agua (también conocido como ciclo hidrológico). Consiste en una serie de fases, en las que el agua pasa de la tierra a la

atmósfera, volviendo de la atmósfera a la tierra sucesivamente. Es decir, se puede considerar como un proceso re-circulatorio en el que el agua experimenta cambios tanto en su forma como en su estado de manera natural. Y esto se debe principalmente al sol, que aporta las fuentes energéticas necesarias con el fin de que se produzca la evaporación, y a la gravedad terrestre, gracias a la cual el agua condensada precipita. [6]

Las fases del ciclo del agua son:

-Precipitación: consiste en la caída del agua a la superficie de la tierra desde la atmósfera tanto en estado líquido como en estado sólido.

-Condensación: consiste en pasar agua en forma de vapor a líquida mediante enfriamiento para que pueda precipitar.

-Evaporación: consiste en pasar el agua líquida a vapor para que ascienda a la atmósfera.

-Recolección: en ella, el agua que ha caído puede estar en la superficie de la tierra o estar infiltrada en aguas subterráneas, la cual mediante la escorrentía llega a océanos, lagos o mares. [6]

Además del problema que conlleva el incremento del consumo del agua y su dificultad a la hora de proporcionarla, se tiene que tener en cuenta la variación climática. Los cambios climáticos provocan aumentos de las temperaturas, y también, agravan la cantidad de veces y la fuerza en la que se producen los fenómenos meteorológicos como tormentas, sequías, inundaciones, deshielo de los polos, etc. En la figura 5 se presenta el ciclo de los medios aprovechables. [3]

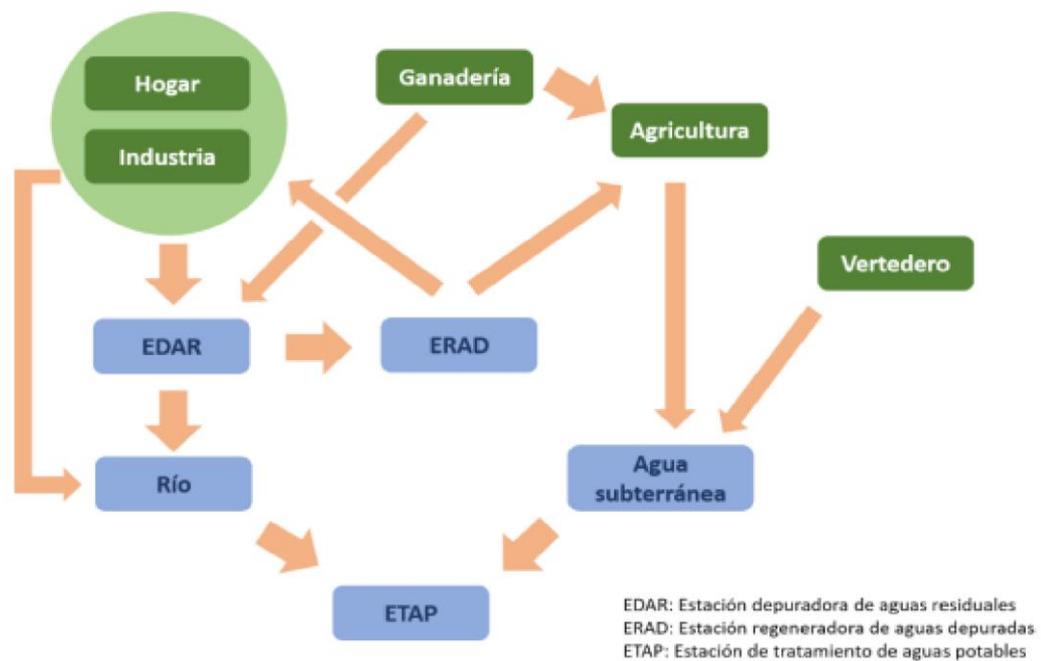


Figura 5. Etapas principales de los medios hídricos aprovechables [3]

Observando la figura 5, la contaminación del agua es generada de forma principal por los residuos originados por las actividades industriales y ganaderas, por las aguas de residuos y lixiviados de zonas urbanísticas, y por el uso de herbicidas y pesticidas en los

campos de cultivo agrícola. El agua infectada que proviene de los lixiviados, de la agricultura y cierta cantidad de residuos producidos en las casas y las industrias, se vierte a zonas acuáticas de forma directa sin ningún tratamiento previo. Los residuos de aguas que proceden de las actividades ganaderas, industriales y de las ciudades, que atraviesan el alcantarillado, llegan a estaciones de depuración de aguas residuales (EDAR), con el fin de minimizar la contaminación de las mismas a través de procesos y tratamientos adecuados. De manera que estas aguas, una vez hayan sido tratadas, puedan devolverse al entorno o enviarse a estaciones regeneradoras de aguas depuradas (ERAD), para así, puedan conducirse a su reutilización. Aun así, en una EDAR convencional no se consigue eliminar totalmente todos los contaminantes que se encuentran presentes en las aguas residuales. Por ello, es necesario la mejora de los actuales sistemas de eliminación de contaminantes en el agua o incluso descubrir nuevos tratamientos que mejoren la eficacia. [3]

Por tanto, el agua se debe integrar en la economía circular, e introducir las aguas residuales como materias primas de agua no convencionales. Las aguas residuales pueden ser tratadas y ajustadas otra vez para el consumo humano. De manera que, tanto las aguas residuales como las recién extraídas pueden tratarse o adecuarse con distintas calidades en función de sus usos, y, por tanto, disminuir la extracción de aguas naturales y los costes en la producción. [1]

1.2. La contaminación del agua

El agua es uno de los derechos humanos básicos, ya que, es imprescindible para la vida de los mismos. A pesar de que el ciclo hidrológico tiene un gran capacidad natural para la purificación, también es considerado como un vertedero de residuos, tales como metales pesados, pesticidas, desechos químicos, etc.[7]

La contaminación del agua puede proceder de fuentes naturales o de fuentes antropogénicas. De forma natural pasan al agua diversas sustancias que se encuentran a su vez, de forma natural en el medio ambiente, como sales minerales, calcio, magnesio, hierro, etc. Cuando se habla de fuentes antropogénicas se hace referencia a toda aquella introducción de sustancias potencialmente perjudiciales derivadas de la actividad humana.[7]

1.2.1. Contaminantes tradicionales en las aguas residuales

1.2.1.1. Metales pesados

Los componentes metálicos, al encontrarse a una concentración mínima en los medios acuáticos, se designan como elementos traza. Ciertos metales se consideran nutrientes importantes tanto para plantas como animales. Como micronutrientes se tienen al manganeso, molibdeno, cobre, cobalto, zinc, escandio y vanadio, aunque existen algunos elementos como níquel, estaño y cromo, que solamente son fundamentales para los animales, sin embargo, la presencia en el medio ambiente de estos componentes por encima de determinadas concentraciones, por culpa de desequilibrios de forma natural o por las introducciones antropogénicas, puede llegar a perjudicar por

su toxicidad a los seres vivos. Dentro de la clasificación de los metales, destacan los metales pesados, que son aquellos metales que provocan un impacto medioambiental, por culpa de sus efectos tóxicos y cuya propiedad fundamental consiste en contener una densidad más o menos por encima de 6 g/cm^3 , menos el titanio que teniendo una densidad de $4,5 \text{ g/cm}^3$ se considera como metal pesado, al igual que el arsénico, que a pesar de que es un no metal, al contener una densidad elevada de $5,7 \text{ g/cm}^3$, es valorado como un metal pesado. [8]

El aumento del uso de metales en el sector industrial ha facilitado que elevadas concentraciones de metales pesados bastantes tóxicos, se introduzcan a la atmósfera y los medios acuáticos y terrestres. Las principales actividades industriales que generan metales pesados son la minería de metales ferrosos, extracción de minerales, fundición, metalúrgica, aleaciones y aceros, gestión de residuos, corrosión metálica, galvanoplastia, pinturas y pigmentos, baterías, electrónica y agricultura y ganadería. Las aguas residuales que proceden de los hogares, las plantas térmicas, las fundiciones y las acerías son consideradas como las emisiones fundamentales de estos metales pesados sobre la hidrosfera. [8]

La Organización Mundial de la Salud (OMS) fijó que la mayor cantidad de iones de metales pesados que se encuentran en el agua tiene que ser en un intervalo entre 0,01-1 ppm, pero, actualmente se detectan cantidades de iones de metales pesados incluso de 450 ppm en las aguas residuales. [9]

Hoy en día, hay una gran inquietud mundialmente, y esto es consecuencia del aumento en el nivel de contaminación en las aguas de residuos por los procesos industriales, ya que emiten metales pesados como el cromo, níquel, cadmio, plomo y mercurio. Estos elementos tienen una alta toxicidad, al mantenerse de forma indefinida en el medio, y pueden perjudicar la salud de las personas, a través de su acumulación y entrada en la cadena alimentaria. [9]

La toxicidad de los metales pesados varía en función de cómo se desplacen por el medio, de tal manera, la movilidad de estos componentes dependerá de sus formas químicas, su permanencia y de su capacidad para acumularse o bioacumularse. En las plantas, estos metales pesados generan multitud de efectos negativos como la muerte de las células de algunos tejidos como las puntas de las hojas, el impedimento del desarrollo de sus raíces e incluso, el fallecimiento de la planta. En el ser humano, a altas concentraciones, estos metales pesados pueden provocar intoxicación que se manifiesta mediante síntomas como inflamaciones de la piel (dermatitis), úlceras, inconvenientes para la respiración (asma crónica), disminución del sistema inmune, enfermedades renales, vasculares y neuronales, hipertensión, teratogenicidad cerebral, efectos carcinógenos, artritis reumatoidea y hasta pueden ocasionar la muerte. [8] y [9]



Figura 6. Diferentes tipos de metales pesados [10]

El gran impacto sobre el medio ambiente que han provocado estos componentes tóxicos (en la figura 6 se pueden observar algunos de ellos), ha conducido a la sociedad científica a crear distintos procesos para tratar las aguas residuales contaminadas por las industrias con estos metales pesados. Los procesos más destacados son: precipitación, oxido-reducción, intercambio iónico, filtración, tratamiento electroquímico, tecnologías de membrana y recuperación por evaporación. A pesar de ello, estos procesos han sido demasiado caros e ineficaces en especial cuando la concentración de estos componentes es muy pequeña. Asimismo, la formación, preparación y almacenamiento de fangos y residuos, formados como subproductos de las diferentes metodologías de depuración, suponen una dificultad adicional a solventar. [9]

Como consecuencia de todos los problemas que generan los anteriores procesos, se ha buscado una alternativa, mediante un proceso denominado bioadsorción, que no solo permite retirar estos componentes, sino que también utiliza en su proceso residuos agrícolas, dándole un uso, y además, son materiales biosorbentes de poco coste y accesibles para su obtención. [9]

1.2.2. Contaminantes emergentes

Se consideran contaminantes emergentes (CE), aquellos contaminantes tanto inorgánicos como orgánicos que se están detectando en los últimos años en aguas residuales, generalmente en pequeñas proporciones, y cuya presencia puede originar impactos negativos en el entorno y en la salud del ser humano. La presencia de los CE en el medio ambiente no es significativa, aunque últimamente se están detectando de forma amplia, gracias a las nuevas técnicas analíticas que facilitan su detección. [3] y [11]

Estos contaminantes son introducidos en el ambiente mediante diversos medios, tales como aguas de residuos urbanísticos e industriales, de plantas para el tratamiento, de hospitales, de la agricultura y ganadería y ganaderas y de las fosas sépticas, y CEs que se generan en distintas concentraciones en las aguas superficiales, etc. [11]

Los contaminantes emergentes abarcan una gran cantidad de compuestos que veremos más adelante. Además, también se incluyen dentro de los CE la creación de nuevos componentes químicos o cambios en su utilización y disponibilidad de las sustancias químicas reconocidas, de los cuales se tienen pocos datos sobre las causas que pueden llegar a generar en los ecosistemas naturales. Por todo ello, los recientes estudios han focalizado sus análisis en la detección de estos contaminantes orgánicos que se producen en las aguas superficiales, porque estas aguas tienen mayor vulnerabilidad de incluir mayores concentraciones de estos contaminantes. En la figura 7, se puede observar las distintas procedencias de los diferentes contaminantes sobre las aguas superficiales. [11]



Figura 7. Ciclo del agua de los contaminantes emergentes [12]

Los contaminantes emergentes se encuentran de forma amplia en el medio generando multitud de efectos. Estos contaminantes son capaces de ser cancerígenos, mutagénicos, teratogénicos o provocar cambios en los sistemas endocrinos de los organismos. [13]

Los compuestos cancerígenos incitan o amplían la cantidad de nuevos casos de cáncer hacia los organismos que se encuentran expuestos. Los surfactantes no aniónicos del tipo alquilfenolpolietoxilado son compuestos que tienen efectos cancerígenos, al igual que la acrilamida, que se aplica de forma industrial en la obtención de plásticos y tintes. [13]

Las sustancias mutagénicas son capaces de aumentar el número de veces que se repite la mutación en las células y/o en los organismos. Unos estudios sobre los trihalometanos (bromodiclorometano, clorodibromometano, bromoformo y tetracloruro de carbono) generados en los tratamientos con cloración, confirman que esos compuestos son mutagénicos, y son capaces de provocar la manifestación de tumores benignos o malignos, patologías asociadas al sistema inmunológico y consecuencias adversas en mujeres que se encuentran en estado. [13]

Los compuestos teratogénicos son elementos que tienen la capacidad de provocar modificaciones en el feto mientras se está desarrollando. Es conocido que ciertos

fármacos aplicados en quimioterapia y ciertos hidrocarburos aromáticos policíclicos manifiestan estos efectos en los organismos. [13]

Finalmente, los contaminantes emergentes asimismo tienen la capacidad de modificar el sistema hormonal. El sistema endocrino es el que se encarga de la formación de cualquier hormona, que son las biomoléculas responsables de que se realice cualquier función vital en los organismos vivos. Cuando los contaminantes se introducen en los organismos vivos, pueden modificar la homeostasis hormonal ya que tienen la capacidad de cambiar la relación hormona-célula. Este cambio puede deberse a un bloqueo de la hormona, imposibilitando que la hormona se junte con su célula receptora, aumentando o disminuyendo la respuesta. Los insecticidas clorados como el DDT han provocado consecuencias en las hormonas produciendo adelgazamiento en las cáscaras de huevo de distintas clases de animales, efectos en las funciones reproductivas en los hombres y alteraciones en los comportamientos del ser humano. El bisfenol A, empleado para formar resinas epóxicas y plásticos policarbonatados, posee acción estrogénica siendo capaz de perjudicar el desarrollo de reproducción en cualquier mamífero y elevar el peligro de cáncer de mama en el ser humano. [13]

1.2.2.1. Pesticidas o plaguicidas

Los pesticidas o plaguicidas son sustancias o mezclas de las mismas con componentes químicos o biológicos encaminadas a prevenir, deshacer, rechazar o moderar las plagas o a controlar el desarrollo de las plantas. Una plaga se puede definir como cualquier ser vivo que es capaz de generar pérdidas económicas o difundir alguna enfermedad. Según el tipo de plaga, los pesticidas se pueden clasificar en herbicidas, fungicidas, insecticidas, bactericidas y acaricidas. [3] y [11]

Otra forma de clasificar los pesticidas es mediante su estructura química, donde destacamos: los organofosforados, como el fentión o el diazinón, los organoclorados, como el DDT o el heptacloro, y los carbamatos y derivados de la urea. Muchos de los insecticidas usados antiguamente incluían moléculas organocloradas, y por ello, se está impidiendo utilizar estos compuestos por ser muy tóxicos y persistentes. Hoy en día, estos compuestos se están sustituyendo mediante moléculas organofosforadas, que tienen mayor especificidad y menor persistencia. Los carbamatos tienen propiedades iguales a los organofosforados, aunque con una menor toxicidad. Finalmente, los derivados de la urea son usados ante todo como herbicidas.[3]

Las fuentes fundamentales que se exponen de pesticidas en la población son sobre todo por el consumo de alimentos vegetales o animales, pero también por el agua, el aire, la tierra y la fauna y flora que contengan estos contaminantes. [13]

1.2.2.2. Drogas ilícitas

La Organización Mundial de la Salud (OMS) define una droga como aquella sustancia psicoactiva que, dentro de un organismo con vida, es capaz de alterar sus percepciones, estados de ánimos, cogniciones, conductas o funciones motoras. Según la ONU, se

considera droga ilícita a aquella sustancia que se elabora, comercia y/o consume ilegalmente, es decir, que no se encuentra bajo control internacional. [14]

Las drogas ilícitas y sus metabolitos forman una enorme clase de contaminantes emergentes. Estas drogas se introducen en la cadena de aguas residuales de forma intacta y/o sus metabolitos mediante los excrementos humanos, secreción salivar y sudoración, una vez que han sido consumidas ilegalmente, o mediante su expulsión accidental o intencionada de los laboratorios ilícitos de drogas.[11]

La reducción de la cantidad de drogas, en aguas residuales y superficiales, depende de las técnicas aplicadas en los diferentes procesos de tratamiento para las aguas residuales. [11]

Las drogas ilícitas y sus metabolitos, al ser tan difíciles de expulsar mediante los tratamientos convencionales fisicoquímicos y biológicos, generan la necesidad de aplicar otras técnicas como oxidación avanzada, ozonización, osmosis, etc para ser eliminadas. A pesar de ello, la mayor parte de los tratamientos no los tienen en cuenta por sus elevados costes, lo que implica que sean expulsados a las aguas superficiales y también en aguas potables. [11]

Las drogas ilícitas más conocidas son la anfetamina, la cocaína y su metabolito benzoilecgonina, norcocaína, metanfetamina, heroína, MDMA y también la morfina. Tras consumir estas drogas, estas son expulsadas mediante la orina llegando a zonas de agua de residuos como efluentes.

Establecer la cantidad de drogas en el ambiente supone indirectamente evaluar los grados de consumición en la sociedad y valorar potencialmente el efecto ecotoxicológico. A pesar de que las cantidades de las distintas drogas y sus metabolitos en las aguas superficiales se localizan en un intervalo de nanogramos por litro, las causas que pueden provocar en los animales y la salud humana son incapaces de descartarse, principalmente en las ciudades con más vulnerabilidad. [11]

1.2.2.3. Productos de cuidado personal

Los productos de cuidado personal son fabricados para ser utilizados directamente sobre el cuerpo humano. Generalmente, están orientados a modificar el olor, la apariencia, el tacto, y no deben presentar algunas actividades bioquímicas importantes. La mayoría de los productos de cuidado personal se utilizan como componentes activos o profilácticos en cosmética, artículos para aseos o perfumes. Forman parte de los contaminantes emergentes los productos de cuidado personal como los perfumes, fragancias, cremas de protección solar, champús, antisépticos, repelentes de insectos, suplementos alimenticios, pastas de dientes, etc. [11]

Estos productos se distinguen de los productos farmacéuticos, porque al poder utilizarse en exceso pueden importar al ambiente elevadas cantidades de sus productos, pudiendo ser introducidos en las aguas para recrearse o en el ambiente. [11]

El exceso de estos productos, la dificultad para eliminarlos y el procedimiento poco efectivo de las aguas de residuos de los hogares provocan que se contamine el entorno acuático, siendo también perjudiciales para los seres humanos, tratándose algunas veces, de agentes disruptores endocrinos, persistentes, bioactivos y bioacumulativos. [3]

Junto con los productos farmacéuticos, este tipo de contaminantes se encuentran dentro de los contaminantes emergentes más importantes que se generan en aguas residuales de origen urbano.

1.2.2.4. Hormonas

Las hormonas son compuestos químicos naturales y sintéticos que ayudan a equilibrar las actividades biológicas del ser humano, entre las cuáles destacamos el desarrollo, el metabolismo, la sexualidad, etc. Estos contaminantes emergentes se encuentran en las aguas, debido a que son secretados por el ser humano. Estas hormonas se originan en células características como testículos, donde se produce la testosterona (andrógenos), corteza adrenal, donde encontramos la aldosterona, cortisol y la DHEA (deshidroepiandrosterona), figura 9, ovarios, donde se desarrollan los estrógenos y la progesterona, y placenta, donde se produce estradiol, progesterona y estriol, el cual se puede ver en la figura 8. [3] y [11]

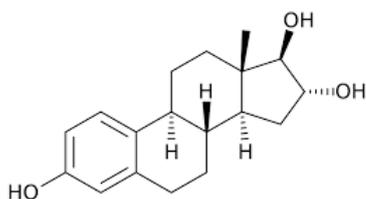


Figura 8. Estructura química del estriol [15]

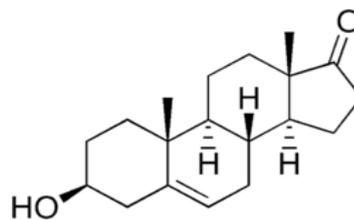


Figura 9. Estructura química de la DHEA [16]

A causa de sus extensas aplicaciones, estos compuestos se incorporan al medio ambiente mediante los efluentes de las aguas de residuos que provienen de industrias donde han sido tratados, pero no han podido ser eliminados del todo, pudiendo alterar los procesos físicos y químicos de los humanos y animales que se encuentren en relación con ellos. [3] y [11]

1.2.2.5. Retardantes de llama bromados

La aplicación de retardantes de llama químicos, en multitud de productos para la industria, ha ayudado a prevenir incendios mediante la reducción de los mismos durante los últimos años. A pesar de salvar vidas, evitar daños y disminuir los costos económicos por los incendios, los retardantes de llama, al igual que multitud de productos químicos, no se consiguen eliminar por completo en las plantas de tratamiento, de manera que se

consideran contaminantes emergentes del agua. Entre los retardantes de llama más destacados, están los compuestos basados en organofosfatos como el tris(cloroisopropil) fosfato (TCPP) y tris(2-cloroetil) fosfato (TCEP) y también resaltan los compuestos bromados como el polibromodifenil éter (PBDEs), hexabromociclododecano (HBCD) y decabromodifeniletano (DBDFE). [11]

Aunque utilizar un material ignífugo presenta ciertas ventajas, en el medio ambiente se convierte en un problema contaminante para el aire, agua y suelo, porque varios BFRs tienen propiedades lipofílicas, de manera que tienen el riesgo de acumulación en el plasma, calostro y tejidos adiposos, pudiendo también alterar el sistema nervioso y provocar desajustes hormonales. [3]

1.2.2.6. Nanomateriales

Los nanomateriales son compuestos cuyas dimensiones están en un rango de 1-100 nm, y se pueden encontrar a modo de partículas, tubos, fibras o láminas. En los últimos años, se ha elevado el interés por la Nanotecnología, desarrollándose un gran número de nanomateriales sintéticos y de productos que los contienen. Este interés está asociado a su diversidad de aplicaciones sobre multitud de campos: textil, energético, ambiental, medicinal, construcción, alimentación y/o electrónico. A pesar de sus extraordinarias propiedades en distintas aplicaciones, estos nanomateriales poseen un gran potencial de riesgo en el entorno y el ser humano, considerándose como contaminantes emergentes. [17]

Según la ISO (International Organization for Standardization), una definición de nanomateriales sería aquellos materiales que poseen sus dimensiones exteriores a nanoescala o que contienen una estructura interior o exterior a nanoescala. Cuando se pasa de un grado macroscópico a un grado nanométrico, se puede observar distintas características sobre estos materiales. Además, los nanomateriales pueden ser expuestos de manera natural o como un producto elaborado. En la figura 10, se observa una imagen de nanomateriales.[3]

El reciente aumento tanto en la fabricación como en el uso de nanomateriales está provocando que se produzcan emisiones directa o indirectamente sobre el medio ambiente de estos materiales en ciertas fases de su ciclo de vida. Estas emisiones de estos materiales conllevan cierto riesgo para los diferentes organismos y seres humanos, debido a los efectos tóxicos que esas emisiones implican. Además, los productos de consumo que contienen nanomateriales, suelen ser una forma directa de exponer a los humanos. [17]

En función de la naturaleza de los nanomateriales y de las condiciones ambientales, los materiales sintéticos son capaces de sufrir diferentes transformaciones, provocando cambios en su estado y composición, además de alterar la suerte de la nanopartícula original. De todas formas, tanto los materiales originales como los sintéticos son capaces de introducirse en los organismos vivos y provocar esos efectos nocivos sobre su salud. [17]

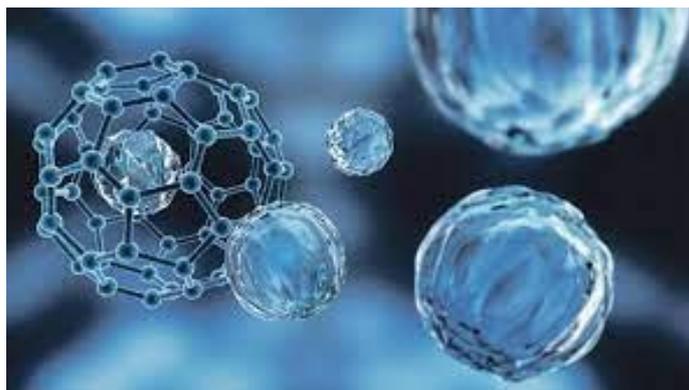


Figura 10. Imagen de nanomateriales.[18]

1.2.2.7. Productos farmacéuticos

Los fármacos son sustancias químicas limpias que se usan para tratar, curar, prevenir o diagnosticar ciertas enfermedades o asimismo para impedir que surja algún suceso fisiológico indeseable. A su vez, estos productos resultan imprescindibles en el ser humano, ya que, ayudan tanto en su salud como su bienestar. Hoy en día, en el continente europeo se utilizan aproximadamente unas 3000 sustancias distintas con fines medicinales, gracias a sus funciones como antibióticos, antiinflamatorios, antiepilépticos, beta bloqueadores, etc. [3]

Los productos farmacéuticos forman otro tipo notable de contaminantes emergentes que aparecen en aguas dulces y costeras. Estos productos se han convertido, debido a su elevado uso, en unos riesgos tanto para el ecosistema como para la salud del ser humano. Su presencia en el agua es causada por el consumo de seres vivos, y por los residuos tanto de industrias farmacéuticas y de hospitales, y a la eliminación inapropiada de los fármacos usados en las casas. [3]

Principalmente, los productos farmacéuticos se introducen en el medio ambiente por medio de las excreciones humanas y el desecho de productos no usados. Dependiendo de las características físico-químicas de estos productos, sus metabolitos, sus degradaciones y las propiedades que posea el suelo, son capaces de lograr estar presentes en las aguas subterráneas, infectando los acuíferos o también retenerse en el suelo y amontonarse perjudicando al ecosistema y a los humanos mediante la cadena trófica. [11]

Mundialmente los fármacos más utilizados son:

- **Analgésicos:** son los que poseen mayor consumo mundialmente y mayor automedicación. Los más destacados son, el diclofenaco y el ASA (ácido acetilsalicílico), que se encontraron en aguas residuales; y el naproxeno, el ibuprofeno (figura 11) y el acetaminofén, que se detectaron en aguas residuales de hospitales.
- **Antihipertensivos:** son los que se suelen utilizar a menudo porque la hipertensión arterial es la enfermedad cardiovascular más frecuente

mundialmente. Forman un grupo muy extenso, entre los cuales destaca el calcio-antagonista, los inhibidores de la enzima convertidora de angiotensina y los beta-bloqueadores como el propanolol (figura 12).

- Antibióticos: son aquellos que tienen un extenso uso en el mundo. Gracias a su resultado positivo frente a microorganismos patógenos tanto en animales como en humanos, y también, a su uso para la protección de algunos alimentos, su fabricación y gasto, han ido aumentando, facilitando enormes descargas de estos fármacos sobre los cuerpos de agua. Los antibióticos más destacados son las tetraciclinas (un ejemplo es la figura 13), los aminoglicósidos, los macrólidos, los betalactámicos y la vancomicina. [11]

Ibuprofen

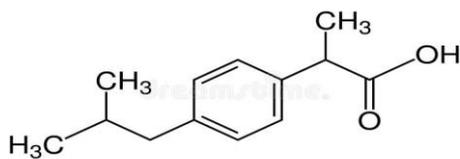


Figura 11. Ibuprofeno [19]

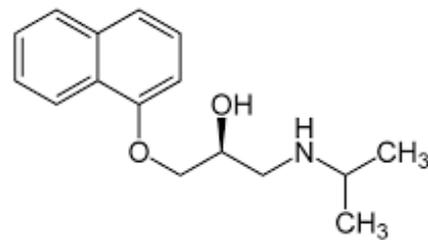


Figura 12. propanolol [20]

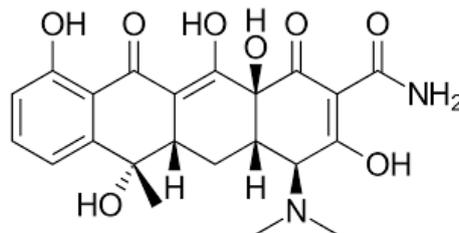


Figura 13. tetraclicina [21]

1.2.2.8. Surfactantes

Los surfactantes también denominados como tensioactivos son sustancias químicas que producen su efecto sobre una interfase, a través de la variación de su tensión superficial. Los surfactantes se usan de forma extensa como espumantes, dispersantes, emulsionantes, detergentes, solubilizantes, humectantes, plastificantes y espesantes.

Según la naturaleza iónica de la molécula hay cuatro importantes clases (figura 14):

- Tensioactivos aniónicos: son los más requeridos, usados en detergentes en polvo para lavar las prendas y en productos líquidos para lavavajillas, detergentes sintéticos, etc.
- Tensioactivos catiónicos: son más complicados de fabricar y, por tanto, los de mayor precio, se encuentran en productos desinfectantes o agentes antiestáticos.
- Tensioactivos no iónicos: son los que poseen menos toxicidad, gracias a que contienen estructuras de forma natural.
- Tensioactivos anfotéricos: son usados con mucha frecuencia en champús para el pelo.

El problema que presentan los compuestos surfactantes es que se introducen al medio ambiente de forma directa a partir de las EDAR, ya que son eliminados de manera parcial. Hay investigaciones que han estimado la cantidad de estos compuestos que está concentrada en ríos, lagos y aguas costeras. [13]

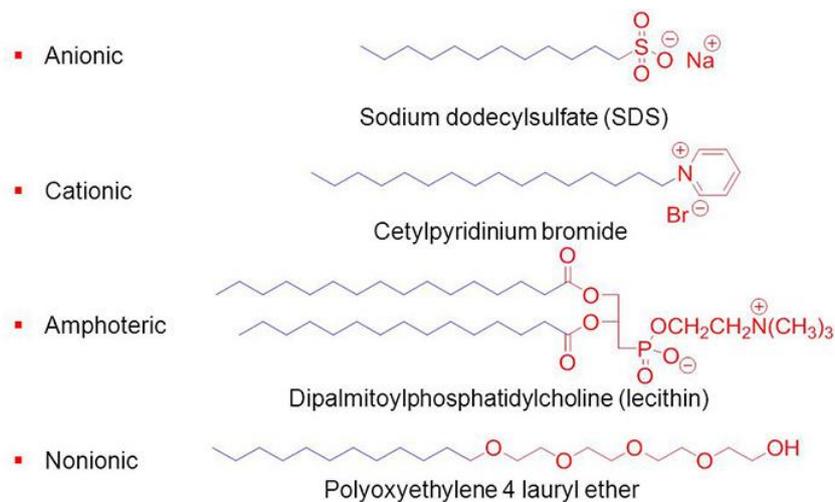


Figura 14. Tipos de tensioactivos [22]

1.2.3 Tratamientos de eliminación de contaminantes emergentes

Las EDAR utilizan procesos tradicionales que no consiguen una elevada eficacia, porque se ha confirmado que multitud de compuestos siguen en el agua sin modificarse tras ser sometidos a tratamientos terciarios. De esta manera, es necesario encontrar otros procesos que sean capaces de aumentar la eficacia a la hora de tratar las aguas, pudiéndose reducir los contaminantes emergentes de la misma, mediante un coste económico, ambiental y energético reducido. Entre estos tratamientos destacan los fisicoquímicos, biológicos y avanzados. [11]

1.2.3.1. Tratamientos fisicoquímicos

Los tratamientos fisicoquímicos tienen como objetivo separar elementos de una solución gracias a las distintas características físicas o químicas que presentan estos elementos. Dentro de este tipo de tratamientos, destacan tanto la coagulación como la floculación, que son técnicas tradicionales utilizadas para eliminar los contaminantes emergentes que aparecen en las aguas residuales, cuyo problema principal es que no tienen la capacidad por ellos mismos de remover compuestos disruptores endocrinos, productos farmacéuticos y productos de cuidado personal. [23]

Después de varias investigaciones, se ha determinado que, con las técnicas de coagulación y floculación, el rendimiento para eliminar multitud de compuestos era menor al 30%. [23]

Otros estudios afirman que los métodos de adsorción a través de carbón activado y las técnicas de oxidación resultan ser eficaces en la eliminación de contaminantes emergentes. Gracias a las interacciones hidrofóbicas que se producen con los compuestos orgánicos polares, el carbón activado es el adsorbente con mayor eficacia, sobre todo en aguas residuales que presentan compuestos orgánicos refractarios y sustancias que no se pueden biodegradar. Se realizó un estudio para comparar a la coagulación frente la adsorción por carbón activado con el fin de remover estrógenos, y el resultado fue la confirmación de que la adsorción por carbón activado, era más eficaz, consiguiendo una eliminación de más del 90%. [24]

También destacan los métodos de oxidación mediante ozono y cloración, ya que son buenas alternativas para eliminar contaminantes emergentes, a pesar de producir algunos subproductos, cuyos efectos no son conocidos, tras la reacción con distintos químicos. Estos métodos se suelen utilizar cuando hay poca carga de carbono orgánico disuelto, debido a que este factor tiene influencia fuertemente en el método. Los métodos de oxidación mediante ozono se distinguen debido al ataque que hace directamente el ozono a los compuestos y/o de forma indirecta por la formación de radicales hidroxilos, que poseen una excelente capacidad de oxidación, siendo una buena opción para tratar a los contaminantes. [24]

1.2.3.2. Tratamientos biológicos

Tienen como objetivo la degradación de la materia orgánica a través de métodos aerobios y anaerobios. Se ha demostrado que, utilizando tratamientos como fangos activados y filtros de goteo, son capaces de transformar de forma rápida compuestos orgánicos acuosos en biomasa, para su posterior separación de la fase acuosa mediante el proceso de sedimentación.

Uno de los problemas que presentan estos tratamientos es que algunos compuestos como esteroides o estrógenos no pueden ser degradados de forma completa, por tanto, los tratamientos biológicos solo son capaces de eliminar ciertos contaminantes emergentes, principalmente los polares. [11] y [23]

1.2.3.3. Tratamientos avanzados

Los tratamientos biológicos se han considerado como las técnicas que mayor eficacia presentan a la hora de tratar las aguas residuales, pero su inconveniente es que solo son capaces de eliminar parcialmente los contaminantes emergentes. Por todo ello, actualmente se está intentando encontrar técnicas más eficaces tanto para el tratamiento de aguas residuales como para el gasto de agua. [24]

Últimamente, se han empleado sistemas de membranas tanto biológicos, como los reactores biológicos de membrana, como no biológicos, como la osmosis inversa, ultrafiltración y nanofiltración, y también métodos de oxidación avanzada, ya que pueden producir bastantes cantidades de radicales hidroxilos para poder así oxidar multitud de componentes químicos que se encuentran en las aguas de residuos. [11] y [24]

Los reactores biológicos de membrana se consideran como una forma de aumentar la eficacia a los tratamientos microbiológicos en aguas residuales, pero por culpa de problemas económicos su uso es reducido tanto en plantas de tratamientos de aguas industriales como de municipales. Estos procesos tienen importantes ventajas, ya que producen poca carga de fango en relación con la demanda biológica de oxígeno, provocando que las bacterias tengan la necesidad de mineralizar las materias orgánicas que poseen baja biodegradación, y además el fango producido tiene un largo período de vida, consiguiendo así que las bacterias tengan el tiempo necesario para biodegradar sustancias persistentes. [24]

Hay investigaciones de procesos de oxidación avanzada que combinan el ozono con otros agentes que son capaces de oxidar como radiación UV, H_2O_2 y TiO_2 , aumentando así, la capacidad para degradar los productos farmacéuticos polares y metabolitos NPEO (etoxilato de nonilfenol). [11]

Dentro de los procesos de oxidación avanzada, se encuentra la fotocatalisis heterogénea, siendo la técnica de mayor investigación. Esta técnica emplea fotocatalisis nanoestructurada con el fin de obtener la máxima absorción de fotones y reactivos. Este tipo de fotocatalisis presenta algunas ventajas como un coste bajo y la seguridad química de la mayor parte de los fotocatalizadores que se han empleado, pero esta técnica tiene una dificultad, y es su uso en procesos con elevadas cantidades de agua, por culpa del precio que supone utilizar la radiación artificial mediante lámparas UV de electricidad. [11]

1.3. Depuración de aguas residuales

Las aguas residuales llevan consigo residuos urbanos, agrícolas e industriales. En multitud de países que se encuentran todavía en desarrollo, la mayoría de las aguas residuales son llevadas de nuevo al entorno sin haber realizado antes algún tratamiento

o solamente el tratamiento primario. [25]

En Latinoamérica, aproximadamente un 15% de las aguas residuales que se recogen son llevadas a plantas de tratamientos, mientras que en Venezuela el 97% de las aguas residuales del país son echadas directamente al entorno sin previos tratamientos. Por otro lado, en Israel, utilizan más o menos en la agricultura un 50% de agua residual reutilizada. Sin embargo, Singapur, es el país que mundialmente más reutiliza las aguas residuales, teniendo además tecnologías capaces de generar agua potable a partir de aguas residuales, mientras que, tanto en África subsahariana y la India, no tienen sistemas para poder tratar esas aguas. [25]

Tanto en la Unión Europea como en Norteamérica, es frecuente utilizar EDAR (figura 15) municipales, que se encargan de recoger esas aguas a través de sistemas de alcantarillado. Estas EDAR reciben no solo aguas residuales domésticas sino también las de comercios e industrias, mientras que las plantas de tratamientos de aguas puedan eliminar de manera suficiente la contaminación de las aguas para poder devolverlas al medio. Si las plantas depuradoras no son capaces de eliminar esos niveles de contaminación, serán las industrias las que se encargarán de tratar sus aguas antes de introducirlas en el sistema de alcantarillado. [25]

1.3.1. Tratamientos de aguas residuales en una estación depuradora (EDAR)

Las EDAR son instalaciones que se utilizan para depurar las aguas residuales, obtenidas de las poblaciones e industrias, disminuyendo así la contaminación a partir de algunos tratamientos y métodos, y volviéndolas a desplazar por algún surco destinatario como embalse, arroyo, mar, afluente, etc. [3]

Los tratamientos en una EDAR varían en función de dónde proceda esa agua, el caudal que va a ser tratado, la calidad, el área de las instalaciones, el destinatario, el clima de la zona, etc. Generalmente, estos tratamientos se dividen en cuatro clases: [3]

1.3.1.1. Pretratamiento

Este proceso se basa en preservar los equipos de las estaciones depuradoras de aguas residuales de atascos o erosiones, suprimiendo los sólidos de elevado volumen como trozos de madera, piedras, plástico, arena, etc., y otras materias como aceites. Por tanto, el pretratamiento es una etapa donde se produce: el desbaste, el desarenado, la equalización de flujo y la supresión de aceites y grasas. [3]

1.3.1.2. Tratamiento primario

El tratamiento primario tiene como finalidad la supresión de los sólidos en suspensión. Se mantiene de forma temporal el agua residual en un depósito, donde los sólidos que

más pesan caen al fondo, mientras que los más ligeros, los aceites y las grasas quedan flotando en el depósito, para su posterior retirada. Hay dos clases de tratamientos: [3] y [25]

- Tratamientos físicos: donde el método para separar los sólidos, está basado en las características de volumen y peso específico de los fragmentos. [3]
- Tratamientos fisicoquímicos: se introducen algunos componentes químicos con el objetivo de perfeccionar la división de los fragmentos o adecuar el agua para los siguientes tratamientos. [3]

1.3.1.3. Tratamiento secundario

Principalmente, el tratamiento secundario tiene como objetivo convertir la materia orgánica de las aguas residuales en biomasa, vapores, energía y H_2O , mediante la incorporación de organismos vivos de micro tamaño. Las condiciones que tienen que cumplir las aguas residuales con el fin de poder emplear este tratamiento son: descomposición del contaminante mediante organismos vivos, disposición de alimentos, pH adecuado para organismos vivos de micro tamaño y carencia de compuestos tóxicos. [3]

Tras finalizar este tratamiento, el agua depurada es devuelta al medio como efluente de las EDAR. Se ha verificado que en estos efluentes sigue habiendo contaminantes emergentes que no se han podido eliminar del agua y que resultan perjudiciales tanto en la salud como en el entorno de los seres humanos. Por tanto, es necesario introducir en las plantas depuradoras de aguas residuales un tratamiento terciario que permita eliminar estos contaminantes. [3]

1.3.1.4. Tratamiento terciario

El tratamiento terciario no está introducido en la mayoría de las EDAR, pero hoy en día, su puesta en funcionamiento ha aumentado. El objetivo de este último tratamiento es la eliminación de toda carga orgánica residual y todos los compuestos contaminantes que no se hayan podido eliminar durante los tratamientos secundarios. Para ello, se utilizan tratamientos adicionales como filtración, desinfección, eliminación de nutrientes, etc. [3] y [25]



Figura 15. EDAR [26]

1.4. Potabilización del agua

Se considera agua potable, al agua que se le ha aplicado un tratamiento previo para poder ser consumida por los humanos, siguiendo unos modelos de calidad fijados tanto por las autoridades locales como las internacionales. [27]

El método para transformar el agua normal en potable se llama potabilización. Este proceso consta de varias fases: el *stripping* de sustancias que tengan volatilidad, la sedimentación de impurezas con floculantes, filtración, y desinfección mediante cloro u ozono. [27]

Antiguamente, uno de los mayores problemas que ha tenido el hombre, ha sido el poder abastecer agua potable. Hay lugares donde se han edificado y se siguen edificando cisternas para poder recolectar las aguas que proceden de las lluvias. Estos almacenamientos de aguas suelen ser subterráneos, con el fin de que, el agua se conserve fría y sin luz, mejorando así, la formación de algas. [27]

En el continente europeo se estima que cada habitante consume aproximadamente entre 150 y 200 litros de agua potable por día a pesar de que bebiendo solo se consuma entre 2 y 3 litros. [27]

Según el Banco Mundial, más o menos el 45% de la población del mundo no tiene la posibilidad de obtener agua potable de forma directa a partir de los servicios habilitados para ello. Aproximadamente, unos mil millones de personas no pueden acceder a estos servicios, mientras que dos mil quinientos millones de personas no tienen servicios de purificación. Por tanto, los niños de países desarrollados gastan entre 30 y 50 veces más agua que los niños que se encuentran en países que están todavía en desarrollo. [27]

La obtención del agua para la potabilización suele ser a través de lagos, ríos, aguas subterráneas, aguas pluviales y agua del mar. Según la calidad que posea el agua se aplicarán distintos tratamientos necesarios para su purificación. A escala urbana, en una

ETAP (figura 16) se produce un tratamiento común, que consta de las siguientes fases: [25]

- Sedimentación: consiste en la deposición mediante gravedad de los fragmentos sólidos que se encuentran en el agua. Para ello, utilizan depósitos de gran amplitud y baja profundidad. A mayor tiempo de reposo, mejor separación, obteniéndose menos turbiedad, y, por tanto, mayor calidad del agua. [25]
- Coagulación/floculación: La coagulación consiste en desestabilizar los coloides, que son materiales suspendidos en el agua que no precipitan después de un largo reposo, eliminando las capas eléctricas que circundan a través de estos. Los coagulantes más empleados son el sulfato de aluminio y el cloruro férrico. Por otro lado, la floculación, consiste en agregar esos materiales que han sido desestabilizados, para conseguir así, la precipitación de estos mediante gravedad (sedimentación). [25]
- Filtración: consiste en pasar el agua mediante un filtro para retener algunos de sus componentes. Una filtración rápida se basa en pasar el agua de forma vertical por una capa de arena que por lo general consta de una capa de carbón activo en su superficie. Otros procesos que existen para filtrar son la nanofiltración y la ultrafiltración, mediante el uso de membranas poliméricas, y la ósmosis inversa, usada en las plantas desalinizadoras. [25]
- Desinfección: tiene como objetivo la separación del agua de los elementos patógenos como bacterias, virus o protozoos, que no se han podido eliminar mediante las fases previas. Hay multitud de técnicas para la desinfección, pero las más conocidas son las del uso de radiación ultravioleta, ozono y cloro. [25]



Figura 16. ETAP [28]

1.5. Tratamientos para la eliminación de metales pesados en aguas residuales.

Los tratamientos utilizados para eliminar metales pesados en las aguas residuales dependen de distintos factores. Se han considerado como técnicas convencionales, aquellas que se suelen utilizar normalmente para eliminarlos, y técnicas que no son convencionales, aquellas que pertenecen a cualquier tratamiento innovador con el fin de eliminar los metales pesados, en general de procedencia industrial. [8]

1.5.1. Técnicas Convencionales

1.5.1.1. Filtración por membrana

La filtración por membrana, a pesar de proporcionar elevada eficacia, necesitar poco espacio, no ser selectiva y ser sencilla de realizar, tiene como principal inconveniente la producción de una enorme cantidad de fangos ricos en metales. Esta técnica se utiliza para tratamientos de agua potable, aguas residuales de origen industrial e incluso en aguas residuales domésticas. La clasificación de las membranas depende de distintas propiedades como su peso molecular, el material utilizado para la membrana, la permeabilidad y la solubilidad del soluto y el disolvente en la película, la superficie y el espesor activo de la película, y también la carga de su superficie. Se suele utilizar esta técnica normalmente, para tratar y recuperar sales de metales residuales producidas en métodos galvanoplásticos, para la reutilización de aceites, para la generación de alimentos y bebidas, y también se utilizan en el aprovechamiento y producción de hidrocarburos. [8]

1.5.1.1.1. Electrodialisis

Este método para eliminar contaminantes consiste en quitar compuestos iónicos de soluciones acuosas mediante el uso de membranas permeables selectivas con un campo de electricidad invariable. Es decir, puede eliminar los iones contaminados y cargados de hasta $0,0001 \mu\text{m}$, utilizando hojas o láminas que poseen porosidad de resinas de intercambio iónico con una poca permeabilidad relativa para el agua. [8]

1.5.1.1.2. Ósmosis Inversa

Esa una técnica de filtración mediante el uso de una membrana con el fin de separar compuestos mediante una difusión controlada o cribado. Mediante la ósmosis inversa se pueden separar componentes que tienen solo 0.0001 mm , proporcionando así, unas extensas posibilidades de tratamiento. [8]

1.5.1.1.3 Nanofiltración

La nanofiltración es un tratamiento de agua más bien nuevo, que usa membranas con poros con tamaños menores a un 1 nm y, además, necesita unas presiones para poder funcionar de entre 10 y 50 bar. Así pues, las membranas que son utilizadas en esta técnica, pueden retener sustancias neutrales con masas moleculares inferiores de 200-300 g/mol, y a su vez, son capaces de desechar iones inorgánicos mediante un proceso de expulsión mediante tamaños combinado con la interrelación electrostática por parte de los iones con la membrana cargada. La nanofiltración ofrece más rechazo de iones que contienen dos valencias y menos rechazo de iones que contienen sólo una valencia, una menor presión para funcionar, mayor flujo y menor gasto energético que la ósmosis inversa. Por todas estas cualidades, la nanofiltración es considerada como una técnica esperanzadora e innovadora que se puede utilizar extensamente para el agua potable y el tratamiento de aguas residuales de origen industrial. [8]

1.5.1.1.4 Ultrafiltración

La ultrafiltración es un método de partición selectiva que emplea presiones incluso de 10 bar. Esta técnica es usada de forma extensa para la división de leche y suero, y también, en partición proteica. Además, es capaz de reunir sólidos en suspensión y solutos de peso molecular superior a 1000 g/mol, y en el permeado posee solutos orgánicos que tienen poco peso molecular y sales. [8]

1.5.1.2. Intercambio Iónico

El intercambio iónico es una técnica que consiste en transportar los iones en disolución hasta una matriz sólida, obteniéndose así, iones de una clase distinta, aunque con igual carga. Por tanto, es una técnica que se encarga de dividir físicamente iones, donde esos iones intercambiados no cambian su composición química. Unas de las ventajas más importantes del intercambio iónico son la obtención de nuevo del valor del metal, la capacidad de selección, generar una cantidad de lodos menor y recoger las especificaciones de descarga estrictas. [8]

1.5.1.3. Adsorción (Convencional)

La adsorción puede eliminar multitud de contaminantes, posee una elevada capacidad, una cinética rápida y el rendimiento y la capacidad de selección varían en función del tipo de adsorbente utilizado, y esto se debe a la forma física del adsorbente. Los

carbones activados, biopolímeros o zeolitas son algunos de los adsorbentes que se utilizan para eliminar colorantes iónicos, metales pesados, materiales radioactivos, y otros contaminantes orgánicos e inorgánicos de las aguas residuales, producidos mediante distintas clases de industrias. [8]

1.5.1.3.1. Carbón Activado

El carbón activado es considerado un adsorbente que tiene una elevada eficacia a la hora de conseguir suprimir una elevada diversidad de contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos que aparecen en efluentes. Esta eficiencia que presenta es gracias a su porosidad, que hace que su área superficial pueda variar de 500 a 1.500 m²/g, y a presentar un extenso espectro de superficie funcional que le permite acceder a distintos reactivos. [8]

1.5.1.3.2. Nanotubos de carbono

Este tipo de adsorbente ha llamado bastante la atención gracias a su excelente capacidad para lograr eliminar multitud de contaminantes inorgánicos y orgánicos, y también de radionucleidos de acuerdo con elevados volúmenes de efluentes. [8]

1.5.1.4 Precipitación química

Esta técnica es la más empleada para procesos de las industrias, porque es bastante fácil de realizar, barata y selectiva, pero su mantenimiento resulta ser demasiado caro por la elevada producción de lodos. Dentro de esta técnica, se encuentra la precipitación por sulfuros, con unas solubilidades bajas y formación de sólidos no anfóteros, pudiéndose obtener así grandes rendimientos; y otra forma de realizar la precipitación es mediante sustancias quelantes, que tiene desventajas fundamentales como son la falta de uniones requeridas e importantes riesgos para el medio ambiente. [8]

1.5.2. Técnicas no convencionales

1.5.2.1. Biopolímeros

Estos materiales poliméricos pueden disminuir la concentración de iones de metales de transición a una concentración de partes por billón, y, además, tienen una extensa disponibilidad y no generan riesgos ambientales. También, contienen un gran número de distintas clases funcionales como grupos hidroxilo y amino, que ayudan a elevar el

rendimiento de la adsorción de iones metálicos. Algunos ejemplos de biopolímeros son el ácido poliláctico (PLA), polihidroxibutirato (PHB), derivados de celulosa (CA, CAB) y derivados de almidón. [8]

1.5.2.2. Hidrogeles

Los hidrogeles son polímeros hidrofílicos entrecruzados que pueden aumentar sus volúmenes gracias a su elevada capacidad para expandirse en el agua. Por tanto, estos polímeros se usan de forma amplia para depurar aguas residuales. Muchos hidrogeles se han empleado para adsorción de metales pesados, como puede ser el hidrogel funcionalizado con sulfidrilo y el hidrogel de celulosa preparada usando disolvente LiOH/urea. [8]

1.5.2.3. Ceniza Volante

La ceniza volante se produce mediante la combustión de carbones con el fin de obtener energía. Se considera un subproducto de las industrias y también es conocido como un contaminante del medio ambiente, ya que posee elementos traza que son altamente tóxicos, que se concentran tras la combustión del gas. Por tanto, la ceniza volante se ha aprovechado como un adsorbente que tiene poco coste a la hora de eliminar los compuestos orgánicos, los gases de combustión y los metales pesados. La eficacia de adsorción de este material puede mejorarse mediante una activación química y física. [8]

1.5.2.4. Fitorremediación

La fitorremediación consiste en utilizar las plantas y los microbios del suelo agregados, con el fin de bajar las concentraciones o el impacto tóxico de los contaminantes en el medio ambiente. Es una nueva técnica productiva, eficaz, y sin riesgo para el medio. Las fitotecnologías muestran multitud de ventajas en comparación con las técnicas fisicoquímicas que se utilizan hoy en día, como su extensa capacidad para ser aplicadas y su poco coste. [8]

1.5.2.5. Bioadsorción

La bioadsorción es un proceso no convencional, y tiene como objetivo principal la extinción de metales pesados u otros contaminantes de aguas de residuos que provienen de las plantas industriales. Para ello, se utilizan como adsorbentes distintos materiales que tienen procedencia biológica como algas, hongos, bacterias, cáscaras de frutas (limón, naranja, plátano, etc.), productos procedentes de la agricultura y ciertas clases de biopolímeros. Estas materias tienen un pequeño coste y se localizan de forma

abundante en la naturaleza. Además, su adecuación como biosorbente no requiere de métodos de alto coste. [9]

El método de bioadsorción contiene una fase sólida, que sería la biomasa, y una fase líquida, que sería el agua, que tiene en su interior diluidas las sustancias que serán adsorbidas (como los iones de los metales pesados). Con el fin de que el método de bioadsorción se produzca de forma exitosa, tiene que haber mucha afinidad entre las clases funcionales de la biomasa y del contaminante, porque, el contaminante tiene que ser captado por la parte sólida y unirse mediante distintos procesos. [9]

El proceso de bioadsorción de iones metálicos, utilizando materias biológicas como adsorbentes, es capaz de ejecutarse a través de varios procesos fisicoquímicos y metabólicos, donde la forma de captar los metales pesados cambia según el método. La adsorción de los iones en las superficies de las células se puede realizar mediante intercambio iónico, precipitación, complejación o atracción electrostática. [9]

La bioadsorción es considerada como una de las mejores alternativas a los tratamientos convencionales a la hora de eliminar los iones de metales que se encuentran en las aguas residuales, ya que la bioadsorción no utiliza organismos vivos como materiales para la bioadsorción, debido a que los organismos vivos son capaces de alterarse por las elevadas cantidades de esos contaminantes, deteniendo así, el método de adsorción debido al fallecimiento de los mismos. Por tanto, al utilizar una biomasa muerta, es posible prevenir la rapidez del deterioro del material biosorbente, y, además, también se pueden adaptar algunas variables con el fin de elevar el rendimiento del método. [9]

1.5.2.5.1. Fundamentos fisicoquímicos

Generalmente, la obtención de metales pesados a través de biomazas de residuos es atribuida a las proteínas, los carbohidratos y los componentes fenólicos que poseen grupos carboxilo, hidroxilo, sulfatos, fosfatos y amino, ya que estos grupos tienen una elevada afinidad por los iones de metales, ayudando a su eliminación. [9]

Dependiendo del tipo de atracción que haya entre el soluto y el adsorbente, se pueden diferenciar tres tipos de adsorción. Si la adsorción se produce mediante el intercambio de algunos de los iones del adsorbente por otros que quedan retenidos en el adsorbente debido a atracciones electrostáticas, se tiene el intercambio iónico. Por otra parte, si la molécula que se adsorbe no se encuentra inmóvil sobre un sitio específico de la superficie, pero se encuentra libre de desplazarse dentro de la interfase, se tiene una adsorción de tipo Van der Waals, también conocida como fisisorción. Si el adsorbato construye enlaces fuertes situados en los centros activos del adsorbente, posiblemente la adsorción posea una naturaleza química. En la fisisorción, la sustancia adsorbida mantiene su naturaleza química, pero, en la quimisorción, la sustancia que se adsorbe experimenta un cambio, generándose una sustancia diferente. [9]

El proceso de adsorción se puede alterar, produciendo efectos de forma positiva o negativamente, mediante algunos parámetros como pueden ser: [9]

- Efecto de la temperatura

Un incremento positivo de la temperatura podría provocar una transformación sobre la textura de la superficie del adsorbente y un daño del componente que podría provocar en una disminución en su capacidad para la adsorción. [9]

- Efecto del pH

El pH de una disolución acuosa es considerado una variable fundamental para poder moderar la capacidad adsorber los metales pesados en distintos adsorbentes. La adsorción de los metales iónicos varía en función de la naturaleza de las superficies del adsorbente y de la disposición de las sustancias químicas que contiene el metal en la disolución acuosa. Los resultados del pH durante la fase acuosa son la causa con mayor significado para la adsorción de cationes y de aniones, actuando de forma diferente para cada tipo de ion. Así, la adsorción de cationes frecuentemente está beneficiada por niveles de pH por encima de 4,5, y la adsorción de aniones prioriza unos niveles bajos de pH, entre 1,5 y 4. [9]

La importancia del pH se puede ver involucrada de manera directa de 3 formas en los métodos para la adsorción. Primeramente, el nivel de pH cambia la forma de los centros activos de las biomásas, facilitando más o menos su disposición a fin de la adsorción de materias en solución. En segundo lugar, un pH con niveles extremos tanto ácido como básico puede provocar daños en la composición del bioadsorbente y, por último, la disponibilidad del metal en disolución es también función del pH. [29]

- Efecto del tamaño de las partículas

La adsorción se produce principalmente en las zonas internas de cada partícula, en sitios específicos de las paredes de los poros. La cantidad de soluto que se puede retener por adsorción es directamente proporcional al volumen, y se sabe, que este volumen es directamente proporcional al área externa y, además, una partícula de tamaño pequeño contiene más área superficial. [9]

Este parámetro tiene bastante importancia, porque, con unas partículas pequeñas, se producen más cantidades de centros activos libres para que se pueda realizar la reacción y facilita el acceso a los mismos del adsorbato con gran simplicidad y menores limitaciones a la expansión en el interior de los poros. [29]

- Presencia de otros iones

La aparición de iones en la solución provoca que estos sean capaces de competir con el metal por las zonas de adsorción. [30]

- Fuerza iónica

La fuerza iónica, de la misma forma que el pH, es una de las variables con mayor importancia, porque la adsorción de los metales se favorece si la fuerza iónica va disminuyendo, a causa de una menor disputa entre iones de metales e iones de sales, a la misma vez que la adsorción se reduce si se aumenta la fuerza iónica. [29]

1.6. Economía circular

El aprovechamiento de los residuos es una de las preocupaciones mundiales que está cogiendo fuerza en la comunidad de científicos y a nivel industrial, ya que los subproductos generados en los procesos industriales pueden ser reutilizados para otras actividades.[31]

Una forma de reutilizar los subproductos que se generan es mediante un modelo de economía circular. La definición de economía circular se basa en los principios de las escuelas de ecologismo, y ofrece una alternativa a la idea de reducir, reutilizar y reciclar, gracias a un cambio de mayor profundidad y durabilidad, que facilite la disminución del impacto provocado mediante las actividades del ser humano en el ambiente. [32]

Este modelo proporciona a los residuos una tarea predominante y se apoya en reutilizar inteligentemente el desperdicio, independientemente de que este provenga de naturaleza orgánica o de procedencia tecnológica, de forma cíclica, que copia a la naturaleza y se enlaza con la misma. Desde este punto de vista, los residuos abandonan sus condiciones de tal y se transforman en las materias primas de alimentación para los ciclos naturales o se modifica con el objetivo de formar parte de nuevos productos tecnológicos que tengan un bajo consumo de energía. [32]

La reutilización de los residuos formados en las transformaciones agroindustriales requiere de ciertos métodos para poder conseguir que las sustancias generadas obtengan la suficiente calidad para ser usadas en otros procesos.[31]

Uno de los inconvenientes fundamentales de usar subproductos son los costes de secado, almacenaje y transporte de los mismos, reduciendo así su aplicación industrial y acabando predominantemente como alimento para animales, como fertilizantes o como contaminantes de agua.[31]

A pesar del problema económico que supone procesar la mayoría de subproductos, se ha demostrado que son compuestos que tienen propiedades tecnológicas y nutricionales benignas. Además, un grupo de científicos afirma que los metabolitos secundarios de las plantas en los alimentos generan consecuencias positivas en la salud de los seres humanos.[31]

Actualmente, el método de economía circular es utilizado por multitud de países y de empresas. Las grandes ventajas que aporta este modelo con su uso son muy claras, debido a que ayuda al desarrollo económico sostenible. Para cambiar en acciones los principios del sistema y poder conseguir así, un buen rendimiento con el reciclaje, la reutilización y la valoración de los residuos, es necesario la motivación, el conocimiento

y la capacidad para innovar. Los planes de éxito se ayudan en los estudios e implican a personas cualificadas con experiencia en varios temas como en ingeniería, tecnología, microbiología, arquitectura, ecología, sociología y educación, etc. Por todo ello, los países tienen que alcanzar una tarea importante a través de la puesta en marcha y la evaluación de las normas y la legislación, para así, incentivar a la población a unirse a los métodos de reciclaje, y también, causar motivaciones que consigan implicar a las empresas en políticas para el medio ambiente. Definitivamente, gracias a una sociedad con responsabilidad y con compromiso para el cuidado del medio, se podrá prevenir el caos y hará que el futuro sea posible. [32]

1.7. Biomásas utilizadas

A continuación, se describen las biomásas que se van a estudiar en este Trabajo.

1.7.1. Limón

Conocido de forma científica con el nombre de *citrus limón*, es un fruto que tiene un color amarillo o verde, con una estructura redondeada u ovalada con un grosor de 2 a 5 cm, y, además, dispone de un sabor ácido y bastante aromático. Es muy importante gracias a sus valores nutricionales, medicinales y por la multitud de productos y subproductos que se derivan durante el método industrial. [29] y [33]

1.7.1.1. Cáscara de limón

La cáscara, también conocida como corteza o piel, es la capa que se encarga de proteger a un fruto o vegetal, del cual es capaz de separarse. En Botánica, se relaciona normalmente con el exocarpio, sin embargo, el exocarpio es también relacionado con envolturas de mayor dureza como puede ser la nuez, que no contiene exactamente una corteza, ya que su capa de protección no se puede separar manualmente. [33]

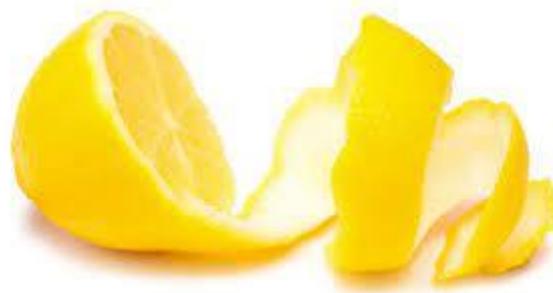


Figura 17. Cáscara del limón][34]

Un fruto con una corteza gruesa, como es el caso de los cítricos, es denominado hesperidio. En el hesperidio, su capa interior es despegada a la vez con su capa exterior, y las dos capas son denominadas como cáscara. El exocarpio es llamado flavedo y el mesocarpio se conoce también como albedo, mientras que la capa de sustancia que hay dentro de la corteza es el endocarpio. [33]

La cáscara de limón está compuesta principalmente de varios componentes entre los cuales destacan la celulosa, que es un polímero de glucosa y uno de los componentes fundamentales de las paredes celulares de las plantas; la hemicelulosa, que es otra clase de polímero de azúcares presentes en la pared celular de las plantas; la pectina y la lignina. [35]

1.7.2. Opuntia

La Opuntia se conoce normalmente como chumbera y tiene su procedencia en Centroamérica (exactamente en México) donde se denomina tuna o tunal. [30]

Los vegetales de la clase de Opuntia tienen una forma xerófila, sabrosa, con espinas y arbórea, típicas de las tierras de climas secos o semisecos. Es una opción agrícola y alimentaria de interés en sitios donde la cantidad de lluvia que cae es reducida, ya que, al igual que las cactáceas, realiza el metabolismo CAM (en el que la actividad carboxilasa de tres carbonos y la de cuatro carbonos se producen en una misma célula, con una actividad enzimática separada temporalmente) que le proporciona de una fuerte resistencia a la sequía. [30]



Figura 18. Opuntia [36]

La chumbera está constituida por tallos compuestos por cladodios ovalados y aplanados, enlazados unos con otros, capaz de lograr entre 4-5 metros de altitud. A partir de los tallos surgen las hojas, que son reemplazadas mediante espinas o pinchos de 4-5 mm de largo, soltándose a lo largo del crecimiento de la penca. Debido a la falta de forma temprana de las hojas las funciones se efectúan mediante el tallo. [30]

Las flores de la chumbera tienen de 6 a 7 cm de largo y están solas, con colores cálidos y vivos, resaltando el amarillo, el anaranjado o el rojo. Las flores generan a los higos chumbos, que son frutos carnosos con forma cilíndrica abombados en el medio, capaces de medir entre 5 y 11 cm de largo y de 5 a 7 cm de grosor, llegando a pesar entre 50 y 220 gramos. [30]

Su corteza o piel externa tiene dureza y grosor, defendiendo la parte interna de pulpa blanda que posee las semillas. Una de sus propiedades importantes es la existencia de pinchos o pelusas, que son diminutas y bastante delgadas y se encuentran en su piel, que se despegan fácilmente después de la madurez del fruto. [30]

Las pencas de la chumbera presentan tonos con distintas magnitudes de verde, en cambio, sus frutos aparecen con colores distintos, en función de lo maduro que sea. La

carne o pulpa resalta gracias a sus tonalidades amarillas o rojizas, teniendo más o menos intensidad dependiendo de la madurez del higo. [30]

La opuntia está compuesta principalmente por componentes como el agua, fibra dietética, minerales, carbohidratos, proteínas, etc. Además, contiene celulosa y hemicelulosa, que son componentes estructurales de las paredes celulares de las plantas. [37]

1.7.3. Alcachofa

La alcachofa es un vegetal cultivable que forma parte de la rama de las Asteráceas procedentes de la zona mediterránea, pero hoy en día es cultivada y consumida mundialmente. La zona que se puede comer es su inflorescencia que no tiene madurez, es alargada similar a un rosetón, contiene hojas de color verde, las cuales se encuentran unas puestas sobre las otras y que recuerdan a escamas juntas al vástago. A las brácteas blanduchas del interior y las partes blanduchas del cogollo se denominan coloquialmente como el corazón de la alcachofa. [38]

Su flor está compuesta por una elevada cantidad en humedad, una cantidad media en fibra no soluble en agua y poca cantidad en proteínas y grasas. Principalmente el potasio y las vitaminas C y K, son las que destacan en la composición de esta planta. [38]



Figura 19. Alcachofa [39]

Las propiedades funcionales de la alcachofa están vinculadas con dos componentes, la inulina y los compuestos fenólicos. [38]

La inulina es el polisacárido fundamental de su flor, es un oligopolímero de la fructosa, la cual impide digerirse por el intestino delgado del ser humano porque no posee los catalizadores requeridos para su hidrólisis. Los beneficios más importantes para la salud vinculados con su consumo son: [38]

- Estimular la formación de bifidobacterias.
- Disminuir la capacidad de formación de cáncer de colon.
- Ayudar en la absorción de minerales como el calcio aumentando así, la densidad ósea.
- Mejorar el metabolismo de los lípidos, consiguiendo que se disminuya la cantidad de estos en el torrente sanguíneo. [38]

Los compuestos fenólicos fundamentales provienen del ácido cafeoilquínico y, en

menos grado, flavonoides, encontrados los dos en su flor. Se ha verificado gracias a varios estudios farmacológicos que las sustancias fenólicas de la alcachofa contienen características hepatoprotectoras, antioxidantes, antibacterianas, etc. [38]

Hoy en día, los residuos que se producen de alcachofa en la industria agroalimentaria son usados para alimentar animales y están enfocados en la fabricación de forrajes ensilados. Existen también otras opciones para la administración de estos residuos, como la producción de compost, la generación de metano o la producción de bioalcohol. Otras de las posibles alternativas para la reutilización de los residuos, pero menos investigadas son la obtención de compuestos de valor como la inulina y los polifenoles, ya que, después de ser obtenidos y depurados son capaces de ser usados como materia prima para otros productos industriales. [38]

La alcachofa está compuesta por fibra dietética, vitaminas, minerales y lignina, que es un componente estructural de las paredes celulares de las plantas. [40]

1.7.4. Hueso de oliva

El olivo es un tipo de árbol procedente del Mediterráneo oriental donde se comenzó a labrar con el fin utilizar sus frutos, las aceitunas, y el aceite de oliva obtenido de las mismas. [39]

El olivar ha conseguido poco a poco ir aumentando su función habitual del alimento para establecerse también en abastecedor de fuentes de energía. Gracias a ello, es capaz de producir una gran cantidad de volumen de biomasa, desde la típica explotación del olivar hasta la almazara, donde se genera la extracción del aceite de orujo. [42]

Por una parte, el cultivo del olivo es controlada por la poda, cuya finalidad es la de generar mayor cantidad de fruto. Por consiguiente, se producen restos de lignocelulosas, formadas por ramas, ramones y leñas, que tienen que ser quitados y/o separados de la zona con el fin de eludir la difusión de enfermedades como el barrenillo. [42]

Por otra parte, se halla la industria relacionada al olivar, principalmente formada por almazaras o industrias para la generación del aceite de oliva, y las encargadas de la obtención de aceite de orujo. De la misma manera, hay industrias dedicadas a procesar la aceituna a través de su fermentación o salazón, llamadas entamadoras. En las primeras se produce un subproducto llamado orujo de dos fases o alperujo que frecuentemente es mandado a las segundas con la finalidad de introducirlo a una etapa para su secado y su separación del aceite de residuos que lo forman. La biomasa obtenida en estas industrias es llamada orujo extractado u orujillo. [42]

En la almazara, en la entamadora y en la extractora, es posible la obtención del hueso extrayéndolo de las demás partes, de la piel y de la pulpa, ya que contiene más valor siendo utilizado como combustible con finalidad térmica. [42]



Figura 20. hueso de oliva [41]

El hueso y el orujillo se han convertido en grandes fuentes de biomasa con multitud de funciones energéticas, y cuya obtención es producida gracias a diferentes procesos, ya sea de separación o de extracción con disolventes orgánicos.[42]

El hueso de oliva está compuesto principalmente por celulosa y lignina, pero también posee en pequeñas cantidades fibra dietética y hemicelulosa. [43]

2. OBJETIVOS

Los objetivos del presente Trabajo son los siguientes:

- Caracterizar las biomásas procedentes de opuntia, cáscara de limón, huesos de oliva y alcachofa para establecer su potencial como bioadsorbentes. Las técnicas de caracterización empleadas serán termogravimetría (TGA), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectrometría de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) y caracterización superficial mediante adsorción de gases y porosimetría de mercurio.
- Establecer con base en los análisis de los ensayos anteriores la capacidad de cada biomasa para adsorber contaminantes en aguas residuales.
- Comparar las biomásas entre ellas para determinar cuál de ellas sería el mejor material para bioadsorber contaminantes en las aguas residuales.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

Las cuatro biomásas descritas con anterioridad, se trituraron y secaron. Posteriormente, se analizaron mediante diferentes técnicas, descritas a continuación, con el fin de predecir sus características como adsorbentes de contaminantes en aguas residuales.

3.1. TERMOGRAVIMETRÍA

En el análisis termogravimétrico, la masa de una muestra colocada en un entorno controlado se registra de forma continua en función de la temperatura o el tiempo a medida que aumenta la temperatura de la muestra (normalmente de forma lineal con el tiempo).[44]



Figura 21. Equipo de termogravimetría [44]

Los analizadores termogravimétricos (TGA) pueden medir una gran cantidad de parámetros, como pérdida de humedad, descarboxilación, pirólisis, pérdida de disolvente, pérdida de plástico, oxidación y degradación de biomasa, u otras sustancias. También pueden proporcionar información importante sobre la fusión de biomasa. También se utilizan para la determinación de carbono, comparación de dos productos similares, como herramienta de análisis y control de calidad para nanomateriales.[45]

El uso de este dispositivo está fundamentado en la modificación de la masa de la muestra con una variación de la temperatura o el tiempo. Un instrumento de termogravimetría clásico está formado por un plato montado sobre una balanza muy sensible. La muestra es introducida en una bandeja y calentada por el exterior. El gas blanqueador, que puede ser reactivo o inerte, atraviesa la muestra y brota por el escape. La tasa de calentamiento de la muestra puede ser moderada y esa modificación de masa puede ser vigilada de forma continua a lo largo de todo el tiempo. Los dispositivos TGA necesitan medidas de masa muy exactas. Es posible la variación de la velocidad de

barrido de temperatura y el flujo de aire de purga. Existen programas de ordenadores aptos para representar la primera derivada de la curva, la cual es fundamental para obtener el punto de modificación máxima en la curva de disminución de masa.[45]

Los dispositivos avanzados que se usan en termogravimetría contienen: unas balanzas analíticas sensibles, un horno, un método para la limpieza de gases creando un medio inerte, y un microprocesador/microcomputadora con el fin de controlar los instrumentos, obtención y observación de la información (figura 21). Incluso, es posible añadir un plan de sustitución de gas blanqueador si fuera preciso sustituirlo mediante la prueba.[46]

-Balanza:

Existen distintos modelos en el mercado que son capaces de otorgar datos de medición para muestras que pesan de 1 a 100 g. Pero, las básculas más típicas solo poseen entre 5 y 20 mg. Por una parte, el apoyo de la muestra tiene que localizarse en el horno, mientras que el resto de la balanza se debe encontrar aislada del horno. En la figura 22, se puede observar un resumen de un tipo de termobalanza. Modificar el peso de la muestra produce que el brazo (figura 22 (A)) se desvíe, impidiendo que la luz transcurra entre la lámpara y cualquiera de los fotodiodos. Se produce una bajada en la corriente del fotodiodo, alimentando la bobina (figura 22 (E)), que se encuentra entre los polos del imán fijo (figura 22 (F)). El campo obtenido mediante la corriente en la bobina (figura 22 (E)) retorna el brazo a su forma inicial. La corriente del fotodiodo intensificada se recoge y convierte en masa o disminución de la misma. En la mayoría de casos, la información del peso y temperatura pueden proyectarse de forma inmediata o acumularse para su siguiente procesamiento u observación. [46]

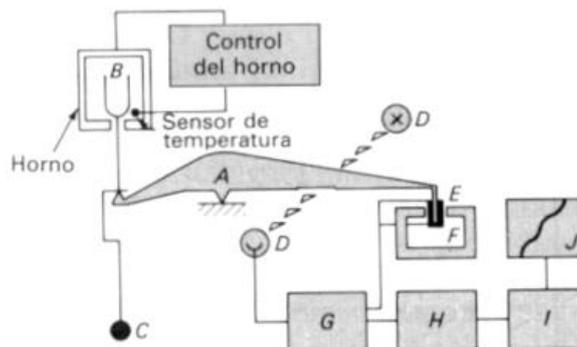


Figura 22. Esquema de un diseño de termobalanza [46]

-Horno

El intervalo de temperatura de la mayor parte de los hornos gravimétricos transcurre desde la temperatura ambiente hasta 1500 °C. La velocidad de calentamiento o enfriamiento suele cambiar de 0 a 200 °C/min. Con el fin de impedir que se produzca la transmisión de calor sobre la balanza, el exterior del horno debe de encontrarse de forma aislada y refrigerada. El nitrógeno y el argón se usan frecuentemente para lavar el horno e impedir la oxidación de la muestra. [46]

-Preparación de la muestra

Se introduce cierta cantidad de muestra en una cápsula de platino que se cuelga en una rejilla de alambre a modo de gancho y por último se mantiene en el interior del horno, que de la misma manera se encuentra aislado del exterior mediante un conducto de vidrio. La termobalanza es usada para medir el peso original de la muestra. [46]

-Control del instrumento y análisis de los resultados.

La temperatura que se presenta en el diagrama de variación de temperatura es la temperatura original de la muestra. La temperatura se obtiene a partir de un diminuto termopar colocado lo más cercano posible del recipiente de la muestra. [46]

Los balanceadores térmicos actuales están acostumbrados a usar un ordenador que controla la temperatura y que es capaz de cotejar de forma automática el potencial de salida del termopar a través de una lista que vincula el potencial con la temperatura acumulada en la ROM. La microcomputadora usa la desigualdad entre la temperatura del termopar y la temperatura de referencia para ajustar el potencial del calentador. Gracias a este proceso, se puede alcanzar una unión impecable entre el programa de temperatura y la temperatura de la muestra. La variación típica de medición del programa es de $\pm 2^{\circ}\text{C}$ para todo el intervalo de operación del instrumento. [46]

El equipo termogavimétrico utilizado para los experimentos fue un analizador TGA/DSC 1HT de Mettler-Toledo, figura 23.



Figura 23. Analizador Termogavimétrico «TGA/DSC 1HT» de Mettler-Toledo [47]

3.2. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La microscopía de barrido electrónico (SEM) es una técnica que consiste en obtener una serie de imágenes de elevada resolución y capacidad para los análisis de las propiedades morfológicas, estructurales y químicas de las muestras que se están estudiando. [48]

La microscopía electrónica de barrido también conocida como SEM (por el idioma en inglés Scanning Electron Microscopy) es una técnica que sirve para analizar estructural, composicional y topográficamente, por tanto, se utiliza ampliamente para estudiar semiconductores, nanopartículas, modificación de productos comerciales, catálisis heterogénea, dispositivos de juntura p-n, películas delgadas, física de nanocomposiciones, fotoelectroquímica, gracias a sus capacidades de resolución, magnificación y versatilidad de variantes que hace posible su aplicación en multitud de ensayos, entornos y exigencias en los experimentos (métodos térmicos, de corrosión, etc.). [48]



Figura 24. Equipo de SEM Hitachi S-3500N [49]

Generalmente, un equipo de microscopía electrónica de barrido (figura 23) puede obtener una imagen de la muestra detectando una reacción del componente utilizado al choque de un haz de electrones (denominados primarios), y, por el contrario, no anotar fotones verdaderamente mencionados igual que se realiza en una microscopía óptica. Tras el impacto producido mediante un haz de electrones de elevada potencia, el ejemplar genera varias reacciones que son anotadas en los distintos equipos de detección, y donde esas reacciones proporcionan datos sobre la topografía, constitución y la conductividad eléctrica del ejemplar. Para poder obtener esa representación mediante unos sistemas ópticos se realiza el movimiento del haz de los electrones en el plano xy, de manera que atraviese la zona requerida o programada. Los resultados que se pueden obtener, por lo tanto, la posibilidad de diferenciar en la representación de dos puntos distintos y cercanos entre ellos, sobre la zona superficial del componente, son capaces de alcanzar un valor tan alto como 2 nm. [48]

El funcionamiento de un equipo de SEM sigue un principio básico: se produce el haz de electrones de elevada energía y se utiliza un sistema de lentes para la focalización del haz y hacerlo caer en una muestra, la cual producirá unos electrones (denominados secundarios y retrodispersados, SE y BSE, respectivamente) como reacción al choque electrónico, y esos electrones que brotan de la muestra se detectan y se transforman en una señal digital que se representa como intensidad de color, para formar la imagen sin el uso de fotones. Si el equipo se encuentra procesando en condiciones de alto vacío, se sustituye el localizador de los SE convencional por uno que produce un campo eléctrico

para dirigir los SE hacia el cuerpo del detector. [48]

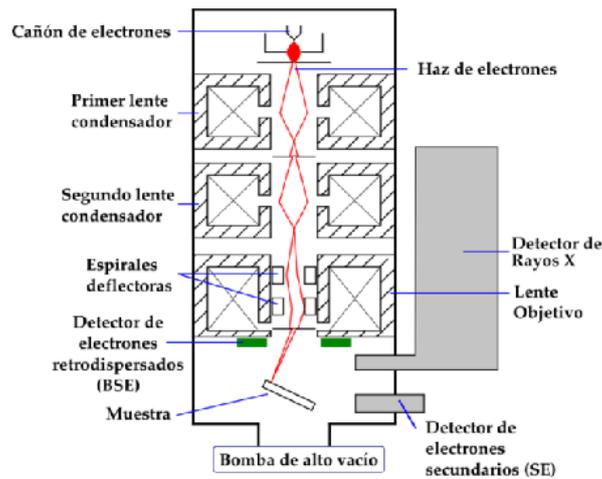


Figura 25. Representación esquemática de un equipo SEM [48]

En la Figura 27 se puede observar un esquema del equipo SEM. La figura 28 representa una ejemplificación de cómo se obtendría la imagen.

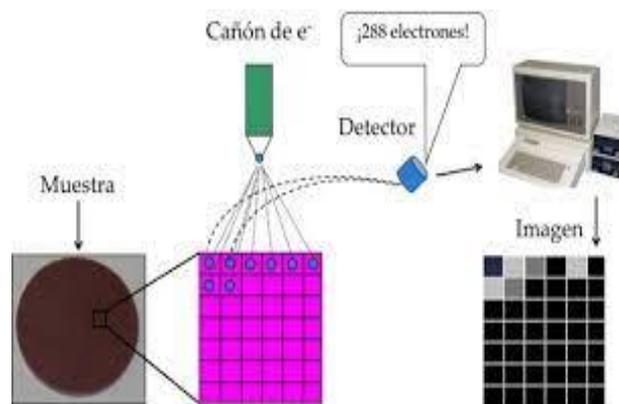


Figura 26. Pasos a seguir para la obtención de la imagen [48]

Cuando la muestra es impactada por el haz de electrones se producen dos clases de reacciones: los electrones Secundarios (SE) y los electrones retrodispersados (BSE). Estas señales proporcionan información distinta sobre la muestra, y esto se debe, a que son producidas mediante procesos distintos. Los electrones secundarios son generados debido a la colisión de los electrones incidentes con los átomos que se localizan en la superficie de la muestra; son electrones de mínima potencia ($\sim 10-50$ eV), y como surgen de las superficies son capaces de huir con datos morfológicos del ejemplar. Los electrones incidentes son menores en número que los secundarios, por tanto, los SE no son simples electrones incidentes reflejados que no se relacionan con la muestra. También, debido a que ciertos electrones incidentes son capaces de desplazarse a las zonas internas del ejemplar y chocar con ciertos átomos que son incapaces de encontrarse en las superficies sino en unas zonas más profundas, esto provoca que haya

la posibilidad de tener electrones SE1 y SE2. Por otra parte, los electrones retrodispersados son aquellos que consiguen desplazarse a las zonas más internas del ejemplar y, a pesar de que son incapaces de colisionar con otro átomo, proporcionan datos sobre el ejemplar ya que se perturban en su desplazamiento por la acción de los campos de magnetismo que se producen en los núcleos de los átomos del ejemplar y son capaces de alejarse con ángulos superiores a 180° , de manera que puedan evadirse de las superficies. [48]

La imagen que se obtiene de un equipo SEM es conseguida digitalmente mediante un PC con un buen software que representa la cantidad de electrones localizados y a cada área se le adjudica una magnitud de color en unas escalas de grises, trazando la zona con mayor color blanco donde haya más número de electrones. De manera que, las imágenes formadas generan una imagen en escala de grises, a pesar de que ciertas ocasiones proporcionan unos colores en escalas de saturación ascendente con el fin de destacar algunos aspectos morfológicos o algunas modificaciones superficiales en la muestra. [48]

La resolución de una imagen de un equipo de microscopía electrónica de barrido considera la habilidad en conjunto del modelo haz de electrones, modelo óptico, el equipo de detección, el software de obtención y la representación para poder diferenciar entre dos puntos que se encuentran cerca en la zona donde se produce el barrido. En general, cuanto más pequeño sea el diámetro del haz de electrones que inciden, superior la resolución obtenida. [48]

La magnificación de una imagen SEM viene dada en función del tiempo con la zona de muestra que se ha barrido con el haz de electrones incidentes y con la zona de visualización que se forma en el software de representación. La magnificación puede alcanzar de entre 10 a 500.000 veces el volumen original de una zona de muestra, en función de los dos parámetros citados anteriormente. Por tanto, se conseguirá la mayor magnificación barriendo una zona muy baja y traduciendo la señal para formar una imagen de altas dimensiones. [48]

La elevada resolución que se puede alcanzar en la microscopía electrónica de barrido, hace posible saber las propiedades más específicas de un material como su cristalinidad, porosidad, superficie morfológica e incluso su estructura química. Es importante saber que las imágenes de electrones secundarios poseen mayor resolución que las formadas con electrones retrodispersados, y esto se debe a que el número de electrones localizados es mayor en los electrones secundarios. [48]

El equipo empleado para obtener las imágenes fue un microscopio electrónico de barrido HITACHI S-3500N.

3.3. Espectroscopía infrarroja transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) posee múltiples aplicaciones desde analizar pequeñas moléculas o complejos moleculares hasta analizar células o tejidos. Así mismo, se puede emplear para cartografiar componentes celulares (carbohidratos, lípidos, proteínas) con el fin de descubrir células anormales. [50]

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier ha sido incluso utilizada con

mayor frecuencia en el estudio de proteínas. Es decir, se ha utilizado para el estudio de cómo se conforma una proteína, su plegamiento y las partes moleculares activas de proteínas en el transcurso de reacciones enzimáticas aplicando espectroscopía de diferencia FTIR inducida por reacción. [50]

La espectroscopía de diferencia FTIR ha sido utilizada de forma extensa en el estudio de la fotosíntesis y áreas conectadas. De esta manera, se obtienen datos adicionales a la información proporcionada mediante difracción de rayos X de estructuras tridimensionales. [50]



Figura 27. Equipo de espectroscopía Thermo Nicolet 5700 [51]

La espectroscopía infrarroja estudia las vibraciones de moléculas. Cada grupo funcional puede estar relacionados con bandas de absorción infrarrojas específicas, correspondientes a la vibración elemental de cada grupo funcional. Para una molécula que no es lineal con átomos de nitrógeno, existen $3N-6$ desplazamientos de vibración de las partículas de la molécula, o $3N-6$ movimientos importantes o formas comunes. Una forma natural de vibración es infrarrojo activo, aquel que atrae la luz infrarroja que incide, si existe una alteración en el instante dipolar de la molécula mientras sucede la vibración. Por eso, las vibraciones idénticas por lo normal no se encuentran en el infrarrojo. Particularmente, si una molécula posee un eje simétrico, aquellas vibraciones que sean idénticas en relación al eje son indetectables en el infrarrojo. De forma contraria, se localizan las vibraciones de cualquier molécula que no tienen simetría. [50]

Se localizan fuertes absorciones de IR para grupos que tienen un dipolo permanente, por lo tanto, para enlaces que son polares, por ejemplo, los grupos carbonilo. [50]

En la zona del infrarrojo intermedio entre $4000-1000\text{ cm}^{-1}$, se presentan dos clases fundamentales de vibraciones: las vibraciones a lo largo de enlaces químicos, denominadas vibraciones de estiramiento, que provocan alteraciones en la largura de los enlaces; y las vibraciones que provocan alteraciones en los ángulos de enlace y, especialmente, vibraciones de flexión. [50]

Las frecuencias de vibración varían en función de la fuerza de los enlaces. Con enlaces dobles o triples se obtienen unas frecuencias mayores en relación con enlaces sencillos. Un problema de esta dependencia, es que las frecuencias son bastantes sensibles al medio del grupo funcional, la electronegatividad de los átomos o grupos cercanos o las interacciones de las uniones de hidrógeno. [50]

Esas frecuencias de vibración también varían según la masa de los átomos implicados

en la vibración. Por todo ello, se puede cambiar precisamente una frecuencia de vibración a partir del etiquetaje isotópico de alguno de los átomos involucrados en la vibración. El cambio de hidrógeno por deuterio se ha usado de forma extensa para determinar y observar grupos con protones que se pueden intercambiar. [50]

El equipo empleado fue un Thermo Nicolet modelo 5700.

3.4. Caracterización textural de sólidos

Para la caracterización textural de materiales con porosidad se utiliza el proceso de adsorción de gases (N_2 y CO_2). La adsorción física es un proceso revocable provocado por fuerzas de Van der Waals, que se encuentran entre las moléculas del adsorbato y las partículas de la superficie del adsorbente. Si las fuerzas intermoleculares de atracción que se producen entre el adsorbente y el adsorbato son superiores a las del mismo adsorbato, éste último se acumularía en la superficie del adsorbente. En esta clase de adsorción, la molécula que se adsorbe no está inmóvil en alguna parte de la superficie, sino que se encuentra libre de desplazarse a través de la interfase y, como es un proceso revocable, es capaz de obtener de nuevo el adsorbato. [29]

3.4.1. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción en la adsorción física de gases muestran la relación entre el volumen de gas retenido por el adsorbente en función de la presión, habitualmente expresada como P/P_0 . A partir de estas isotermas, y mediante diferentes técnicas, se pueden obtener las propiedades texturales más relevantes, que suelen ser:

- La superficie específica, esto es, el área de la superficie del sólido por unidad de masa. Se obtiene a partir de los valores intermedios de presiones, empleando modelos matemáticos como la isoterma de Langmuir o la BET (Brunauer-Emmett-Teller).
- El volumen total de poros: hace referencia al volumen de poros del adsorbente que están ocupados por el adsorbato, generalmente a una presión P/P_0 próxima a 0.95.
- La distribución de tamaños de poro. Se obtiene aplicando modelos matemáticos más o menos complejos y da una idea de la cantidad de microporos (<2 nm), mesoporos (2-50 nm) y macroporos (>50 nm) que tiene el adsorbente. Los modelos más empleados son Dubinin-Radushkevich (DR) para microporos, Barret-Joyner-Halenda (BJH) para mesoporos, y métodos basados en la teoría funcional de densidad (DFT) para micro y mesoporos de geometría conocida. [52]

Las isotermas de N_2 y CO_2 se obtuvieron empleando un analizador de adsorción de gases Autosorb iQ XR-2 de Quantachrome Instruments.

3.4.2. POROSIMETRÍA DE MERCURIO

La porosimetría de mercurio es un método que consiste en introducir el mercurio en los poros del sólido mediante el empleo de presión. El volumen de mercurio introducido proporciona la capacidad de calcular el área, la distribución del tamaño de poros, la cantidad de poros que posee el material y las densidades reales y aparentes. Este método se utiliza principalmente cuando el material de estudio contiene macroporos y mesoporos, es decir, un número de poros mayor a 50nm. [53]

Se empleó un porosímetro Pore Master 60-GT de Quantachrome Instruments.

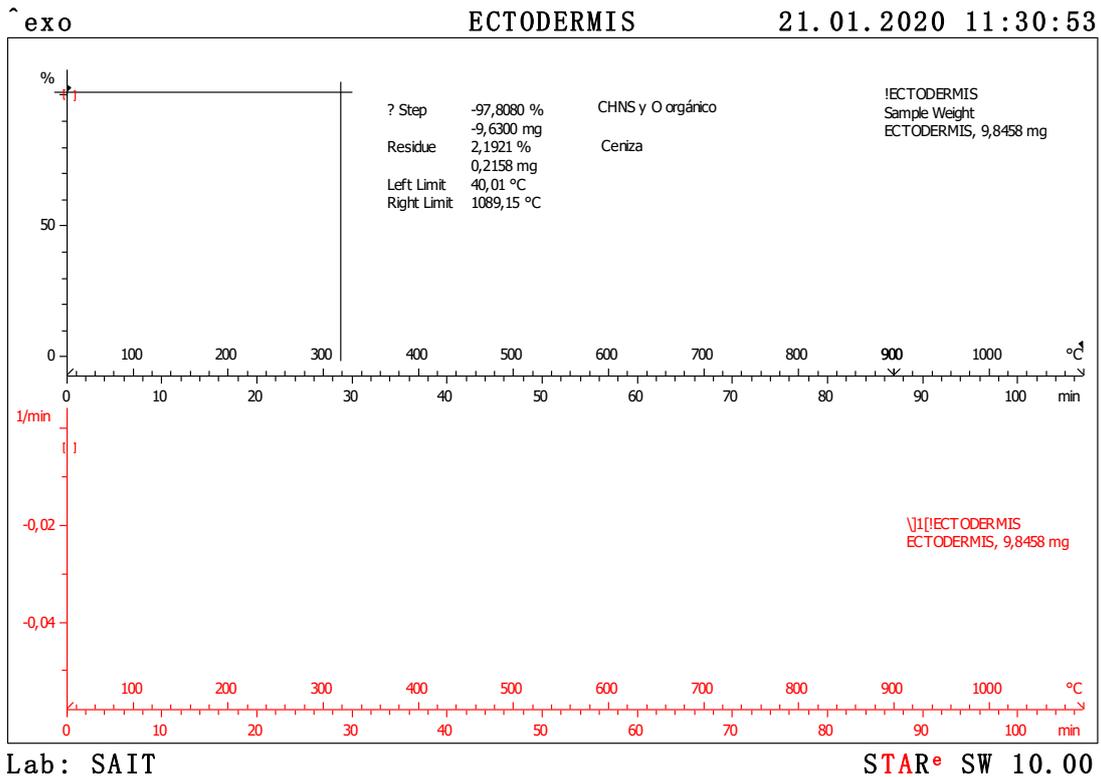


Figura 29. Ectodermis TGA [54]

Como se puede observar en la figura 29, se utilizaron 9,8458 mg de opuntia para análisis por termogravimetría, obteniéndose así una pérdida de masa en un 97,8080%, de manera que el 2,1921% fue convertido en ceniza. Como podemos ver en las gráficas, se producen dos pérdidas muy acusadas de masa alrededor de los 200 y los 340 °C, que concuerdan con la pérdida de hemicelulosa y celulosa, respectivamente.

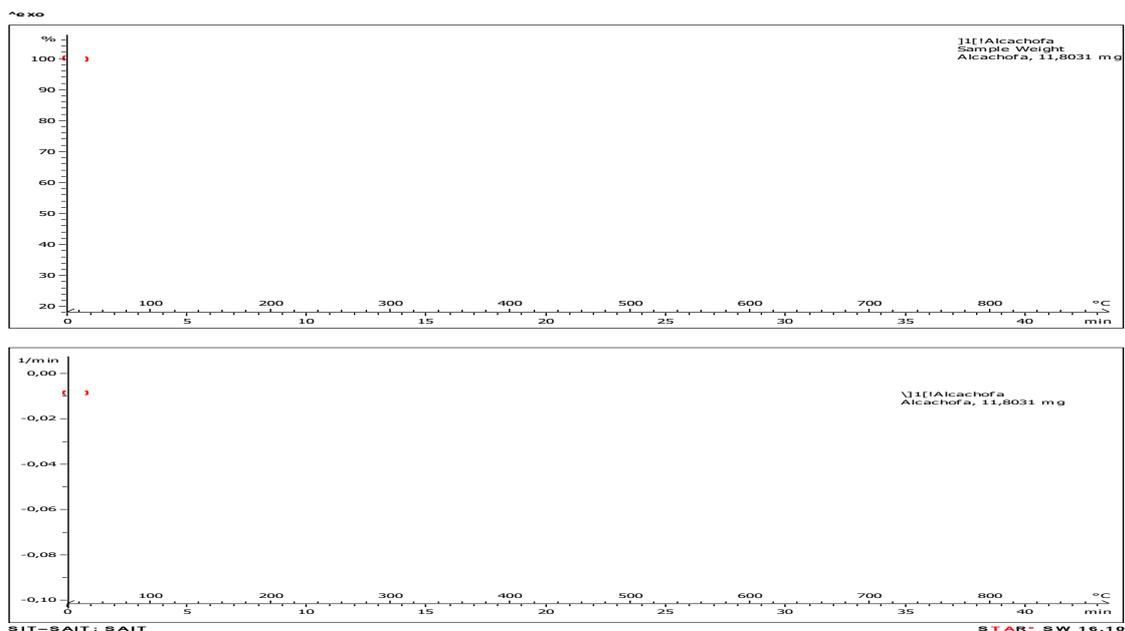


Figura 30. Alcachofa TGA [54]

4.2. SEM



Figura 32. Alcachofa SEM [54]

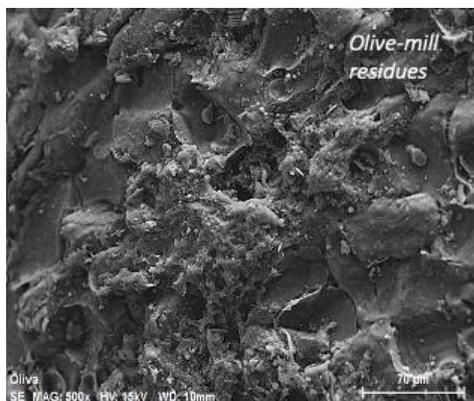


Figura 33. Hueso de oliva SEM [54]

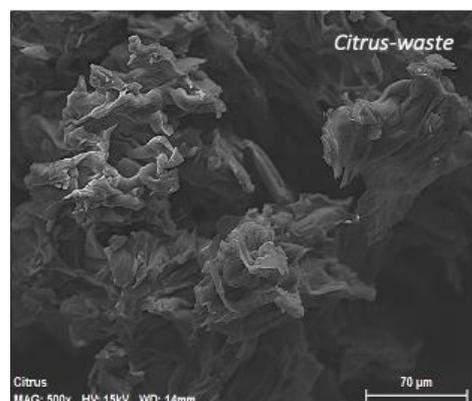


Figura 34. Citrus SEM [54]

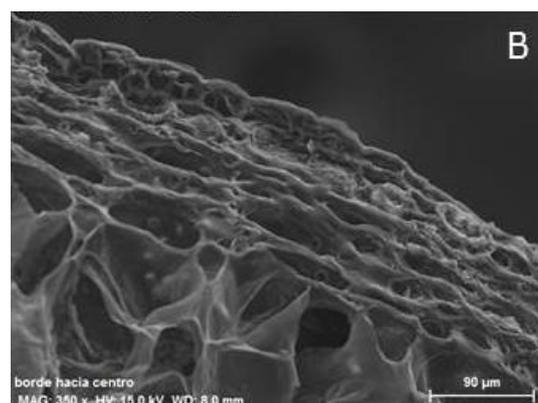


Figura 35. Opuntia SEM [54]

En la Figura 32, se observa la superficie de la alcachofa utilizada como adsorbente. Esta superficie se caracteriza por estar organizada en diferentes ramales constituidos por filamentos alargados de forma cilíndrica entrecruzados.

Otra de las morfologías estudiadas es el hueso de oliva (Figura 33), la cual es muy diferente a la comentada en la figura 32. En este caso, la superficie es compacta,

presenta irregularidades de relieve y tiene un aspecto amorfo. Se detectan pequeños hundimientos que contrastan con los relieves variables comentados.

Como podemos observar en la figura 34, la cual presenta la superficie de la cáscara de limón, se ve una morfología muy similar a la obtenida en la figura 33, en lo referente a distintos relieves y aspecto amorfo. Pese a dichas similitudes, las morfologías de ambas difieren entre sí, ya que en el caso del limón se aprecian diferentes profundidades mientras que, para el hueso de oliva, la superficie se asemeja a una “costra” compacta.

Por último, la figura 35 trata de la superficie de la opuntia presentando un grado de similitud muy bajo al resto de morfologías. Para la opuntia, la superficie está constituida por cavidades de diferentes dimensiones que dibujan una red con cierto grado de regularidad.

4.3. FTIR

En las figuras 36-39, se presentan los espectros de infrarrojo obtenidos de las distintas biomásas. En todas ellas, se detectan grandes intensidades en las zonas donde las longitudes de onda oscilan entre 3400 cm^{-1} y 3200 cm^{-1} y cuyas longitudes de onda son asociadas a la presencia de enlaces O-H. También hay un pico de absorción en la región próxima a 2900 cm^{-1} , que se atribuye a enlaces C-H; y las bandas observadas entre 1700 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} , se asocian a la presencia de grupos carboxilo. El pico que aparece en todos los casos en torno a 1020 cm^{-1} puede deberse a vibraciones en los enlaces C-O, C=C y C-C-O.

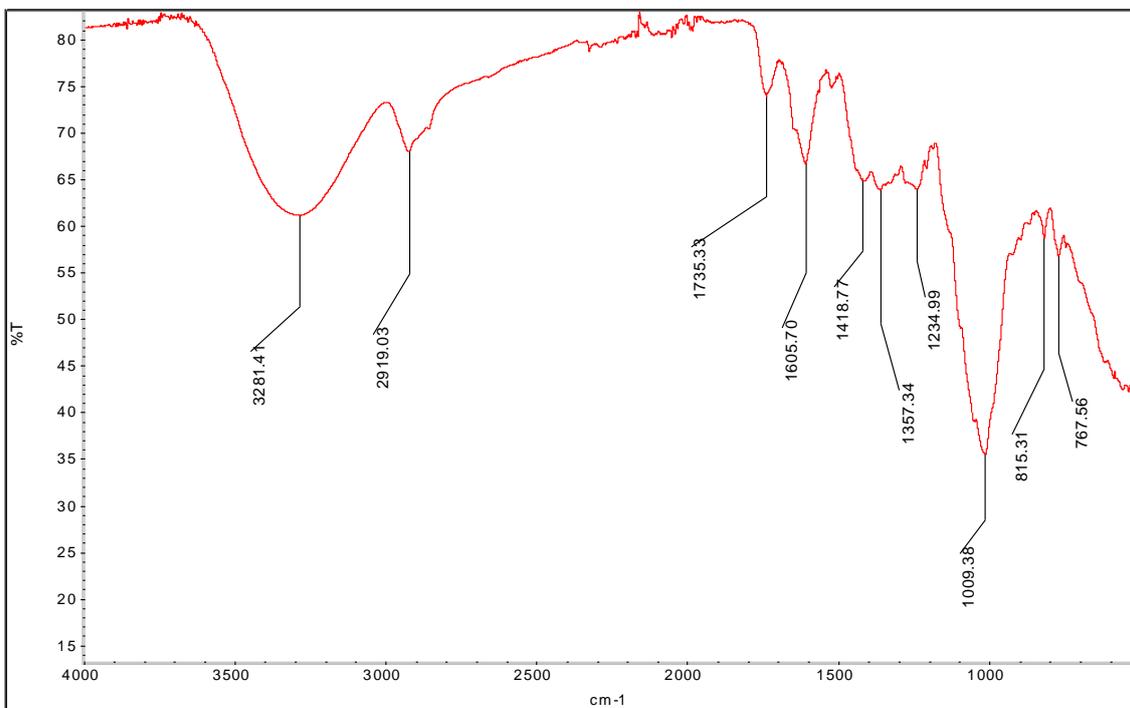


Figura 36. Ectodermis opuntia FTIR [54]

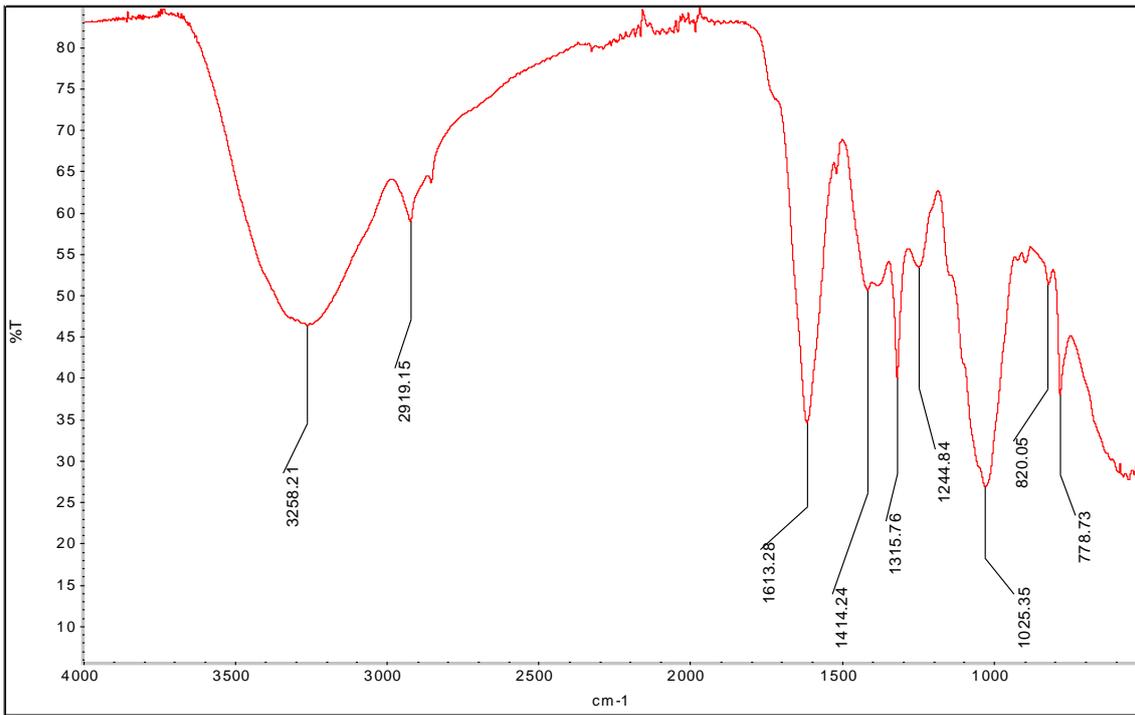


Figura 37. Citrus FTIR [54]

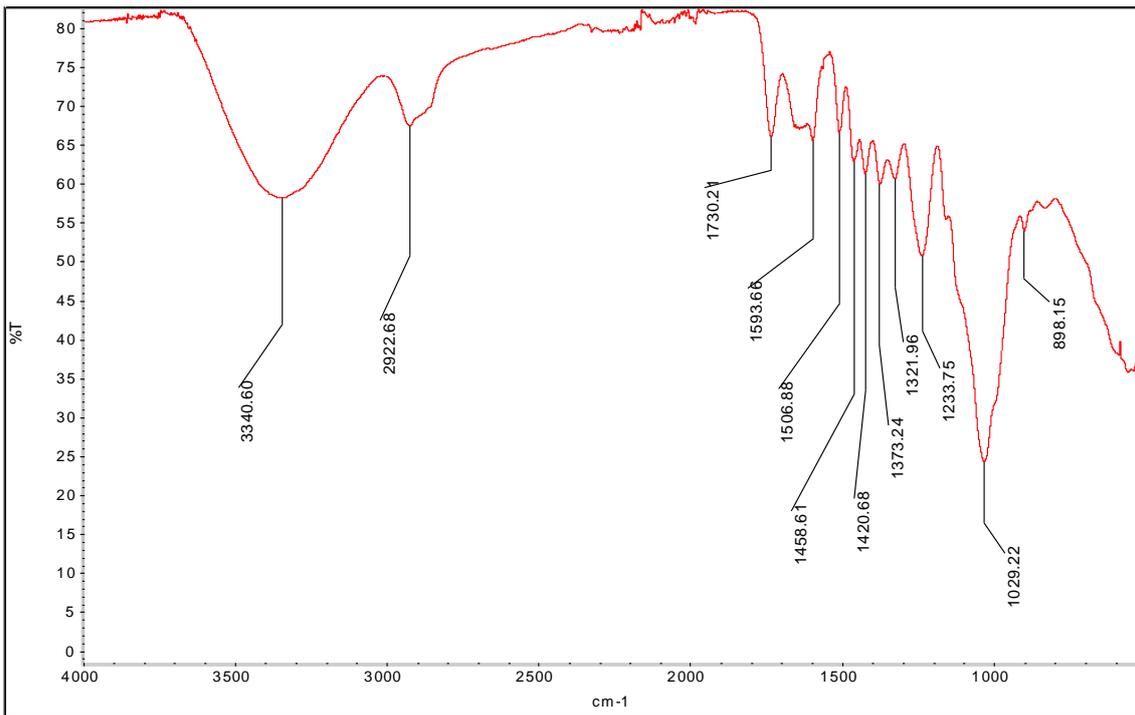


Figura 38. Hueso de oliva FTIR [54]

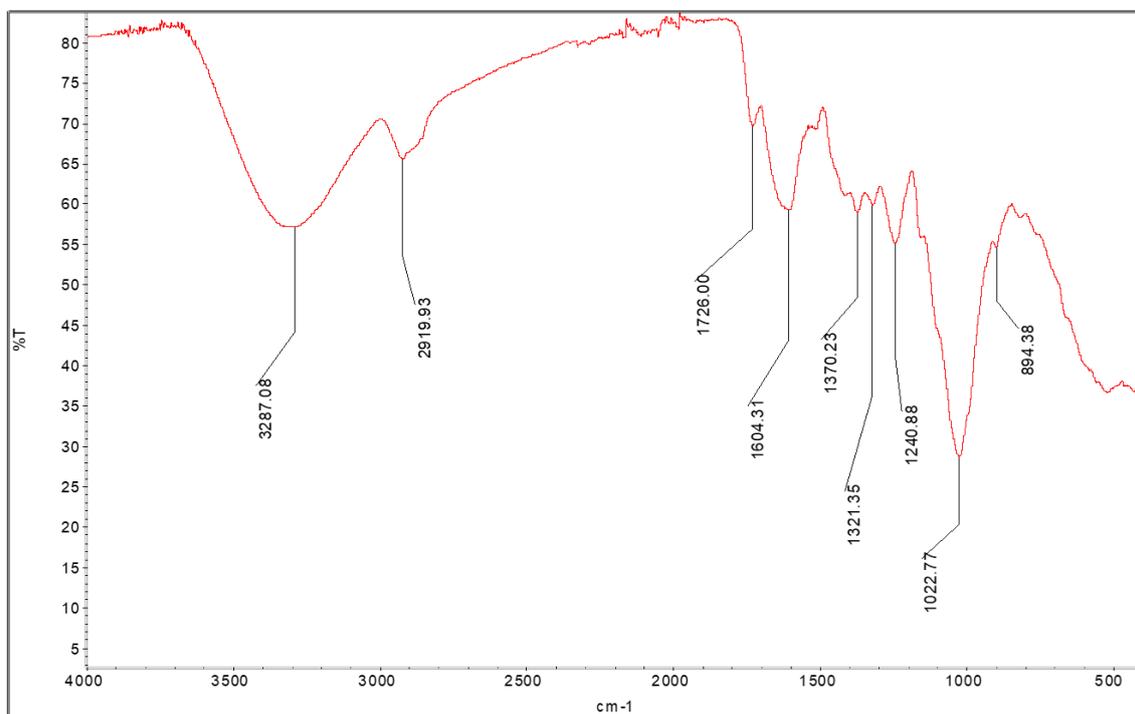


Figura 39. Alcachofa FTIR [54]

4.4. PROPIEDADES TEXTURALES

4.4.1. Isotermas de Adsorción de N₂ y CO₂

En la figura 40, se muestran los resultados obtenidos tras realizar la adsorción de gases mediante nitrógeno a 77 K (nitrógeno líquido). Gracias a este método, se puede determinar las superficies específicas para cada material. Como se puede observar, los residuos de citrus, oliva y opuntia presentaron histéresis, confirmándose así la presencia de mesoporos (anchura entre 2-50 nm) en estos materiales, mientras que la alcachofa no presentó histéresis.

El volumen total de microporos fue calculado mediante el volumen de nitrógeno líquido adsorbido a $P/P_0 = 0,95$. Los resultados fueron $0,0019 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ para el citrus; $0,0048 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ para la oliva; $0,0015 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ para la alcachofa y $0,0030 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ para el opuntia. Estos primeros resultados apuntan a una mayor capacidad de retención de N₂ por parte del hueso de oliva que por el resto de los adsorbentes estudiados.

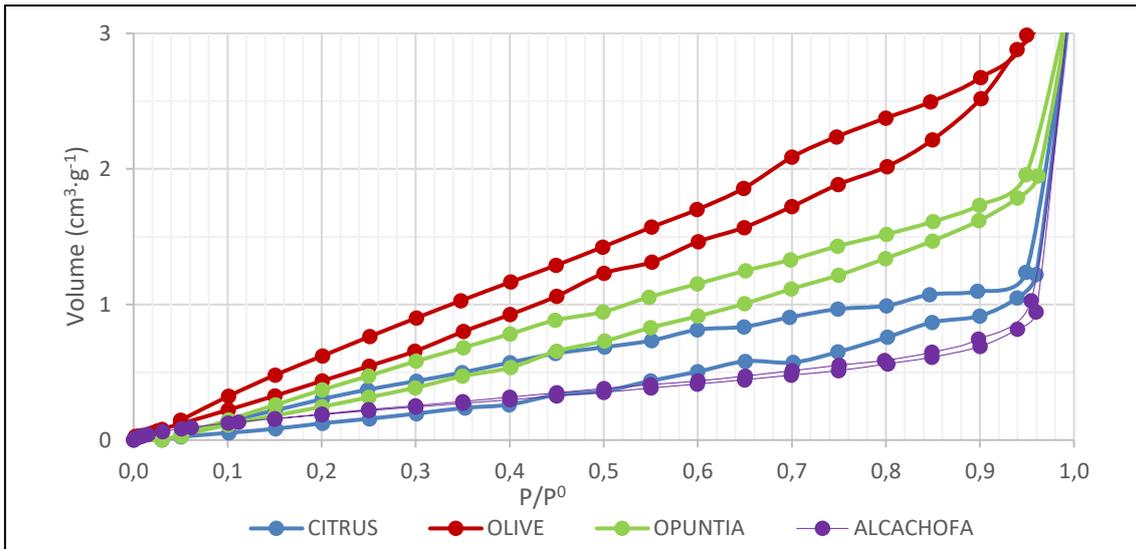


Figura 40. Isotherma de adsorción con N2

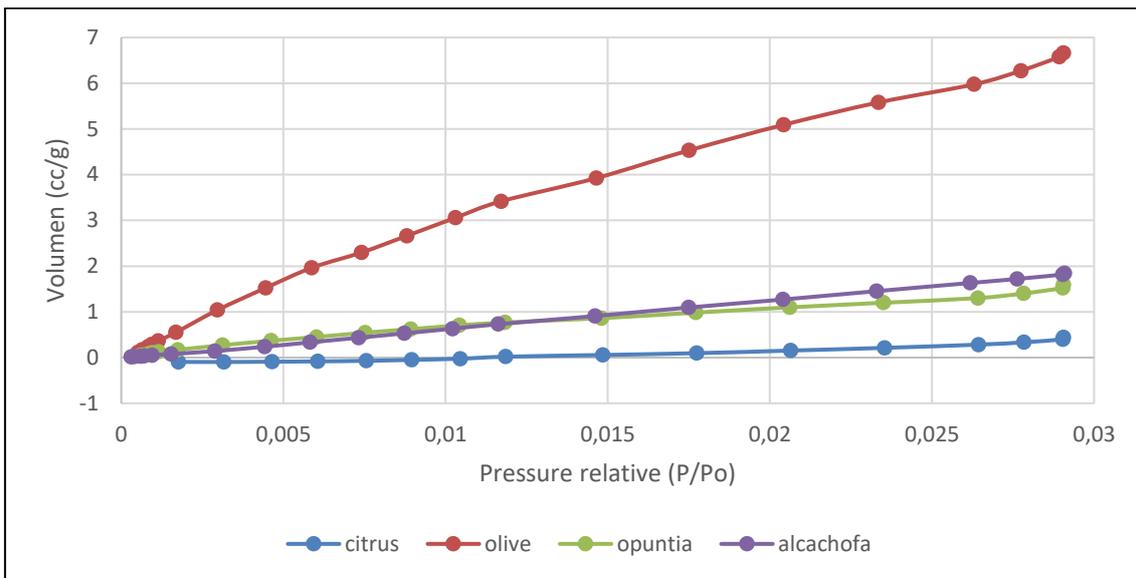


Figura 41. Isotherma de adsorción de CO2

En la figura 41, se presentan los valores obtenidos en la isoterma de adsorción de gases de CO₂ a 273 K, como se puede ver la alcachofa y el opuntia obtuvieron adsorciones muy similares en ultramicroporos, mientras que la oliva fue la que mayor adsorción obtuvo, siendo el citrus la que presentó menor capacidad de adsorción en ultramicroporos.

4.4.2. Volumen total de microporos. Método DR

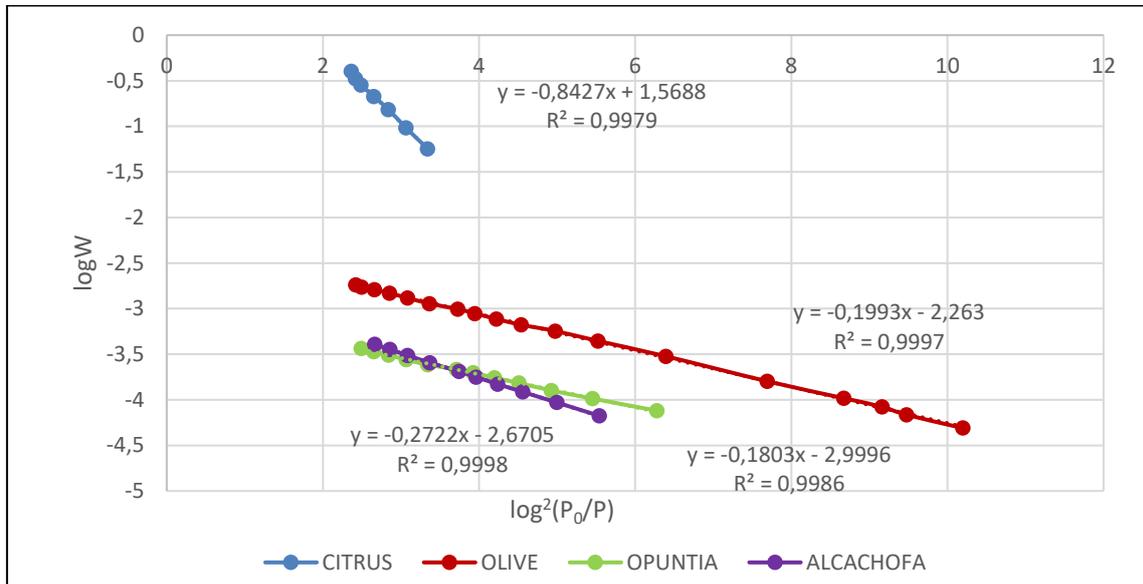


Figura 42. Isoterma de adsorción de CO₂ DR

En la figura 42, se muestran los resultados obtenidos mediante el método DR con el fin de obtener el volumen de ultramicroporos. Para ello, se utilizó la ecuación de gases ideales, de la que, a partir de las condiciones de ensayo, se obtuvo el número de moles de CO₂ adsorbidos:

$$P * V = n * R * T$$

A partir de los moles n , mediante una serie de transformaciones, se obtienen los gramos de CO₂ adsorbidos, cuyo logaritmo se representa frente al logaritmo cuadrado de P_0/P , obteniéndose una línea recta a partir de cuya pendiente se puede obtener el volumen de ultra microporos. Así, mediante el método DR, se obtuvo que el citrus es el adsorbente con mayor volumen de ultramicroporos con $0,066 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, mientras que la oliva, la alcachofa y el opuntia, obtuvieron $0,038 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, $0,015 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ y $0,007 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ respectivamente.

4.4.3. Superficie específica. Área BET

En la figura 42, se representa el volumen frente a la presión relativa con el fin de obtener la superficie específica. Para ello se ha utilizado el modelo matemático B.E.T. (Brunauer-Emmett-Teller), utilizando la ecuación:

$$BET_S = \frac{W_m * \bar{N} * A_x}{\bar{M}}$$

Donde W_m es la masa adsorbida en una monocapa completa, \bar{N} es el número de Avogadro, A_x es el área transversal del adsorbato y \bar{M} es el peso molecular.

Para el cálculo de W_m , se utilizó la ecuación de la isoterma BET linealizada:

$$\frac{1}{W * \left(\frac{P}{P_0} - 1\right)} = \frac{1}{W_m * C} + \frac{C - 1}{W_m * C} * \left(\frac{P}{P_0}\right)$$

Donde, $C = \frac{A_1 * f_2}{A_2 * f_1} * e^{\frac{(E_1 - L)}{R * T}}$

donde A_1 es el coeficiente de condensación y representa la probabilidad de que una molécula sea adsorbida en la superficie tras una colisión, f_1 es la frecuencia de vibración del adsorbato perpendicular a la superficie adsorbida, L es el calor de licuación y E_1 es la energía de adsorción.

Se representa: $\frac{1}{W * \left(\frac{P}{P_0} - 1\right)}$ VS $\frac{P}{P_0}$

donde,

$pendiente = \frac{C - 1}{W_m * C}$ y $ordenada = \frac{1}{W_m * C}$

y por tanto,

$$pendiente + ordenada = \frac{C}{W_m * C} = \frac{1}{W_m}$$

luego

$W_m = \frac{1}{pendiente + ordenada}$ y $C = \frac{pendiente}{ordenada} + 1$

Los resultados obtenidos fueron los siguientes, un área superficial de $3,727 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para la oliva, seguido de $2,5721 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para opuntia, $1,804 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para el citrus, y $0,913 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para la alcachofa, siendo la biomasa con menor área superficial BET.

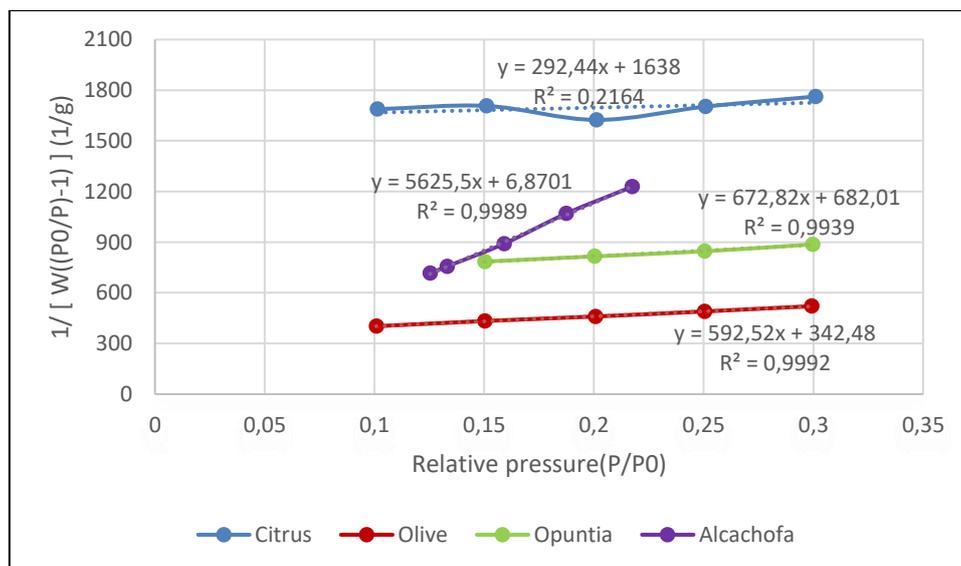


Figura 43. Isoterma BET

4.4.4. Método NLDFT

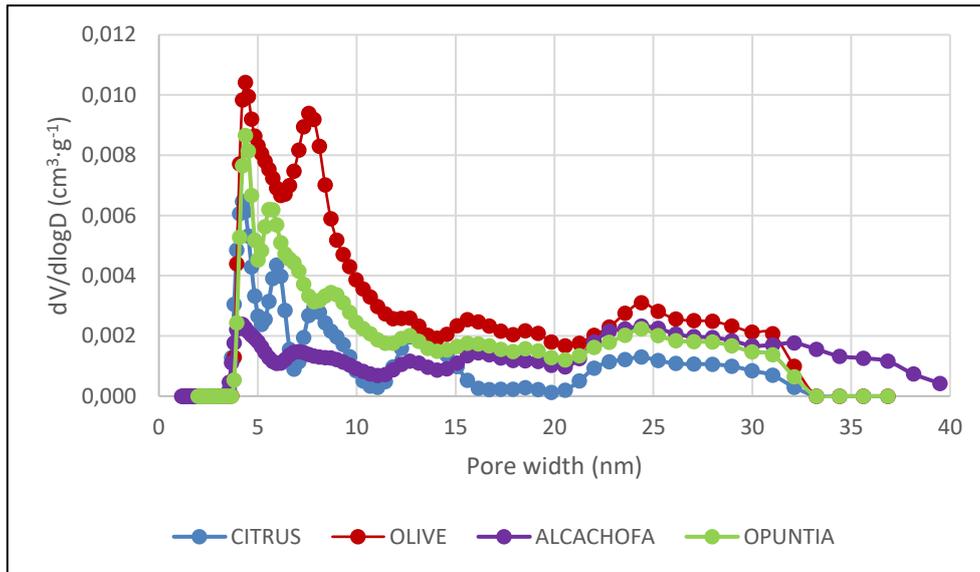


Figura 44. Distribución de tamaño de poros con N2

Para conocer las distribuciones del tamaño de los poros, se aplicó la teoría del funcional de la densidad no local (NLDFT). En la figura 44, se observa cómo la oliva fue la que mayor presencia de mesoporos presenta, siendo el diámetro de mesoporo más abundante el comprendido entre 4 y 7 nm. El resto de biomásas también presenta mesoporos a partir de 4 nm; sin embargo, la alcachofa es la que menor cantidad presenta en el rango de 4 a 20 nm, lo que es consistente con la isoterma de la figura 37, en donde la alcachofa fue el único material que no presentó histéresis, característica de materiales con mesoporos.

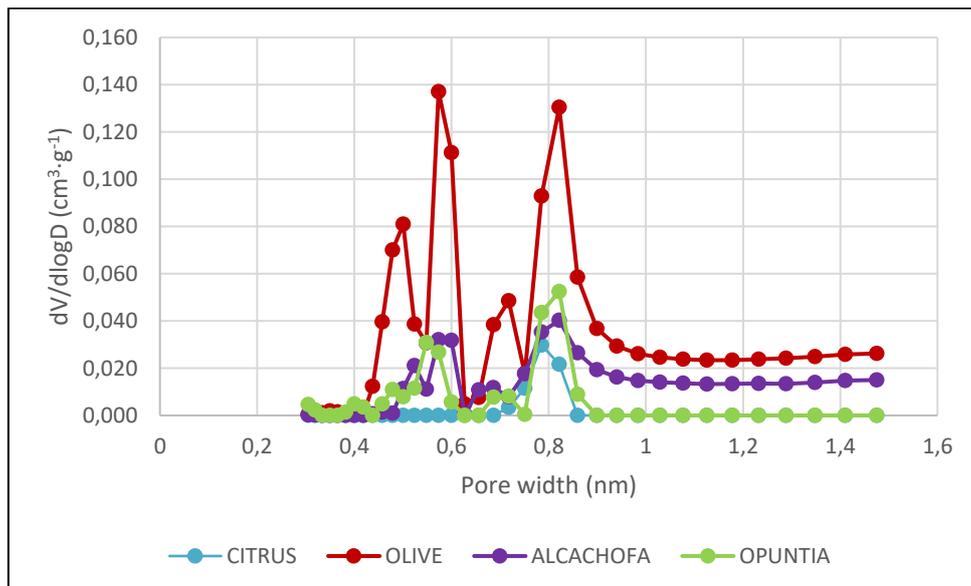


Figura 45. Distribución de tamaño de poros con CO2

En la figura 45, se presenta la distribución del tamaño de poros aplicando la teoría del funcional de la densidad no local (NLDFT), para conocer la distribución de los

ultramicroporos. Como podemos observar, la oliva es la que mayor cantidad de ultramicroporos presenta, mientras que en las demás biomasas los ultramicroporos fueron de menor importancia.

4.4.5. Porosimetría de mercurio

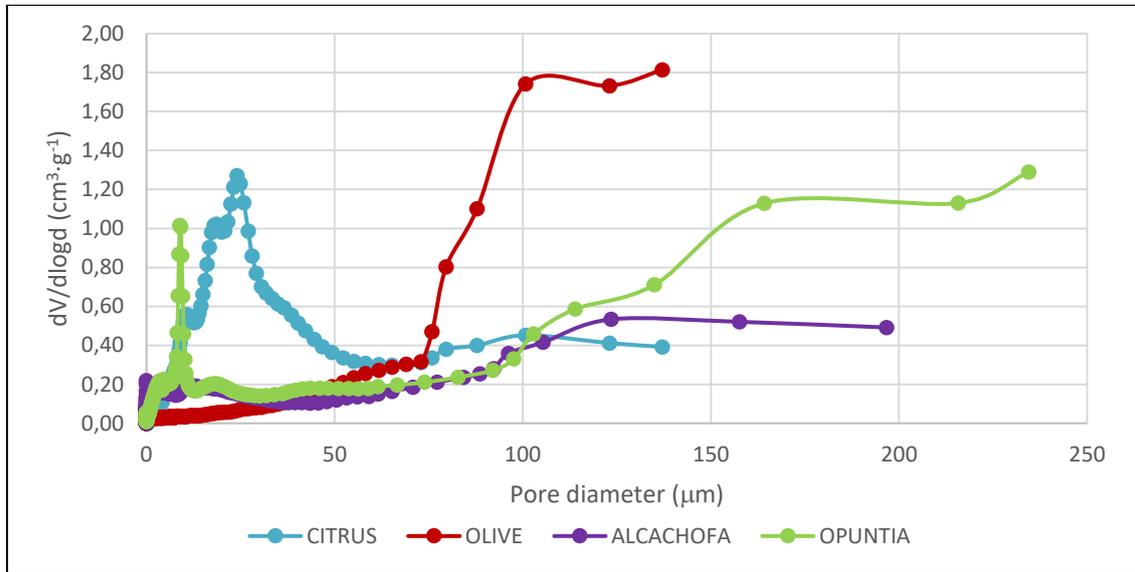


Figura 46. Distribución de tamaño de poros con porosimetría de Hg

En la figura 46, se puede observar la disposición de los macroporos gracias a la porosimetría de mercurio. Como se puede ver, la oliva fue la que presentó mayor cantidad de macroporos de tamaño superior a 75 μm. La opuntia presenta mesoporos de 10 μm y macroporos de dimensiones, por lo general, superiores a los 150 μm. El citrus presentó dimensiones de mesoporos de alrededor de 25 μm, preferentemente; y la alcachofa fue la que menor volumen de macroporos manifestó. A pesar de ello, hay que tener en cuenta que la intrusión del mercurio en residuos blandos puede provocar la ruptura de las paredes de los poros, debido a su bajo espesor, por lo que este método puede llevar a conclusiones no válidas con algunas de las biomasas.

5. CONCLUSIONES

Hoy en día, existe mayor conciencia sobre el medio ambiente y, en los países desarrollados, cada vez se hace más hincapié en el desarrollo sostenible. Para ello, es necesario prestar atención a la economía circular, en especial a la reutilización de residuos agroalimentarios, los cuales se desechan en grandes cantidades durante todo el año.

Utilizar esos residuos agroalimentarios como adsorbentes de contaminantes puede ser un gran paso en el futuro para obtener un mundo menos contaminado. Al final multitud de contaminantes nos acechan, la mayoría de ellos acaban en aguas residuales, por tanto, eliminarlos es uno de los problemas principales que existen.

Este trabajo aporta información sobre la caracterización superficial y las propiedades de adsorción de residuos agroalimentarios como la alcachofa, el citrus, el opuntia y el hueso de oliva, dando la opción de poder usarlos como adsorbentes de esos contaminantes para su eliminación, obteniendo así, una reutilización y reciclaje de los mismos.

De acuerdo con los resultados obtenidos, los residuos de huesos de oliva serían el material preferente a utilizar en un proceso de bioadsorción, puesto que es el que presenta mayor área específica, debido a una mayor presencia de micro, meso y macroporos en relación con las demás biomásas.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Del Valle Melendo, "El agua, un recurso cada vez más estratégico," *Cuad. Estrateg.*, no. 186, pp. 71–118, 2017.
- [2] A. O. Talabi and T. J. Kayode, "Groundwater Pollution and Remediation," *J. Water Resour. Prot.*, vol. 11, no. 01, pp. 1–19, 2019, doi: 10.4236/jwarp.2019.111001.
- [3] J. Mora Gómez, "Eliminación de contaminantes orgánicos emergentes mediante procesos electroquímicos de oxidación avanzada," p. 261, 2020.
- [4] A. García Peña, "Una perspectiva social de la problemática del agua A social perspective on water issues," *Núm*, vol. 62, pp. 125–137, 2007.
- [5] "ciclo hidrológico. [https://es.wikipedia.org/wiki/Ciclo_hidrológico.](https://es.wikipedia.org/wiki/Ciclo_hidrológico)"
- [6] C. Técnica, "" Contribuyendo al desarrollo de una Cultura del Agua y la Gestión Integral de Recurso Hídrico " LIMA -PERÚ 2011," 2011.
- [7] M. R. Girbau Garcia, "La contaminación del agua," *Ciencias la Tierra y del Medio Ambient.*, pp. 1–5, 2002.
- [8] D. I. Caviedes Rubio, R. A. Muñoz Calderón, A. Perdomo Gualtero, D. Rodríguez Acosta, and I. J. Sandoval Rojas, "Tratamientos para la Remoción de Metales Pesados Comúnmente Presentes en Aguas Residuales Industriales. Una Revisión," *Ing. y Región*, vol. 13, no. 1, p. 73, 2015, doi: 10.25054/22161325.710.
- [9] C. Tejada-Tovar, Á. Villabona-Ortiz, and L. Garcés-Jaraba, "Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico," *TecnoLógicas*, vol. 18, no. 34, p. 109, 2015, doi: 10.22430/22565337.209.
- [10] "Metales pesados. [https://www.ecured.cu/Metales_pesados.](https://www.ecured.cu/Metales_pesados)"
- [11] M. Janet Gil, A. María Soto, J. Iván Usma, and O. Darío Gutiérrez, "Emerging contaminants in waters: effects and possible treatments Contaminantes emergentes em águas, efeitos e possíveis tratamentos," vol. 7, no. 2, pp. 52–73, 2012.
- [12] "ciclo del agua de los contaminantes emergentes. [https://avanceyperspectiva.cinvestav.mx/contaminantes-emergentes/.](https://avanceyperspectiva.cinvestav.mx/contaminantes-emergentes/)"
- [13] J. C. Moreira, "Contaminantes Emergentes," *Rev. Química Ind.*, vol. 738, pp. 4–13, 2013.
- [14] U. Veracruzana, "drogas ilícitas."
- [15] "Estructura química del estriol. [https://es.wikipedia.org/wiki/Estrógeno.](https://es.wikipedia.org/wiki/Estrógeno)"
- [16] "DHEA. [https://es.wikipedia.org/wiki/Deshidroepiandrosterona.](https://es.wikipedia.org/wiki/Deshidroepiandrosterona)"
- [17] J. Castillos and J. Caixach, "Contaminantes emergentes en el siglo XXI," *Rev. Digit. Univ.*, vol. Volumen 10, pp. 1067–6079, 2016.
- [18] "Nanomateriales. [https://www.abc.es/espana/canarias/abci-nanomateriales-condiciones-extremas-contracancer-201712200046_noticia.html.](https://www.abc.es/espana/canarias/abci-nanomateriales-condiciones-extremas-contracancer-201712200046_noticia.html)"
- [19] "ibuprofeno. [https://es.dreamstime.com/estructura-de-molécula-química-ibuprofeno-con-forma-gradiente-líquido-rojo-espacio-copia-sobre-fondo-blanco-image195363338.](https://es.dreamstime.com/estructura-de-molécula-química-ibuprofeno-con-forma-gradiente-líquido-rojo-espacio-copia-sobre-fondo-blanco-image195363338)"
- [20] "Propanolol. [https://es.wikipedia.org/wiki/Propranolol.](https://es.wikipedia.org/wiki/Propranolol)"
- [21] "Tetraclina. [https://es.wikipedia.org/wiki/Tetraciclina.](https://es.wikipedia.org/wiki/Tetraciclina)"
- [22] "Tipos de tensioactivos. [https://www.ingenieriaquimicareviews.com/2020/09/tensioactivos-o-surfactantes.html.](https://www.ingenieriaquimicareviews.com/2020/09/tensioactivos-o-surfactantes.html)"
- [23] J. A. Martínez García, "Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial Química verde : eliminación de contaminantes emergentes en efluentes mediante biomasa lignocelulósicas de bajo coste procedentes de la industria agroalimentaria .," 2019.
- [24] G. P. D. P, I. T. De Sonora, D. F. Sur, C. Centro, and C. Obregón, "Contaminantes emergentes : efectos y tratamientos de remoción Emerging contaminants : effects and removal treatments," *Rev. química viva*, vol. 10, pp. 96–105, 2011.
- [25] R. L. Serna, "Análisis y destino de residuos farmacéuticos en aguas subterráneas,

- superficiales y residuales.”
- [26] “EDAR. <https://twenergy.com/ecologia-y-reciclaje/funcionamiento-de-una-depuradora-de-aguas-residuales-1299/>.”
- [27] M. Romero, “Tratamientos Utilizados En La Potabilización De Agua,” *Bol. Electron. Fac. Ing. - Univ. Rafael Landívar*, no. 08, pp. 1–12, 2008.
- [28] “ETAP. <https://www.aristegui.info/las-plantas-potabilizadoras-principios-generales-de-una-etap/>.”
- [29] K. Lema and A. Pérez, “Evaluación de la capacidad de adsorción de cromo hexavalente en aguas sintéticas mediante el uso de la cáscara de naranja (*Citrus Sinensis*) y cáscara de limón (*Citrus Limon*),” no. Figura 1, pp. 2–3, 2021.
- [30] M. Rosique, “Bioadsorción de cadmio por biomasa de *Opuntia*,” *Univ. Politécnica Cart.*, p. 124, 2013.
- [31] L. M. Alzate Tamayo, C. Jimenez Cartagena, and J. Londoño Londoño, “Aprovechamiento de residuos agroindustriales para mejorar la calidad sensorial y nutricional de productos avícolas TT - Use of agricultural industry waste to improve the sensory and nutritional quality of poultry products TT - Aproveitamento de resíduos,” *Prod. + Limpia*, vol. 6, no. 1, pp. 108–127, 2011.
- [32] L. A. Lett, “Global threats, waste recycling and the circular economy concept,” *Rev Argent Microbiol*, vol. 46, no. 1, pp. 1–2, 2014.
- [33] Emmett Grames, “Evaluación de la capacidad de adsorción de la cáscara de limón para la remoción de cromo,” no. Vi, p. 14, 2020.
- [34] “Cáscara del limón. <https://www.salud180.com/enforma180/usos-de-la-cascara-de-limon-que-tal-vez-no-conocias/>.”
- [35] E. Alata Mayhuire, Y. Cuadros Huamaní, L. Miranda Zanard, and E. Medina de Miranda, “Biopelículas Producidas Con Cáscara De Naranja Y Reforzadas Con Celulosa Bacteriana,” *Rev. la Soc. Química del Perú*, vol. 85, no. 2, pp. 231–241, 2018, doi: 10.37761/rsqp.v85i2.80.
- [36] “Opuntia. <https://www.agroboca.com/especies-frutas-verduras/higo-chumbo/>.”
- [37] Luisa Ma. Carrion López, “Determinación de métodos de extracción y uso de biopolímeros de *Opuntia ficus -indica*,” 2014.
- [38] A. C. Ramirez, “Determinación experimental y modelización de isoterma de sorción de agua de hojas de alcachofa,” *Determ. Exp. y Model. isoterma*, pp. 1–21, 2013.
- [39] “Alcachofa. <https://www.lavanguardia.com/magazine/buena-vida/20220204/8026185/alcachofa-unica-flor-comestible-platos-invierno.html>.”
- [40] B. B. S. V. N. Bach. López Rubina, “Santiago Antúnez de Mayolo,” *Cienc. Invest.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–74, 2019.
- [41] “Hueso de oliva. <https://danielespuny.es/productos/hueso-de-almazara-seco/>.”
- [42] T. Doctoral, *Universidad de Jaén*. 2013.
- [43] V. Hernandez, Á. M. Idárraga, I. X. Cerón, J. M. Romero-García, and E. Castro, “Análisis del proceso de extracción de antioxidantes del hueso de oliva,” *Rev. la Fac. Ciencias Químicas*, pp. 49–55, 2015.
- [44] J. Rodriguez, “Técnicas de difracción y termogravimetría para la determinación estructural de materiales,” *Innovación y Exp. Educ.*, no. N° 39, p. 10, 2011.
- [45] M. Ikeda and T. Okuno, “Analytical techniques,” *Benzene Carcinog.*, pp. 3–22, 2017, doi: 10.1201/9781315149974.
- [46] B. Rittenhouse, X. Mi, and C. Allen, “Beginner’s Guide to Twitter Data,” *Program. Hist.*, no. 8, 2019, doi: 10.46430/phen0083.
- [47] “Equipo termogravimétrico. <https://www.upct.es/sait/es/analisis-termico/analizador-termogravimetrico/>.”
- [48] J. Clavijo, “Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM),” *Elementos*, vol. 3, no. 3, 2013, doi: 10.15765/e.v3i3.420.
- [49] “Equipo de SEM. <https://www.upct.es/sait/es/microscopia/microscopia-electronica-de->

- barrido.”
- [50] C. Berthomieu and R. Hienerwadel, “Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy,” *Photosynth. Res.*, vol. 101, no. 2–3, pp. 157–170, 2009, doi: 10.1007/s11120-009-9439-x.
- [51] “Equipo de espectrometría. <https://www.upct.es/sait/es/tecnicas-espectrometricas-y-afines/espectrofotometro-infrarrojo>.”
- [52] “Adsorción física de gases. <http://www.labte.es/index.php/es/2013-11-03-19-54-23/propiedades-texturales/adsorcion-fisica-de-gases#:~:text=La%2520adsorci%25C3%25B3n%25>.”
- [53] Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del CSIC, “Porosimetría De Intrusión De Mercurio,” pp. 1–2.
- [54] L. SAIT, “IMAGENES DE LOS METODOS.”