REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

Universidad Católica de Santa María

Facultad de Ciencias Farmacéuticas, Bioquímicas y Biotecnológicas

Escuela Profesional de Ingeniería Biotecnológica

DISEÑO DE UN SISTEMA DE CAVITACIÓN HIDRODINÁMICA PARA LA REMOCIÓN DEL COLORANTE ROJO-G Y PROCESO DE BIO-ADSORCIÓN CON SUBSECUENTE FILTRACIÓN POR MEMBRANAS PARA EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES TEXTILES

Tesis presentada por el Bachiller:

Flores Alarcón, Miguel Angel de Dios

Para optar el Título Profesional de Ingeniero Biotecnólogo.

Asesor:

Dr. Terán Hilares, Ruly

Arequipa – Perú

2023

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE
TESIS UCSM

UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DE SANTA MARÍA

UCSM-ERP

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

INGENIERIA BIOTECNOLOGICA

DECRETO DE NOMBRAMIENTO JURADO DE EVALUACIÓN DE SUSTENTACIÓN

TITULACIÓN CON TESIS

Arequipa, 16 de Marzo del 2023

DECRETO: Nro. 005884-4-EPIB-2023

Visto el expediente presentado y en concordancia con lo dispuesto por la Ley 30220, los artículos 57 y siguientes del Estatuto de la Universidad Católica de Santa María y el reglamento de la Facultad, en uso de las facultades concedidas, se decreta:

PRIMERO

Autorizar la Sustentacion de la Tesis de (el)(la)(los) Bachiller(es):

2017221981 - FLORES ALARCON MIGUEL ANGEL DE DIOS

SEGUNDO

Designándose el jurado examinador, el mismo que estará integrado por los siguientes docentes:

2346 - PRESIDENTE - MOLINA RODRIGUEZ FREDY NICOLAS
7085 - VOCAL - CORDOVA BARRIOS CINTHIA CAROL
3416 - SECRETARIO - TEJADA MEZA KEVIN

El jurado examinador, designado en el párrafo anterior se encargará de evaluar la sustentación de la Tesis Titulada:

DISEÑO DE UN SISTEMA DE CAVITACIÓN HIDRODINÁMICA PARA LA REMOCIÓN DEL COLORANTE ROJO-G Y PROCESO DE BIO-ADSORCIÓN CON SUBSECUENTE FILTRACIÓN POR MEMBRANAS PARA EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES TEXTILES

TERCERO

La recepción de previas, motivo del presente, deberá realizarse en acto público el día 23 de Marzo del 2023 a las 19:00 horas, en el salón C-100.
Las respectivas autoridades de la Escuela y/o de la Facultad se encargarán del cumplimiento del presente, regístrese y comuníquese.

0838 - CARDENAS GARCIA JAIME DANTE
DECANO DE LA FCFBQYB

2781 - BARREDA DEL CARPIO JAIME ERNESTO
DIRECTOR DE LA E.P. DE INGENIERÍA BIOTECNOLOGICA

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE
TESIS UCSM

UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DE SANTA MARÍA

Dedicatoria

A Dios, mi Madre, mi Mamá Vis y Papis.

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE
TESIS UCSM

UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DE SANTA MARÍA

Agradecimientos

A Dios en primer lugar por su amor incondicional al acompañarme y guiarme en cada momento, en especial los más complejos, que por encima de lo que creo desear, me da siempre lo que realmente necesito.

A mi familia, en especial a mi madre por su apoyo y confianza desde el momento que elegí mi carrera profesional y durante su desarrollo hasta ahora, y a mi mamá Vis por su ayuda e inagotable cariño todos los días; asimismo, a mi hermano y padre por sus normalmente implícitas, pero tan oportunas lecciones.

Al grupo de profesionales de calidad y personas tan maravillosas, que son parte del Laboratorio de Bioprocesos y del Laboratorio de Materiales de la UCSM, tendría tantas cosas por agradecerles, en particular a una persona especial; sin embargo, lo cierto es que cada uno de ellos sin excepción me enseñó algo más importante que solo un procedimiento experimental - me demostraron que las mejores personas en tu vida, no las buscas, simplemente coinciden en el camino.

Al doctor Ruly por sus enseñanzas, apoyo, consejo, confianza y comprensión.

Mi agradecimiento a todos aquellos que me brindaron su respaldo o alguna palabra de aliento sincera y a los que no, también gracias.

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

ÍNDICE

Dedicatoria iii

Agradecimientos iv

ÍNDICE v

ÍNDICE DE TABLAS ix

ÍNDICE DE FIGURAS x

ÍNDICE DE ANEXOS xiii

RESUMEN xiv

ABSTRACT xvi

INTRODUCCIÓN 1

HIPÓTESIS 4

OBJETIVOS 5

OBJETIVO GENERAL 5

OBJETIVOS ESPECÍFICOS 5

TABLA DE VARIABLES E INDICADORES 6

CAPÍTULO I 8

1. MARCO TEÓRICO 8

1.1. Efluentes 8

1.2. Efluentes textiles 8

1.3. Colorantes textiles 10

1.4. Procesos de oxidación avanzada (POA) 12

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

1.4.1. Tecnología de cavitación hidrodinámica (CH) 12

1.4.2. Otros POA 13

1.5. Adsorción 14

1.6. Tecnología de membranas 16

1.6.1. Membranas de cerámica 17

1.7. Proceso biológico 17

1.7.1. Microalgas 17

1.7.2. Cultivo de microalgas 18

1.7.3. Condiciones y nutrientes 19

1.7.4. "*Chlorella Vulgaris*" 21

CAPÍTULO II 23

2. MATERIALES Y MÉTODOS 23

2.1. Lugar de ejecución 23

2.2. Materiales 23

2.2.1. Material biológico (cepas microbianas, líneas celulares, organismos) 23

2.2.2. Insumos 23

2.2.3. Reactivos químicos 23

2.2.4. Materiales de laboratorio (vidrio, porcelana, metal, etc.) 24

2.2.5. Aparatos y equipos 24

2.2.6. Software 25

2.3. Métodos 25

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

2.3.1. Diseño y construcción del sistema de Cavitación Hidrodinámica (CH).....25

2.3.2. Remoción del colorante Rojo-G bajo diferentes pH y temperaturas 27

2.3.3. Optimización de la remoción del colorante Rojo-G usando el diseño experimental 28

2.3.4. Remoción del colorante Rojo-G bajo luz UV.....28

2.3.5. Efluente textil.....30

2.3.6. Obtención del bio-adsorbente de las semillas de naranja 30

2.3.7. Evaluación de las variables más influyentes mediante cribado 30

2.3.8. Optimización de la remoción de colorante mediante la metodología de superficie de respuesta.....31

2.3.9. Adsorción de colorante bajo la condición optimizada utilizando 10 L de ET...32

2.3.10. Remoción del bio-adsorbente por membranas.....33

2.3.11. Evaluación del cultivo de microalgas en la solución con Rojo-G posterior al proceso Fenton más UV asistido por CH y en el ET tratado con bio-adsorbente de SN .34

2.4. Diagrama de flujo de actividades.....35

CAPÍTULO III.....36

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....36

3.1. Simulación computacional por CFD de la configuración y dimensiones de dispositivo de cavitación hidrodinámica.....36

3.2. Efecto del pH y la temperatura en la degradación del colorante Rojo-G en el proceso de CH 37

3.3. Tratamiento y optimización de la Cavitación Hidrodinámica 39

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

3.4. Efecto de la luz UV bajo el proceso Foto-Fenton asistido por CH 44

3.5. Efecto de la concentración de colorante Rojo-G sobre la cinética de la reacción 46

3.6. Evaluación y efecto de la degradación del colorante Rojo-G en otros compuestos mediante HPLC y ensayo de toxicidad 48

3.7. Composición de las semillas de naranja y del efluente textil 50

3.8. Identificación de variables usando el diseño experimental fraccionado 52

3.9. Optimización de la remoción de colorante utilizando la metodología de superficie de respuesta 55

3.10. Tratamiento de efluente textil en un reactor (10L) 60

3.11. Remoción del bio-adsorbente mediante microfiltración y el efecto del pH 62

3.12. Características del efluente luego del tratamiento secuencial 65

3.13. Comprobación del crecimiento de microalgas en el colorante Rojo-G degradado por los POA y en el ET real tratado con bio-adsorbente de SN 68

CONCLUSIONES 72

RECOMENDACIONES 73

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 74

ANEXOS 82

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM
UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Variables e indicadores. 6

Tabla 2. Remoción del colorante Rojo-G en el proceso Fenton asistido por cavitación hidrodinámica después de 30 min de tratamiento. Adaptado de Flores Alarcón et al [19]. 40

Tabla 3. ANOVA para el modelo cuadrático compuesto para la remoción del colorante Rojo-G usando proceso Fenton asistido por CH. Adaptado de Flores Alarcón et al [19]. 41

Tabla 4. Principales parámetros del ET y la comparación con otros valores reportados. Adaptado de Flores Alarcón et al. [5]. 51

Tabla 5. Matriz de diseño para diseño factorial fraccionado $2^{(5-1)}$ y el % medido de la adsorción de colorante del ET. Adaptado de Flores Alarcón et al.[5] 52

Tabla 6. Diseño Box-Behnken para la optimización de la adsorción de colorante textil por las semillas de naranja después de 30 min de tratamiento. Adaptado de Flores Alarcón et al.[5] ... 56

Tabla 7. ANOVA para el modelo cuadrático compuesto para la adsorción de colorante de ET utilizando SN. Adaptado de Flores Alarcón et al.[5] 57

Tabla 8. Comparación en la composición del ET crudo, ET tratado con bio-adsorbente y ET filtrado mediante microfiltración (3 µm). Adaptado de Flores Alarcón et al.[5] 67

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM
UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Fibra de alpaca teñida con distintos colorantes en una industria textil local (Arequipa). Fuente: autoría propia. 10

Figura 2. Estructura química del colorante Rojo-G de acuerdo con la IUPAC. 11

Figura 3. Microalga Chlorella vulgaris observada al microscopio (100X). Fuente: autoría propia. 22

Figura 4. Diseño del dispositivo de CH en el software ANSYS 2022 R2 con las dimensiones reales. Fuente: autoría propia. 25

Figura 5. Sistema de Cavitación Hidrodinámica: A) representación esquemática del sistema-CH compuesto por un panel eléctrico (1), generador de luz UV (2), bomba (3), sistema AQUA de cámara de luz UV (4), dispositivo de cavitación (5), manómetro (6), válvula (7), tanque de recirculación (8); B) placa de orificio con hoyo cuadrático; C) dispositivo de cavitación, dimensiones están en milímetros. Adaptado de Flores Alarcón et al [19]. 27

Figura 6. Sistema AQUA (luz UV) acoplado al sistema CH optimizado tratando el colorante Rojo-G. Fuente: autoría propia. 29

Figura 7. Tratamiento de ET con bio-adsorbente de SN en reactor de 10 L. Fuente: autoría propia. 32

Figura 8. Diagrama de flujo de bloques de actividades. Fuente: autoría propia. 35

Figura 9. A) Presión y B) Velocidad del fluido en diferentes zonas del dispositivo de cavitación. C) Volumen de fracción de vapor de agua generado en la placa de orificio. Adaptado de Flores et al [57] 36

Figura 10. Influencia del pH (A) y la temperatura (B) en la remoción del colorante Rojo-G en el sistema-CH. Adaptado de Flores Alarcón et al [19]. 38

Figura 11. Gráficas de contorno para la remoción del colorante Rojo-G en el proceso Fenton asistido por cavitación hidrodinámica. A) Interacción de variables A y B. B) Interacción de

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

variables A y C. C) Interacción de variables: B y C. En cada caso, la tercera variable se mantuvo en su valor de punto central. Adaptado de Flores Alarcón et al [19].....43

Figura 12. Comparación del porcentaje de remoción del colorante Red-G por distintos procesos de oxidación avanzada asistidos por cavitación hidrodinámica. Adaptado de Flores Alarcón et al [19]. 44

Figura 13. Resultado visual del colorante Rojo-G (a) y su degradación (b) por POA optimizados basados en CH acoplado a UV. Fuente: autoría propia.....45

Figura 14. A) Comparación del porcentaje de remoción del colorante Rojo-G y B) Cinética de la degradación del colorante Rojo-G considerando tres concentraciones del colorante diferentes. Adaptado de Flores Alarcón et al [19]. 47

Figura 15. Degradación de Rojo G después de los 0 min (a), 5 min (b), 10 min (c) y 15 min (d) de tratamiento en sistema de CH + Fenton + UV. Fuente: autoría propia. 48

Figura 16. Análisis HPLC del colorante Rojo-G a diferentes momentos del proceso foto-Fenton asistido por CH. Adaptado de Flores Alarcón et al [19].....49

Figura 17. Prueba de toxicidad del colorante Rojo-G antes (A) y después (B) de su remoción por proceso Fenton + UV basado en CH, empleando Daphnia magna. Fuente: autoría propia. 49

Figura 18. Semilla de naranja (SN) luego de la extracción Soxhlet con n-Hexano. Fuente: autoría propia. 51

Figura 19. Resultado visual de las corridas del diseño factorial fraccionado $2^{(5-1)}$ después de la centrifugación. Fuente: autoría propia. 54

Figura 20. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para la remoción de colorante del ET (%). Adaptado de Flores Alarcón et al.[5] 55

Figura 21. Superficie de respuesta para la bio-adsorción del colorante por las semillas de naranja. A) Interacción de variables: pH y dosis de bio-adsorbente. B) Interacción de

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

variables: pH y temperatura. C) Interacción de variables: dosis de bio-adsorbente y temperatura. En cada caso, la tercera variable se mantuvo en su valor de punto central. Adaptado de Flores Alarcón et al.[5] 59

Figura 22. A) Porcentaje de remoción de colorante y B) cinética de la adsorción de colorante del ET por las semillas de naranja en un reactor de 10 L. Adaptado de Flores Alarcón et al.[5] 61

Figura 23. A) Comparación de la filtración con membrana del ET tratado con bio-adsorbente usando membranas tubulares de alúmina con 200, 600 y 3000 nm de tamaño de poro. B) Variación de flujo con pH (3, 7, 11) a través de la membrana de tamaño de poro de 3 µm. Adaptado de Flores Alarcón et al.[5] 63

Figura 24. Comparación visual del ET crudo (a), después del tratamiento con bio-adsorbente de SN (b), después de la filtración con membrana de 3 µm (c) y 200 nm (d). 65

Figura 25. Espectro de absorción del ET crudo (a, b, c y d) y tratado (e) con bio-adsorbente de SN. Efecto del pH sobre la longitud de onda de absorción máxima en ET crudo. Adaptado de Flores Alarcón et al.[5] 66

Figura 26. Cultivo de microalga C. vulgaris: A) tiempo inicial de 0 días; B) luego de 3,1 días; y C) luego de 8,8 días en el colorante Rojo-G antes y después de su degradación mediante los POA optimizados. Fuente: autoría propia. 68

Figura 27. Curva de crecimiento de microalgas en medio Control (BBM) y en ET tratado con bio-adsorbente de SN, y variación de pH durante el proceso. Fuente: autoría propia. 69

Figura 28. Cultivo de microalga C. vulgaris: A) tiempo inicial de 0 días y B) luego de 3,7 días. Fuente: autoría propia. 70

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1. Artículo científico titulado " Intensification of Red-G dye degradation used in the dyeing of alpaca wool by advanced oxidation processes assisted by hydrodynamic cavitation" publicado en la revista “Ultrasonics Sonochemistry”. 83

Anexo 2. Presentación del resumen titulado "Degradación del colorante Rojo-G utilizado en el teñido de fibra de alpaca por procesos Fenton y foto-Fenton asistido por cavitación hidrodinámica" en el 65º Congreso Internacional de Agua, Saneamiento, Ambiente y Energías Renovables organizado por la ACODAL (Colombia).....84

Anexo 3. Presentación del resumen titulado "Degradación del Rojo-G utilizado en el teñido de fibra de alpaca por cavitación hidrodinámica" en el 10º Congreso Internacional en Gestión del Agua en Minería y Procesos Industriales” organizado por GECAMIN (Chile).....85

Anexo 4. Artículo científico titulado " Efficient Dye Removal from Real Textile Wastewater Using Orange Seed Powder as Suitable Bio-Adsorbent and Membrane Technology" publicado en la revista “Water” del MDPI. 87

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

RESUMEN

Los efluentes textiles (ET) se producen en gran medida y su descarga sin tratamiento contribuye a la contaminación ambiental. El Rojo-G es uno de los principales colorantes utilizados en la industria textil para el teñido de fibra de alpaca. Por lo tanto, considerando el gran volumen de fibra procesada en el Perú, el desarrollo de tecnologías eficientes para su remoción es un actual problema científico. En este estudio, se evaluó un sistema integrado basado en la cavitación hidrodinámica (CH) y el proceso foto-Fenton para degradar una solución preparada del colorante Rojo-G mediante un dispositivo de CH híbrido (Venturi + placa orificio). Se evaluó el efecto del pH, logrando 21 % de remoción a pH 2 que fue 80 % mayor en comparación con pH 4 y 6. También se evaluó el efecto de la temperatura en el sistema de CH a pH 2, donde el porcentaje de degradación del colorante aumenta a temperaturas más bajas (alrededor de 20 °C). Luego, el 50,7 % del colorante se removió en condiciones optimizadas del proceso Fenton asistido por CH ($FeSO_4$:H_2O_2 de 1:30), ese valor mejoró considerablemente mediante la incorporación de luz UV en el sistema de CH, aumentando al 99 % la eficiencia de remoción con respecto al proceso Fenton asistido por CH y reduciendo el tiempo a 15 min. Finalmente, el dispositivo de cavitación desarrollado en combinación con el proceso foto-Fenton removió eficientemente el colorante así que podría considerarse una opción interesante para su aplicación en aguas residuales reales. Sin embargo, el efecto de los subproductos tóxicos formados debido a los procesos oxidativos confirmados por análisis HPLC y un ensayo de toxicidad no hacen factible llevar a cabo un posterior proceso biológico como el cultivo de microalgas. En este sentido, se evaluó el polvo de semillas de naranja (SN) como bio-adsorbente para remover colorantes utilizando como muestra un efluente textil (ET) real. En el paso de cribado, el pH fue la variable más significativa (valor de $p < 0,05$) y afecta fuertemente la capacidad de adsorción del bio-adsorbente; sin embargo, la dosis del bio-adsorbente y la temperatura mostraron un efecto mayor que el tiempo y la

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

velocidad de agitación. Además, en condiciones optimizadas (pH = 2,6; 0,59 g/L de polvo de SN; y 26 °C), se removió más del 95 % del colorante. Adicionalmente, el porcentaje de remoción del colorante se redujo en un 4 % cuando el volumen de ET se incrementó de 0,05 a 10 L. Luego, el 96 % de la turbidez se removió con éxito utilizando una membrana cerámica tubular de tamaño de poro de 3 µm a pH de 11. En esa condición, el flujo de permeado se mantuvo constante durante más tiempo que el observado a pH bajo (<11). Por lo tanto, el proceso propuesto es una opción interesante debido a que las semillas de naranja actualmente no están valorizadas. Por último, se evaluó el cultivo de *C. vulgaris* en un medio con colorante Rojo-G antes y luego de su degradación mediante proceso Fenton + UV asistido por CH; se observó crecimiento en especial en el medio diluido al 50%; no obstante, en 8,8 días las células/mL disminuyeron radicalmente que es un efecto atribuido a los subproductos de oxidación tóxicos debidos a la degradación del colorante. Por otro lado, se logró el cultivo de microalgas en el ET tratado con bio-adsorbente al 100%, observándose una concentración de microalgas 43 % mayor en 1 L de solución después de 56 h de proceso en comparación con el control. Por lo tanto, el ET tratado puede reutilizarse para el cultivo de microalgas, y la biomasa recuperada por filtración con membranas puede emplearse para generar otros productos.

Palabras clave: cavitación hidrodinámica, bio-adsorbente, colorante Rojo-G, efluente textil, procesos de oxidación avanzada, membranas, microalgas.

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

ABSTRACT

Textile wastewater (TW) is largely produced and its discharge without treatment contribute to environment pollution. Red-G dye is one of the main dyes used in the textile industry to dye alpaca wool. Therefore, considering the large volume of processed wool in Perú, the development of efficient technologies for its removal is a present scientific issue. In this study, an integrated system based on hydrodynamic cavitation (HC) and photo-Fenton process was evaluated to remove a prepared solution of the Red-G dye. Using a hybrid cavitation device (Venturi + orifice plate), the effect of pH was evaluated, achieving 21 % of removal at pH 2 which was more than 80 % higher compared to pH 4 and 6. The effect of temperature was also evaluated in HC-system at pH 2, where percentage of dye degradation increased at lower temperatures (around 20 °C). Then, 50.7 % of dye was removed under optimized condition of HC-assisted Fenton process ($FeSO_4$:H_2O_2 of 1:30), that value was improved strongly by UV-light incorporation in the HC-system, increasing to 99 % removal efficiency with respect to HC-assisted Fenton process and reducing the time to 15 min. Finally, the developed cavitation device in combination with photo-Fenton process removed efficiently the dye and thus could be considered an interesting option for application to real wastewater. However, the effect of the toxic by-products formed due to the oxidative processes confirmed by HPLC analysis and a toxicity test do not make it feasible to carry out a subsequent biological process such as cultivation of microalgae. In this way, orange seeds (OS) powder was evaluated as bio-adsorbent to remove dyes from a sample of a real textile wastewater (TW). In the screening step, the pH was the most significant variable (p-value < 0,05) and strongly affects the absorption capacity of bio-adsorbent; however, the bio-adsorbent loading and temperature showed higher effect than time and stirred speed. Moreover, under optimized condition (pH = 2.6, 0.59 g/L of OS powder and 26 °C), more than 95% of the dye was removed. Additionally,

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE
TESIS UCSM

UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DE SANTA MARÍA

percentage of dye removal was reduced in 4% when the volume of TW was increased from 0.05 to 10 L. Then, 96% of turbidity was successfully removed using 3 µm pore size of tubular ceramic membrane at pH of 11. In that condition, the permeate flux was maintained constant for more time than observed at low pH (<11). Therefore, the proposed process is an interesting option due to orange seeds currently is not valorized. Finally, the culture of *C. vulgaris* in a medium with Red-G dye was evaluated before and after its degradation by the Fenton + UV process assisted by HC; growth was especially observed in the medium diluted at 50%; however, in 8.8 days the cells/mL decreased radically, which is an effect attributed to the toxic oxidation byproducts due to dye degradation. On the other hand, microalgae cultivation was achieved in the 100% of ET treated by bio-adsorbent, observing a 43% higher microalgae concentration in 1 L of solution after 56 h of process compared to the control. Therefore, the treated ET can be reused for the cultivation of microalgae, and the recovered biomass by membrane filtration can be used to generate other products.

Keywords: hydrodynamic cavitation, bio-adsorbent, Red-G dye, textile effluent, advanced oxidation processes, membranes, microalgae.

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

INTRODUCCIÓN

La liberación de aguas residuales provenientes de las distintas industrias son una de las causas más graves de contaminación de ríos y lagos, afectando la biodiversidad de la zona y la salud de las personas que utilizan este recurso hídrico. Los efluentes provenientes de la industria textil involucran un reto mayor en su tratamiento porque están constituidos de componentes orgánicos e inorgánicos, y algunos son contaminantes tóxicos y recalcitrantes, que impiden su degradación únicamente por procesos biológicos [1]. En el Perú, gran cantidad de recurso hídrico es usado por la industria textil, que luego de atravesar por varias etapas del proceso, es descargado sin previo tratamiento formando parte de los cuerpos de agua presentando un grave problema medioambiental debido a la mezcla de colorantes que los constituyen, los cuáles provocan la alteración de las propiedades fisicoquímicas propias de los cuerpos de agua. De acuerdo con los Objetivos de Desarrollo Sostenible 6 “Agua limpia y Saneamiento” (ODS, ONU), las aguas de desecho producidas debido a las actividades humanas son vertidas directamente a los ríos y lagos sin ningún tratamiento previo en más del 80% de los casos. El tratamiento planteado con procesos de oxidación avanzada (POA) basados en la tecnología de cavitación hidrodinámica (CH) remueve los contaminantes presentes en las aguas residuales textiles. La CH consiste en producir una caída de presión en un fluido, y generar vapor de cavitación en forma de burbujas que posteriormente implosionan provocando la descomposición de las moléculas de agua a especies oxidantes como radicales hidroxilos (•OH) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2). La generación de puntos calientes, ondas de choque, microcorrientes y radicales libres en conjunto pueden destruir los contaminantes orgánicos presentes en las aguas residuales [2] , mostrándose como una alternativa eficiente y promisoria en el tratamiento de efluentes textiles. No obstante, para lograr un rendimiento óptimo se tienen que ajustar parámetros operacionales y configuracionales del sistema de CH, principalmente en el dispositivo de cavitación a ser empleado. Por ejemplo, Wang y colaboradores [2], revisan

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

los reactores de CH más reportados en literatura como son de tipo Venturi, orificio, rotativos, entre otros, con sus respectivas configuraciones y características dimensionales, y cómo afectan en la eficacia del tratamiento de aguas residuales provenientes de distintas industrias, también explican el efecto de los diferentes parámetros operacionales como son la presión, la temperatura, la concentración inicial de contaminantes y el pH. La tecnología de CH se muestra como una alternativa rentable si se determina adecuadamente la configuración y condiciones de trabajo. El análisis de Dinámica de Fluidos Computacional (CFD) permite diseñar y comparar varios sistemas con las dimensiones reales computacionalmente para optimizarlos y escoger el más eficiente, ahorrando tiempo y gastos de materiales y equipos. Asimismo, la CH en combinación con Fenton y luz UV pueden intensificar el efecto oxidativo de los radicales libres potenciando la degradación de colorantes [3]. Los procesos oxidativos con las condiciones adecuadas son bastante eficientes en la remoción de colorantes textiles, sin embargo, la formación de subproductos tóxicos es una de las debilidades de los POA. Por lo tanto, también se propone la utilización de un bio-adsorbente obtenido a partir de semillas de naranja (SN) para la remoción de colorantes presentes en un efluente textil (ET) real. La bio-adsorción ha atraído una atención considerable en el tratamiento de efluentes con colorantes debido a la viabilidad técnica, flexibilidad y simplicidad de operación de estos residuos [4]. Asimismo, el tratamiento propuesto es una opción interesante debido a que las SN actualmente no están valorizadas. Este es un primer reporte sobre la remoción de mezclas complejas de colorantes presentes en aguas residuales textiles usando bio-adsorbente de SN y utilizando 10 L de volumen [5], ya que los estudios informados previamente se limitan a trabajos de bajo volumen y colorantes puros [6,7]. Por otro lado, la tecnología de membrana es uno de los mejores métodos en términos de novedad, eficiencia y pureza para obtener la calidad de agua deseada para su reutilización [8]. Las membranas de cerámica tienen una mayor capacidad de permeabilidad de agua pura, el rechazo de las moléculas de los colorantes de los efluentes textiles es altamente

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

significativo y casi en su totalidad, y tiene un menor rechazo del cloruro de sodio y sulfato de sodio presentes en el efluente en comparación con las de polímeros [9]. Entonces, la filtración por membranas permite separar de los restos de bio-adsorbente presente en el ET tratado, y reducir los niveles de otros parámetros como la turbidez. Finalmente, el cultivo de microalgas en el ET tratado con bio-adsorbente genera la producción de biomasa microalgal a la que se le puede dar un uso posterior como biocombustible o biofertilizante. Li y colaboradores[10] reportaron que algunas especies de microalgas como *Chlorella sp.* tienen la capacidad de tratar aguas con colorantes textiles. Finalmente, las membranas de cerámica tienen la capacidad de separar y concentrar la biomasa microalgal por ser bastante resistentes a distintas condiciones físicas y químicas. En conjunto todos los procesos propuestos representan un tratamiento alternativo de gran potencial para la remoción de colorantes y contaminantes presentes en los efluentes provenientes de la industria textil y así mantener la biodiversidad de las zonas afectadas por la liberación de los ET y permitir la reutilización del agua tratada.

El objetivo de la primera parte de la presente investigación fue diseñar un dispositivo de cavitación compuesto por una placa de orificio con configuración cuadrática y sección tipo Venturi y aplicarlo a un sistema de CH construido para la remoción del colorante Rojo-G, presente en los efluentes provenientes de la industria textil, potenciando otros procesos de oxidación avanzada (POA) tales como Fenton y UV. Además, en una segunda etapa del presente estudio, se evaluaron las tecnologías de adsorción y membranas para el tratamiento de ET reales. Inicialmente, se obtuvo el bio-adsorbente a partir de SN y se evaluaron y optimizaron los parámetros con mayor influencia. Luego, el bio-adsorbente se removió mediante microfiltración utilizando membranas inorgánicas. Por último, se demostró el crecimiento de microalgas en el ET tratado con bio-adsorbente para recuperar la biomasa en una tercera etapa.

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE
TESIS UCSM

UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DE SANTA MARÍA

HIPÓTESIS

Dado que los tratamientos basados en procesos de oxidación e interacciones fisicoquímicas pueden remover colorantes utilizados en la industria textil, es posible que, la optimización procesos de oxidación avanzada (POA) basados en la tecnología de cavitación hidrodinámica (CH) y procesos de adsorción en conjunto con la filtración por membranas y procesos biológicos (cultivo de microalgas) logren sinergia y eficiencia en la remoción de colorantes presentes en efluentes textiles.

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM
UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar sistemas de remoción de colorantes de efluentes provenientes de la industria textil con procesos de oxidación avanzada basados en la tecnología de cavitación hidrodinámica y procesos de adsorción en conjunto con tecnología de membranas y procesos biológicos.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Diseñar un sistema de cavitación hidrodinámica mediante procesos de simulación por fluidodinámica computacional (CFD) y construir el equipo.
2. Evaluar y optimizar el sistema de cavitación hidrodinámica (CH) combinado con los procesos de oxidación avanzada (POA) Fenton y UV para intensificar la remoción del colorante Rojo-G utilizado en la industria textil.
3. Evaluar y optimizar el uso de un bio-adsorbente a base de semillas de naranja (SN) en la remoción de colorantes presentes en un efluente textil (ET) real.
4. Evaluar la tecnología de membranas para la separación de los restos de bio-adsorbente del ET tratado y analizar las características del agua tratada.
5. Demostrar la capacidad de la microalga *Chlorella vulgaris* para producir biomasa creciendo en el ET tratado con el bio-adsorbente de SN.

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

TABLA DE VARIABLES E INDICADORES

Tabla 1. Variables e indicadores.

Variables	Variable	Indicadores	Unidades
Independientes	**1ª Etapa**		
	pH	pH colorante Rojo-G en el sistema de CH.	-
	Temperatura	Temperatura del proceso en el sistema de CH.	°C
	Peróxido de hidrógeno (H_2O_2)	Concentración de H_2O_2 en el sistema de CH.	ppm
	Sulfato de hierro (II)	Concentración de $FeSO_4$ en el sistema de CH.	ppm
	Colorante Rojo-G	Concentración de Rojo-G en el sistema de CH.	ppm
	2ª Etapa		
	pH	pH del proceso de bio-adsorción.	-
	Dosis de bio-adsorbente	Concentración de bio-adsorbente en el proceso.	g/L
	Velocidad de agitación	Velocidad de agitación del proceso de bio-adsorción.	rpm
	Temperatura	Temperatura del proceso de bio-adsorción.	°C
	Tiempo	Duración del proceso de bio-adsorción.	h
	Poro de la membrana	Tamaño de poro de la membrana.	µm
	3ª Etapa		
	pH	pH del cultivo de microalgas.	

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

	Efluente tratado	Porcentaje de efluente en el medio de cultivo de microalgas.	%
Dependientes	**1ª Etapa**		
	Remoción del colorante Rojo-G	Porcentaje de remoción del colorante Rojo-G después de los POA asistidos por CH.	%
	2ª Etapa		
	Adsorción de colorante	Porcentaje de remoción de colorante del efluente textil después de la bio-adsorción.	%
	Flujo	Flujo del ET a través de la membrana.	mL/(min.cm^2)
	3ª Etapa		
	Crecimiento de biomasa microalgal	Concentración de la biomasa microalgal en el efluente textil tratado con bio-adsorbente.	Células/mL

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

CAPÍTULO I

1. MARCO TEÓRICO

1.1. Efluentes

Los efluentes son las aguas residuales provenientes de una fuente doméstica o industrial donde el agua ha sido parte de uno o varios procesos en específico, y dependiendo de su origen es que varía su composición como, por ejemplo, componentes orgánicos, inorgánicos, sólido suspendidos, solventes, ácidos, álcalis, y otros [11].

Los efluentes provenientes de las industrias son una de las causas principales de los problemas de contaminación a nivel mundial debido a que son recalcitrantes y se mantienen en el ambiente por un largo periodo de tiempo causando la interferencia e inhibición en los mecanismos normales para el correcto desarrollo de la biodiversidad de la zona afectada [12]. Por tal razón es importante someterlos a tratamientos antes de liberarlos directamente a los distintos cuerpos de agua [1].

1.2. Efluentes textiles

El sector textil es uno de los más grandes consumidores de agua y químicos. Por consiguiente, su descarga es un efluente contaminado de manera inmoderada [13]. Asimismo, existe un desafío significativo en el tratamiento del efluente proveniente de la industria textil puesto que, tiene una composición compleja de químicos y colorantes empleados en las distintas etapas del proceso textil, generando un efluente con elevada carga de contaminantes, los cuales son complicados de remover [1,13]. Las aguas residuales textiles son mayormente tóxicas, pudiendo poseer compuestos carcinogénicos y mutagénicos y, tener una baja tasa de biodegradabilidad, por lo tanto, es imperativo remover los contaminantes de estos efluentes antes de liberarlos. Sumado a esto, los sólidos disueltos presentes en los efluentes ocasionan un incremento en la concentración de las sales solubles, por consiguiente, el agua no puede ser reciclada

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

industrialmente y mucho menos reutilizada como agua de riego o doméstica. Adicionalmente, el agua residual textil también contiene metales pesados que son tóxicos para el correcto desarrollo de la biodiversidad acuática y, también para los humanos [1].

Las características fisicoquímicas y la composición de los efluentes textiles dependen de distintos factores como la etapa del proceso en el que fueron liberados, el país, la maquinaria utilizada para su manejo y la temporada debido a las demandas del mercado para ciertas clases de prendas de vestir manufacturadas durante cada período del año [14].

Las industrias textiles son responsables de uno de los mayores problemas de contaminación ambiental en el mundo debido a que liberan efluentes con colorantes no deseados [14]. Es bien conocida como una de las industrias manufactureras más complejas con un consumo potencialmente elevado de agua, energía y recursos químicos, así como la generación de una gran cantidad de efluentes peligrosos [15]. Es por lo que el tratamiento de los efluentes textiles es indispensable para proteger el ecosistema y permitir el posterior reciclaje del efluente tratado para fines de riego o reutilización dentro de los procesos de la fábrica textil o actividades de limpieza [14].

Además, se entiende que la industria textil sigue siendo un apoyo económico importante para algunos países en vías de desarrollo como el nuestro, donde el suministro de agua dulce es una problemática substancial; por tal razón, es primordial tratar las aguas residuales textiles con el fin de preservar los recursos hídricos no contaminados que son invaluables para el desarrollo económico y social [16]. Por ejemplo, el teñido de fibra de alpaca es una actividad económica importante en el Perú y nuestra localidad (Figura 1). En nuestro país, la población de alpacas es de 3 millones 590 mil según estadísticas del Censo Nacional Agropecuario (CENAGRO) del año 2012, éstas se producen en lugares de gran altura donde la producción agrícola es muy difícil y el nivel de pobreza es alto. Debido a sus increíbles características como la suavidad y

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

el lujo, la demanda de prendas de vestir de fibra de alpaca de alta calidad ha ido en aumento, lo cual es beneficioso para esas regiones pobres [17].

Figura 1. *Fibra de alpaca teñida con distintos colorantes en una industria textil local (Arequipa). Fuente: autoría propia.*

Por otro lado, el efluente textil tiene una composición compleja, en este sentido, el desarrollo de un nuevo método para remover sus contaminantes de manera eficiente es un desafío actual. La relevancia de este tema se ve reflejada en el número de publicaciones en la base de datos SCOPUS, aumentando en un 63% respecto a 2015 buscando con los términos "*dye AND removal AND industry*". Algunos métodos reportados corresponden a la adsorción, el intercambio iónico, la oxidación química y la filtración por membrana [18,19]. Sin embargo, la formación de subproductos indeseables o tóxicos, y su alto costo podrían ser las mayores debilidades de las tecnologías de oxidación. Por lo tanto, el proceso de adsorción podría ser un proceso más adecuado para eliminar los colorantes textiles.

1.3. Colorantes textiles

En el mundo existen más de 100 mil colorantes comerciales y, aproximadamente el 15 % de su producción anual se vierte en los cuerpos de agua sin ningún tratamiento adecuado, perjudicando el medio ambiente y la salud de la sociedad. En la Figura 2 se observa la estructura

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

química del colorante Rojo-G que es uno de los colorantes más ampliamente utilizados en el teñido de fibra de alpaca.

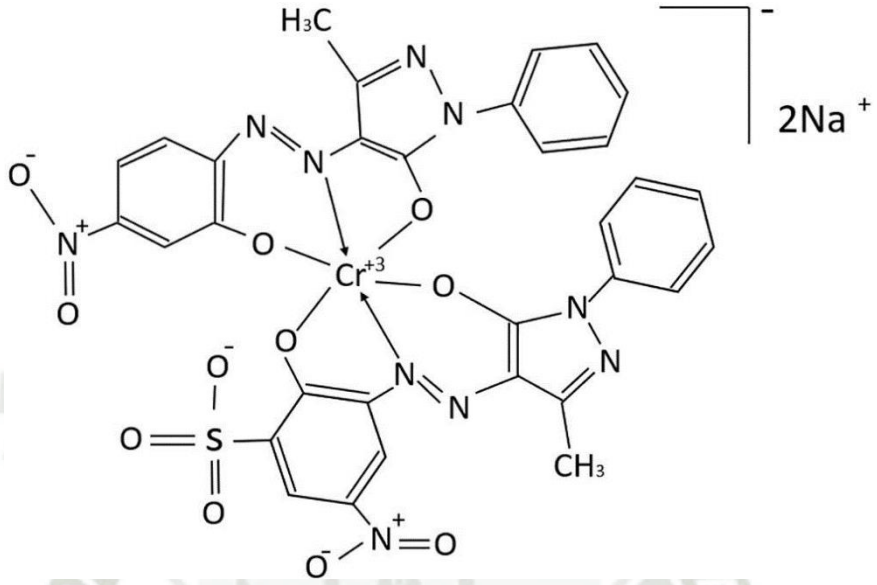


Figura 2*. Estructura química del colorante Rojo-G de acuerdo con la IUPAC.*

Alrededor de 10 000 colorantes han sido producidos y están disponibles en el mercado hoy en día, y una producción anual aproximada de 700 000 toneladas de estos compuestos sintéticos es estimada [20]. Las aguas residuales textiles comúnmente tienen varios productos químicos (p.ej., colorantes azoicos, colorantes de antraquinona, derivados del índigo, colorantes de xanteno, colorantes de ftalocianina, colorantes nitrados y nitrosados, colorantes de difenilmetano y trifenilmetano, y cianinas) y compuestos inorgánicos como metales [21]. Los colorantes reactivos (colorantes azoicos o *azo dyes*) son uno de los colorantes sintéticos modernos más ampliamente utilizados y causan la mayor contaminación [4]. La toxicidad de los colorantes reactivos también ha despertado inquietudes en la opinión pública. Por ejemplo, son recalcitrantes a la biodegradación y podrían causar un alto riesgo de enfermedades neoplásicas [22]. El alto nivel de la densidad del color, la concentración de productos orgánicos recalcitrantes, la turbidez y salinidad, así como su pH y contenido de metales, hacen de las aguas residuales

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

textiles un efluente altamente contaminado para ser tratado y dan lugar a aguas residuales de baja biodegradabilidad [23].

1.4. Procesos de oxidación avanzada (POA)

Se han reportado varios métodos de tratamiento para la remoción de contaminantes de los efluentes, como los procesos de oxidación avanzada (POA), que corresponden a los mecanismos físicos y químicos donde se generan radicales libres con alta capacidad oxidativa; por ello, son una alternativa atractiva para el tratamiento de efluentes industriales cargados con contaminantes orgánicos [12]. Los POA incluyen procesos como la oxidación Fenton, adición de Peróxido de hidrógeno (H_2O_2), ozonización (O_3), fotocatálisis, radiación ultravioleta (UV) y cavitación [24,25].

1.4.1. Tecnología de cavitación hidrodinámica (CH)

La cavitación hidrodinámica (CH) corresponde a la formación, crecimiento y colapso violento de micro-nano burbujas generadas por dispositivos tales como una placa de orificio(s) y tubos Venturi. El colapso violento de las cavidades da como resultado la liberación de grandes cantidades de energía, *hot spots* (temperatura = 1000–15 000 K; presiones = 500–5000 bar), turbulencia intensa junto con corrientes de circulación de líquido y radicales oxidantes, que sinérgicamente pueden degradar materiales recalcitrantes contaminantes o romper la materia orgánica de cualquier tipo de efluente [2].

La producción del fenómeno de la cavitación se genera en un reactor, operando con diferentes dispositivos como placas con uno o más orificios, también se puede utilizar un tubo Venturi mientras su sección convergente y divergente promueva que la presión disminuya en el fluido, así mismo, se utiliza reactores de CH rotacionales avanzados con diferentes configuraciones, y dispositivos de cavitación basados en diodos de vórtice de diversos diseños. Del mismo modo, se pueden emplear dispositivos ultrasónicos [12].

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

Uno de los factores con más influencia, aparte del dispositivo generador de cavitación, es la presión, que según varios ensayos reportados utilizando agua destilada, efluentes reales y sintéticos (preparados), se recomienda operar entre 0,3 y 0,8 MPa [2,26].

Es una tecnología con varias aplicaciones, entre ellas la de tratamiento de aguas residuales como las de los efluentes textiles, pero se recomienda utilizarla en conjunto con otros procesos de oxidación avanzada para potenciar aún más la remoción y reducir el costo de operación [2,12].

1.4.2. Otros POA

La CH puede ser utilizada en conjunto con H_2O_2 como aditivo para intensificar el efecto oxidativo de los radicales libres, con la oxidación Fenton para generar más radicales libres, con luz UV para la mineralización de los contaminantes orgánicos, con la inyección de aire para provocar el aumento de radicales libres sin la formación de lodos, y con O_3 por ser oxidante. Todos estos POA tienen la capacidad de lograr una sinergia con la CH en el tratamiento de aguas residuales [12].

Otros POA, como el ozono (O_3), tiene un fuerte potencial de oxidación porque se descompone en átomos de oxígeno antes de disolverse en las aguas residuales comportándose como un agente oxidante, por lo que es mejor introducir el flujo de O_3 en el sistema de cavitación donde se lleva a cabo la más alta tasa de transferencia de masa o turbulencia [27]. La utilización de O_3 en conjunto con un sistema de CH puede actuar sinérgicamente, promoviendo la intensificación de la degradación de los contaminantes requiriendo menos O_3, lo que se refleja en la reducción de los costos de operación y energía. Es importante mencionar que el uso de cantidades elevadas de O_3 podría dañar el medio ambiente y la salud humana [2]. Se produce con un generador de ozono que puede funcionar utilizando como fuente aire u oxígeno [2]. Si se utiliza solo, no tiene buen rendimiento para la remoción de contaminantes, pero si se emplea con la CH podría reducirse el costo que implica este método y aumentar su eficacia [12]. Se han reportado varios niveles optimizados para combinar el O_3 con la tecnología de CH y otros

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

procesos de oxidación avanzada, siendo así el radio de flujo más empleado el de 400 mg/h sobre todo utilizando un Venturi para generar el fenómeno de cavitación, además se reportó el tratamiento de efluentes reales provenientes de la industria textil con un flujo de 3g/h [2]. En el caso donde el fenómeno de cavitación sea generado mediante la utilización de un Venturi, es recomendable que la inyección de O_3 se de a través de la sección conocida como garganta del dispositivo puesto que, la turbulencia promoverá la transferencia de masa y así la disolución del O_3 provocará un mejor rendimiento [2]. En los sistemas combinados de CH con otro POA, el O_3 provoca una mayor reducción de la DQO, pero una menor mejora del índice de biodegradabilidad en comparación con el H_2O_2 [2]. Es importante mencionar otros parámetros que influyen en el proceso cuando se utiliza una combinación de POA, y son el tiempo y la temperatura, siendo las más reportadas en sistemas optimizados los rangos de 1 h – 2 h y de 28 °C – 35 °C, respectivamente.

1.5. Adsorción

El proceso de adsorción ha atraído una atención considerable en la remoción de colorantes de aguas residuales debido a su viabilidad, flexibilidad, simplicidad de operación y la posibilidad de utilizar bio-adsorbentes de residuos agroindustriales [4]. Los residuos agroindustriales están disponibles en gran medida en todo el mundo con varias ventajas como su estabilidad química, bajo costo, ciclo renovable de corta regeneración y el ser amigable con el medio ambiente [28]. Estos residuos en la naturaleza o modificados se pueden utilizar para eliminar contaminantes de las aguas residuales, como metales pesados (Hg, Pb, Ni, Cu) [29,30] y contaminantes orgánicos [31] principalmente debido a su la alta porosidad y gran área de superficie específica.

La naranja es la fruta más popular del mundo y, según el Servicio Exterior Agrícola del Departamento de Agricultura (USDA), la producción mundial de naranjas para el 2021/22 se estima en 1,8 millones de toneladas respecto al año anterior a 49,0 millones. Después del

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

procesamiento, los residuos de naranja (cáscara, pulpa, semillas, hojas de naranja) no tienen valor económico, a pesar de que su composición es rica en azúcares solubles, proteínas, celulosa, hemicelulosa, pectina, cenizas y aceites esenciales [32,33]. Con respecto a su valorización, usualmente se enfocó en la cáscara y la pulpa para la producción de pectina, aceite esencial, bio-aceite, carbón vegetal e ingredientes de alimentos para animales. La semilla está poco estudiada, por lo tanto, puede tener aplicaciones interesantes, una vez que la semilla de otras frutas se haya utilizado efectivamente como bio-adsorbente, p.ej., la semilla de granada para el colorante azul de metileno [34], la semilla de yaca para el cadmio [35] y la semilla de dátil para el violeta de metilo [36]. En el trabajo de Tunali Akar y colaboradores [37], se utilizaron semillas de *Capsicum annuum* tratadas con acetona para la captación de azul reactivo 49 en sistemas de columna continuos y por lotes. Además, la condición ácida fue la mejor condición bajo la cual las moléculas de colorante se enlazaron con los sitios activos de la superficie de la biomasa (grupos –NH, –OH y C=O) a través de iones de hidrógeno como ligandos puente [37,38]. Por otro lado, Safa y colaboradores [38] concluyeron que los grupos carbonilo, carboxilo, y amida de la cascarilla de arroz participaron en la remoción de *Direct Red-31* y *Direct Orange-26* a valores bajos de pH. Además, en el rango de pH básico, la formación de más especies iónicas, como hidroxilo y carboxilo, mostró competencia con los aniones colorantes por los sitios activos y, por lo tanto, disminuyó la bio-sorción. También informaron que diferentes agentes de modificación química podían observar diferentes comportamientos de la superficie del bio-sorbente. Se crearon más sitios activos cargados positivamente y una atracción electrostática más fuerte mediante el tratamiento con ácido y la protonación de la superficie. Varias variables (p.ej., el pH, la dosis del bio-adsorbente, el tiempo de contacto, temperatura y fuerza iónica) pueden afectar el proceso de adsorción.

En la investigación de Akar y colaboradores[39], trabajaron con biomasa residual de orujo de aceituna para la remoción de colorante textil reactivo RR198 de un medio acuoso y un efluente

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

real. Los experimentos se realizaron para evaluar los efectos de las variables del proceso, como el pH inicial, la dosis de bio-sorbente, el tiempo de contacto, la temperatura y la fuerza iónica. Los resultados mostraron que la mayor capacidad de biosorción del colorante se encontró a pH 2 y el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de biosorción fue de 40 min con una concentración de biosorbente de 3,0 g L^{-1}.

Adicionalmente, el proceso de adsorción podría combinarse con el proceso de membrana con el objetivo de remover el bio-adsorbente[5].

1.6. Tecnología de membranas

La tecnología de membrana es uno de los mejores métodos en términos de novedad, eficiencia y pureza para obtener la calidad de agua deseada para su reutilización [8]. Las membranas que se utilizan para el tratamiento de aguas residuales se clasifican en microfiltración (MF), ultrafiltración (UF), nanofiltración (NF) y ósmosis inversa (RO). Las membranas de MF se han utilizado en baños de colorantes y lavado para remover los colorantes coloidales [40]. Las membranas de UF generalmente se han aplicado para recuperar sustancias de alto peso molecular, productos químicos auxiliares y colorantes reactivos [41,42], y las membranas de NF separan compuestos orgánicos, sales divalentes y colorantes reactivos hidrolizados presentes en las aguas residuales [41]. Nadeem y colaboradores [42] estudiaron las combinaciones de membranas de UF y NF como un nuevo método de tratamiento para aguas residuales textiles. En UF + NF, la remoción lograda de color, DQO y conductividad fue cercana al 99,0% en efluentes de aguas residuales tratadas.

Las membranas de nanofiltración son las más reportadas y recomendadas para el tratamiento de efluentes, especialmente para los que provienen de la industria textil, ya que aparte de su capacidad de separación, ayudan bastante en la remoción de sales y del color. Pueden ser de varios materiales como por ejemplo de polisulfona, polímeros y de cerámica [25].

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

1.6.1. Membranas de cerámica

Las membranas de cerámica tienen una mayor capacidad de permeabilidad de agua pura, el rechazo de las moléculas de los colorantes de los efluentes textiles es altamente significativo y casi en su totalidad, y tiene un menor rechazo del cloruro de sodio y sulfato de sodio presentes en el efluente en comparación con las de polímeros [9].

Además, que las membranas de nanofiltración de cerámica no tienen aditivos químicos, y aunque no son tan eficientes en la reducción de la DQO y la DBO_5 como lo son en la separación de biomasa, sí logran una disminución importante de sus concentraciones [43]. Así mismo, su empleo en los tratamientos es la más aconsejada debido a su resistencia a factores tanto físicos y químicos, que permiten su reutilización [25].

1.7. Proceso biológico

Varios tratamientos biológicos, como el cultivo de microalgas, son uno de los métodos clásicamente más utilizados para el tratamiento de aguas residuales de las industrias [14]. No obstante, no es suficientemente eficaz en la degradación de contaminantes de los efluentes textiles debido a que estos poseen compuestos recalcitrantes y tóxicos [44]. Por tal razón, se recomienda realizar un tratamiento previo antes de llevar cabo el proceso biológico a escalas mayores [45]. La tecnología de CH y otros procesos de oxidación avanzada se muestran como una alternativa interesante puesto que reducen la DQO y por consecuencia aumentan el índice de biodegradabilidad que es una de las principales adversidades para realizar el tratamiento biológico [14,44].

1.7.1. Microalgas

Las microalgas ($C_{106}H_{263}O_{110}N_{16}P$) son microorganismos fotosintéticos que pueden encontrarse en varios ambientes acuáticos (dulces y salinos), inclusive en otro tipo de medios p.ej., formaciones rocosas, suelos o en simbiosis con plantas [10]. Cuentan con un núcleo definido

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

(eucariotas con una variedad de pigmentos en su estructura). Por otro lado, también están las cianobacterias (procariotas ya que poseen nucleoide y carecen de mitocondrias, flagelos y aparato de Golgi) [46]. Alguna de las ventajas de utilizar las microalgas para el tratamiento de efluentes, es su capacidad de fijar el CO_2 liberando O_2 mediante la fotosíntesis, de este modo, organismos heterótrofos como bacterias podrían consumir los materiales orgánicos presentes en el agua residual [46]. Algunas especies de microalgas como *Chlorella* and *Oscillatoria sp.* han sido reportadas con la cualidad de degradar los colorantes de efluentes textiles [10]. Una desventaja en el tratamiento con microalgas de efluentes es la emisión del gas de efecto invernadero óxido de nitrógeno; sin embargo, puede ser contrarrestado aportando oxígeno al medio [46]. Además, las condiciones del proceso mejoran incrementando el intercambio de O_2 y CO_2 con el bombeo de aire (turbulencia), que también proporciona uno de los principales nutrientes inorgánicos [46].

El proceso de cultivo de microalgas puede ser aprovechado para recuperar la biomasa producida con el objetivo de utilizarla como insumo p.ej., en bio-fertilizante, bio-gas, bio-etanol, o alimento para animales [47].

1.7.2. Cultivo de microalgas

El cultivo de microalgas requiere la disposición de nitrógeno y fósforo disuelto en el medio necesarios para su crecimiento y reproducción. En este sentido, su fuente de energía se encuentra en las aguas residuales reduciendo el costo en su cultivo y generando biomasa de valor como producto [48]. El proceso biológico se puede llevar a cabo anaerobia y aeróbicamente. Las ventajas de llevar un proceso de digestión anaeróbica es que se obtiene un efluente tratado de alta calidad, los nutrientes son reutilizables, y la biomasa se puede renovar [48]. Uno de los parámetros que se debe tomar en cuenta es el pH del efluente tratado porque interfiere con el crecimiento de las microalgas. Muchas de las aguas residuales son tratadas a su pH original, lo cual afecta el rendimiento del proceso porque puede inhibirlo. El pH varía bastante

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

dependiendo del origen del efluente. De todas formas, los niveles de pH más reportados son de 6 – 8 [44].

a) Proceso Batch

Un sistema batch, discontinuo o por lotes es esencialmente utilizado a escala laboratorio, además de que permite la reutilización de la solución que se esté tratando tantas veces se desee, extendiendo el tiempo del tratamiento [45]. No obstante, no hay muchos experimentos reportados sobre el cultivo anaeróbico de microalgas en un proceso por lotes o discontinuo [48]. Sin embargo, se caracteriza por tener una alta tasa de transferencia de masa y calor, y generar una intensidad de cavitación alta [45].

b) Proceso Continuo

Un sistema continuo es útil para el tratamiento de grandes cantidades de aguas residuales por lo que es necesario su diseño para llevar a cabo su escalamiento, a pesar de que no son muy reportados [44]. Mediante el cultivo continuo se facilita e intensifica la disponibilidad de biomasa [48]. Permite ahorrar tiempo, energía y costos operacionales en comparación en el proceso discontinuo [45].

1.7.3. Condiciones y nutrientes

La supervivencia y crecimiento de las microalgas a la intemperie responde generalmente a dos grandes factores temporales: el primero es el ciclo diario (24 horas), que incluye a las horas de luz y temperatura a las que están expuestas; el segundo es el ciclo de acuerdo con la temporada del año, que es distinto en cada región geográfica y clima en el que se encuentre. No obstante, cuando se trabaja a escala laboratorio, entran en consideración otras condiciones como son la profundidad del reactor y la mezcla de su cultivo, que tendrán influencia en el fotoperiodo [49].

a) Temperatura

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

La temperatura afecta el crecimiento de las microalgas, especialmente cuando se cultiva en reactores abiertos o a la intemperie (p.ej., reactores tipo *raceway*). Las microalgas pueden crecer a rangos amplios de temperatura (15 – 35 °C), sin embargo, se considera alrededor de 22,5 ± 2,5 °C la temperatura óptima. El aumento de la temperatura favorece la reproducción de las microalgas, no obstante, un aumento por encima del rango disminuye radicalmente el crecimiento debido al daño de las proteínas involucradas en el proceso de fotosíntesis [50].

b) Luz

La exposición a la luz de las células algales es un parámetro sustancial. Mientras más intensidad de luz irradie sobre el medio o reactor donde se encuentran las microalgas, mayor crecimiento ocurrirá debido al proceso fotosintético; no obstante, está presente la generación del fenómeno de fotoinhibición que ocurre cuando el flujo de fotones es tan intenso que se daña principalmente el corazón del complejo proteico encargado de la absorción de fotones conocido como Fotosistema II (PSII). Otras condiciones ambientales como las muy bajas o muy altas temperatura, la escasez de nitrógeno, y la alta salinidad del medio producen un daño sinérgico con en el fenómeno de fotoinhibición, dificultando la reparación del PSII. La fotoinhibición ocurre usualmente, pero es contrarrestada si las demás condiciones son favorables al crecimiento [49].

c) pH

El pH óptimo para el crecimiento de las microalgas varía para cada especie; sin embargo, se considera valores entre 6,5 – 8 como los más utilizados para su cultivo. El crecimiento de las microalgas produce un ligero aumento en el pH debido a que consumen el carbono inorgánico del medio. Además, en ciertas ocasiones la alcalinidad del medio puede alcanzar niveles de pH de 11 reduciendo la disponibilidad de CO_2, y

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

así, el crecimiento de la biomasa, aunque la posibilidad de contaminación del medio por bacterias es menor. La inyección de CO_2, la adición de buffers o de ácido/base son algunas de las estrategias más recomendadas para controlar el pH, aunque, por otro lado, son también los principales obstáculos que disminuyen la rentabilidad del proceso, dificultando su escalamiento. Adicionalmente, el pH juega un rol importante en la composición de las células algales. Se ha reportado que en el caso de la especie *C. sorokiniana*, pH alcalinos favorecen la producción de proteínas, mientras que, en pH más bajos, se incrementa la producción de lípidos, siendo claves para decidir el uso posterior de la biomasa recuperada [51].

d) Fuente de Energía y nutrientes

Las microalgas tienen la capacidad de degradar el carbono orgánico e inorgánico presente en el medio y por esa razón es que constituyen un prometedor tratamiento de los efluentes. Una de las principales fuentes de carbono inorgánico es el CO_2 disuelto en el medio que es utilizado en el proceso fotosintético. Asimismo, las células algales son capaces de consumir carbono en sus distintas formas p.ej., HCO^{3-}, CO_3^{2-} y H_2CO_3. La preferencia de la especie de C consumido depende de cada cepa y de las demás condiciones del medio como el pH [51,52].

Las microalgas consumen nitrógeno (urea, amonio-amoniaco, nitratos y nitritos) y fósforo (fosfatos) con el objetivo de sintetizar lípidos y proteínas, además de producir energía [53]. Asimismo, pueden degradar el carbono orgánico e inorgánico, debido a su característica autótrofa, heterótrofa y mixotrófica [46].

1.7.4. "*Chlorella Vulgaris*"

Una de las microalgas verdes más utilizadas para el tratamiento de aguas residuales es *Chlorella vulgaris* (Figura 3) por ser resistente a los cambios de temperatura y a la

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE
TESIS UCSM

UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DE SANTA MARÍA

contaminación bacteriana, además de tener una alta eficiencia fotosintética y productividad [48]. Asimismo, se puede desarrollar a distintos pH, variando su tasa de reproducción [52].

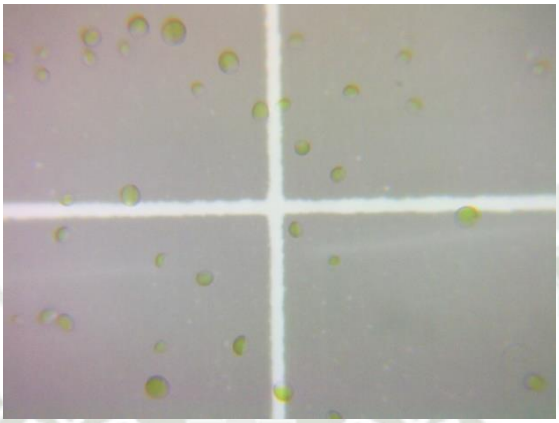


***Figura 3**. Microalga Chlorella vulgaris observada al microscopio (100X). Fuente: autoría propia.*

Las microalgas se componen principalmente de proteínas, lípidos, carbohidratos, y ácidos nucleicos, en distintas proporciones dependiendo de su tipo y las condiciones en las que se desarrolla [10,51,52].

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM
UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

CAPÍTULO II

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Lugar de ejecución

Los ambientes utilizados para la etapa de investigación fueron el Laboratorio de Bioprocesos (F-405) y Laboratorio de Materiales (F-406) de la Universidad Católica de Santa María (UCSM) en la provincia de Arequipa, departamento de Arequipa, Perú.

2.2. Materiales

2.2.1. Material biológico (cepas microbianas, líneas celulares, organismos)

- ✓ La muestra de agua residual textil se obtuvo de una industria textil local.
- ✓ Las microalgas para el tratamiento biológico se obtuvieron del banco de microalgas del Laboratorio de Bioprocesos de la UCSM.

2.2.2. Insumos

Accesorios para el sistema de CH (tubos de acero inoxidable y de PVC).

2.2.3. Reactivos químicos

- ✓ El colorante Rojo-G ($C_{32}H_{21}CrN_{10}O_{11}S{\cdot}2Na$, CAS No: 70209-87-9) lo suministró una empresa textil local en Arequipa.
- ✓ El H_2O_2 al 30 %, el Sulfato de hierro (II), el Ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 95-97 %, el Hidróxido de sodio (NaOH), n-Hexano y Ácido clorhídrico (HCl) se obtuvieron de Merck & Co., Inc y se utilizaron sin ningún tratamiento adicional.
- ✓ Reactivos para medio BBM: $NaNO_3$ (0.25 g/L), $MgSO_4$ (0.075 g/L) NaCl (0.025 g/L), $CaCl_2.2H_2O$ (0.025 g/L), K_2HPO_4 (0.075 g/L), KH_2PO_4 (0.175 g/L), $ZnSO_4.7H_2O$ (0.00882 g/L), $MnCl_2.4H_2O$ (0.00144 g/L), MoO_3 (0.00071 g/L), $CuSO_4.5H_2O$ (0.00157 g/L), $Co(NO_3)_2.6H_2O$ (0.00049 g/L), H_3BO_3 (0.01142 g/L), EDTA (0.05 g/L),

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

KOH (0.031 g/L), $FeSO_4.7H_2O$ (0.00498 g/L), H_2SO_4 (0.001mL/L). Las soluciones acuosas se prepararon utilizando agua destilada.

2.2.4. Materiales de laboratorio (vidrio, porcelana, metal, etc.)

- ✓ Tubos de ensayo, beakers, matraces, fiolas, balones, probetas de vidrio de distintos volúmenes.
- ✓ Picetas, espátula, mortero y gradillas.
- ✓ Celdas rectangulares de cuarzo Spectrosil 10 mm VWR.
- ✓ Membrana tubular de un sólo canal (Al_2O_3) con tamaño de poro de 200, 600 nm y 3 µm (Inopor®).
- ✓ Motores de aireación, lámparas LED.

2.2.5. Aparatos y equipos

- ✓ Espectrofotómetro GENESYS ™ 180 UV-Vis (Thermo Fisher Scientific).
- ✓ Termómetro digital portátil Checktemp 1 (HANNA).
- ✓ pH-metro portátil STARTER300 (OHAUS).
- ✓ Balanza analítica Adventurer (OHAUS).
- ✓ Baño de enfriamiento (DAIHAN Scientific).
- ✓ Estufa de secado y esterilización analógica (BINDER).
- ✓ Tamiz para ensayo de 425 µm ASTM E-11 (GRANTEST).
- ✓ Turbidímetro TL-2300 (HACH).
- ✓ Autoclave Wisd WAC – 60 (WITEG Labortechnik).
- ✓ Bomba peristáltica YZ1515x (Longer Pump).
- ✓ Equipo de extracción Soxhlet,
- ✓ Multiparámetro HI9829 (HANNA).
- ✓ Campana de extracción de gases (HNG).
- ✓ Molino manual de acero inoxidable.

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM
UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

- ✓ Analizador de Humedad HE73 (METTLER TOLEDO).
- ✓ Microscopio de cámara digital MU1000-HS (AmScope).

2.2.6. Software

- ✓ Software ANSYS 2021 R2 versión estudiantil.
- ✓ Software Design-Expert 12.0.

2.3. Métodos

Primera Etapa

2.3.1. Diseño y construcción del sistema de Cavitación Hidrodinámica (CH)

Se diseñó un sistema de CH mediante el análisis de Dinámica de Fluidos Computacional (CFD) variando distintos parámetros operacionales como son la presión de entrada del fluido y, la configuración geométrica de los hoyos de las placas que generan el fenómeno de cavitación.

Para cada uno de los modelos, inicialmente, se diseñó el dispositivo de cavitación (Figura 4) en el programa ANSYS – *Design modeler* con las dimensiones reales del dispositivo propuesto.

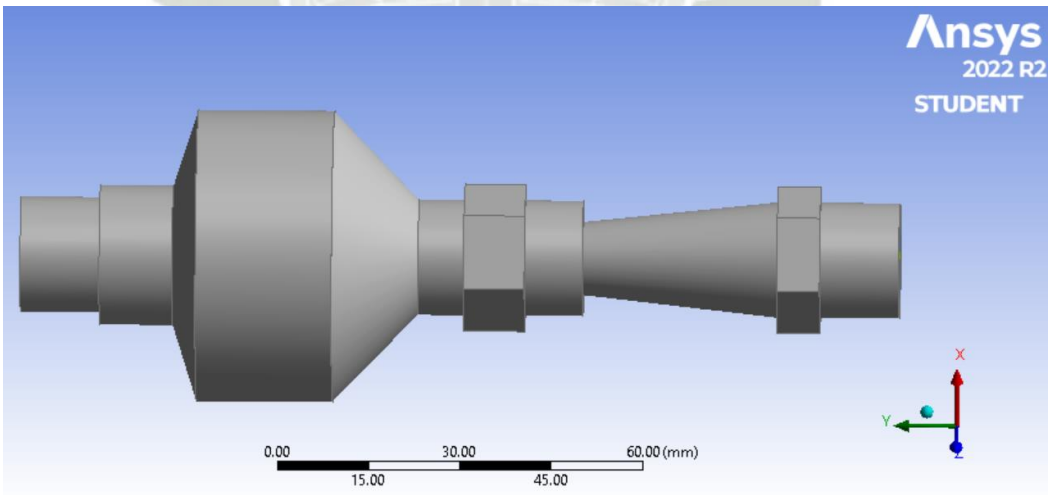


Figura 4*. Diseño del dispositivo de CH en el software ANSYS 2022 R2 con las dimensiones reales. Fuente: autoría propia.*

Posteriormente, se construyó la malla respectiva y, se procedió a realizar la simulación empleando el programa FLUENT de ANSYS versión gratuita para estudiantes. Para el

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

modelamiento se consideraron los modelos multifásico (agua-vapor de agua), *K-epsilon* y *Schnerr-Sauer* para cavitación. Se realizó el modelamiento considerando 4 bar de presión de entrada en el sistema y se culminó cuando convergieron las soluciones de los modelos considerados.

Una vez confirmada la formación de la fracción de vapor en el dispositivo por modelamiento, se procedió a la construcción del sistema de CH a escala de laboratorio de 5 – 6.5 L, para el cual, la selección de la dimensión del dispositivo, principalmente la placa de orificio se seleccionó mediante CFD, que resultó en la fracción más alta de vapor generado a 4 bar de presión de entrada en el dispositivo de cavitación.

El sistema de CH para la degradación del colorante Rojo-G fue construido en acero inoxidable (Figura 5). Como se observa en la Figura 5A, el sistema cuenta con una bomba centrífuga (1,4 CV) para forzar el paso de solución a través de la placa orificio, generando cavitación. El dispositivo de cavitación se compone de una placa de orificio con configuración cuadrática (Figura 5B) y una sección tipo Venturi (Figura 5C).

Posteriormente, se validó el proceso mediante la evaluación de la degradación de colorante Rojo-G. La concentración de Rojo-G fue determinada empleando un Espectrofotómetro UV-VIS *Genesys* 150 (USA), donde la absorbancia medida a 494 nm fue transformada a concentración de colorante empleando una curva estándar previamente desarrollada.

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

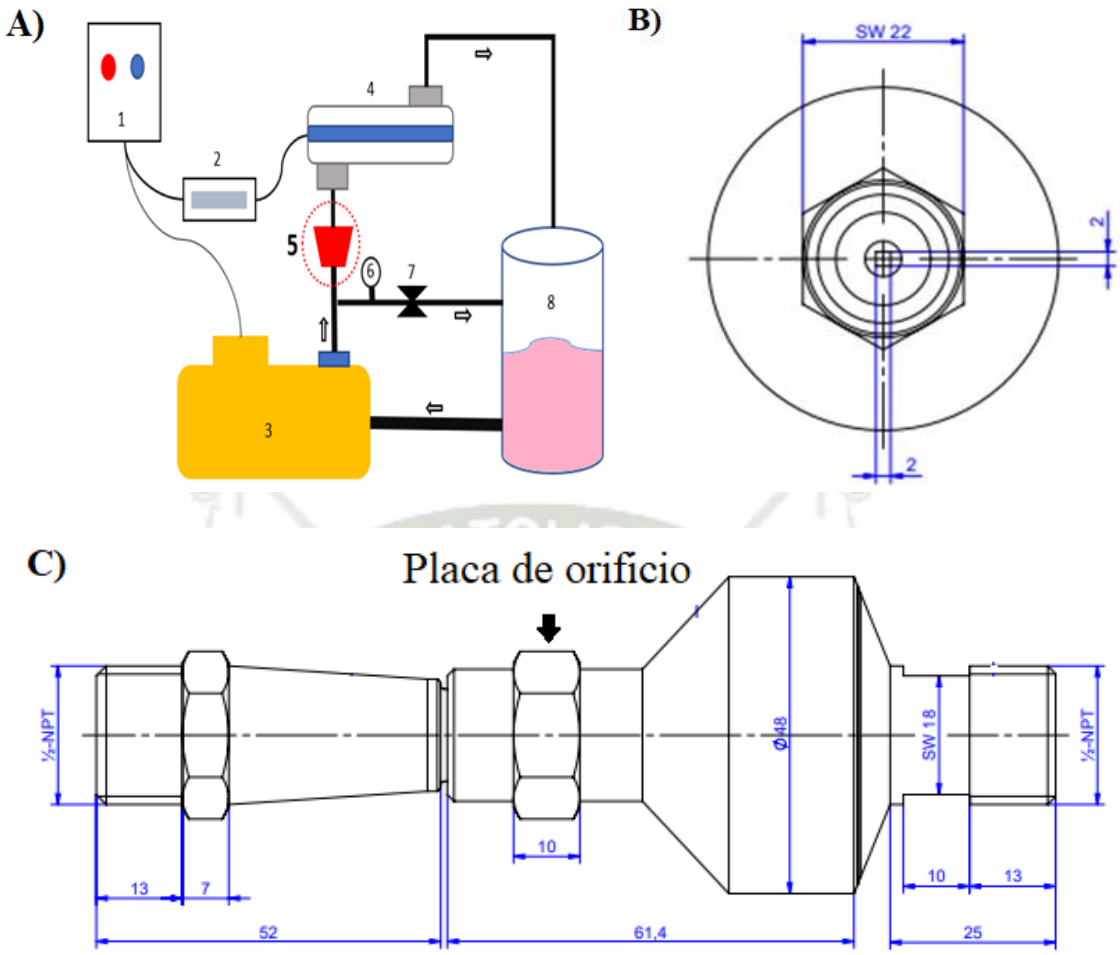


Figura 5. *Sistema de Cavitación Hidrodinámica: A) representación esquemática del sistema-CH compuesto por un panel eléctrico (1), generador de luz UV (2), bomba (3), sistema AQUA de cámara de luz UV (4), dispositivo de cavitación (5), manómetro (6), válvula (7), tanque de recirculación (8); B) placa de orificio con hoyo cuadrático; C) dispositivo de cavitación, dimensiones están en milímetros. Adaptado de Flores Alarcón et al* [19].

2.3.2. Remoción del colorante Rojo-G bajo diferentes pH y temperaturas

La remoción del colorante Rojo-G por cavitación hidrodinámica fue evaluada. Primeramente, el efecto del pH (2, 4, 6 y 8) fue evaluada, usando 5 L de la solución conteniendo 30 ppm de colorante, el pH de la solución fue ajustada usando ácido sulfúrico e hidróxido de sodio, ambos a 2 M. Los experimentos fueron realizados a 4 bar de presión de entrada y 30 °C por 30 min. En el segundo paso, el efecto de la temperatura en la remoción del Rojo-G fue evaluada a 20, 30, 40 y 50 °C, en la misma condición de concentración de colorante, presión y tiempo descrita en el primer paso. Durante el proceso, las muestras fueron obtenidas para el análisis respectivo

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

por espectrofotometría a 494 nm, y el valor respectivo fue convertido usando una curva estándar.

2.3.3. Optimización de la remoción del colorante Rojo-G usando el diseño experimental

Los experimentos fueron llevados a cabo utilizando un diseño experimental Box-Behnken con el fin de evaluar los efectos de las variables como son la concentración de peróxido de hidrógeno (100-240 ppm), Sulfato de hierro (II) (2,5-7,5 ppm) y colorante (20-50 ppm) en el proceso de cavitación hidrodinámica, considerando como variable de respuesta la remoción del colorante Rojo-G (%). Las variables estudiadas fueron seleccionadas basadas en las condiciones evaluadas previamente para otro tipo de colorantes [25,27]. Todos los experimentos fueron llevados a cabo empleando 5 L de solución a pH2, la presión de entrada en el dispositivo de cavitación fue 4,5 bar y la temperatura de 25 ± 3 °C, la cual fue controlada por recirculación de agua fría a través de un serpentín de acero inoxidable. El proceso fue realizado durante 30 min, y las muestras fueron recolectadas periódicamente para analizar la concentración de colorante por espectrofotometría.

El software *Design-Expert 12.0* (stat-Ease, Inc., USA) fue utilizado para componer y evaluar un modelo empírico para describir la variable de respuesta (remoción de colorante Rojo-G) en función de las concentraciones del H_2O_2, $FeSO_4$ y colorante Rojo-G. El proceso de optimización fue llevado a cabo utilizando la función de optimización numérica del software, basado en la función de deseabilidad. La maximización de la remoción del colorante Rojo-G (%) fue considerada como el objetivo del proceso de optimización.

2.3.4. Remoción del colorante Rojo-G bajo luz UV

El efecto de la incidencia de la luz UV sobre la degradación colorante Rojo-G fue evaluada con el objetivo de mejorar la degradación del colorante Rojo-G en el proceso Fenton asistido por CH. Un sistema AQUA fue utilizado como generador de luz UV (0,70 A máx. operando S410RL-HO 45 W, lámpara de 100 V), acoplado a un sistema de CH como se muestra en la

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE
TESIS UCSM

UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DE SANTA MARÍA

Figura 6. El experimento fue realizado durante 15 min a una presión de entrada de 4,5 bar; 25 °C de temperatura y con las condiciones optimizadas; las muestras fueron obtenidas periódicamente para el respectivo análisis del colorante.

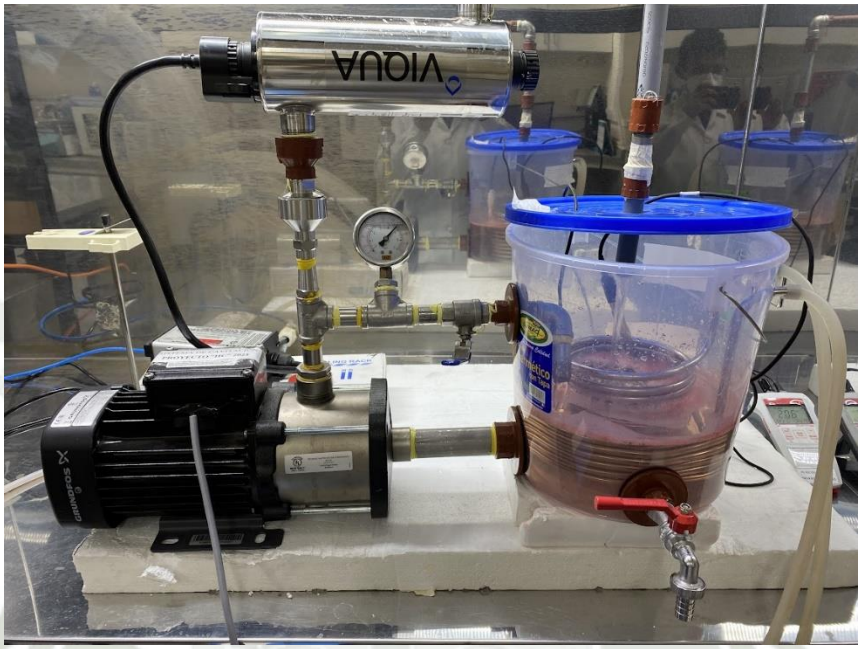


***Figura 6**. Sistema AQUA (luz UV) acoplado al sistema CH optimizado tratando el colorante Rojo-G. Fuente: autoría propia.*

Finalmente, el efecto de la concentración del colorante fue evaluado a 20, 35 y 50 ppm bajo el método Fenton + UV asistido por CH. Los resultados obtenidos se ajustaron a la cinética de primer orden con el objetivo de evaluar la velocidad de degradación a 25 °C. Además del análisis espectrofotométrico del colorante, la cromatografía líquida de alta performance (HPLC) fue utilizada con el objetivo de monitorear los compuestos degradados producidos en el proceso. Fue empleada una columna RP18 (124x4 mm, 5 µm) a la longitud de onda de 494 nm y temperatura del horno de 30 °C. La fase móvil fue metanol: agua (ácido fosfórico 0,1 M/ hexasulfonato de sodio 0,05 M 30/70) a 1,5 mL/min, y fue inyectada 30 µL de muestra.

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

Segunda Etapa

2.3.5. Efluente textil

El efluente textil (ET) se recolectó de una empresa textil local en Arequipa, Perú. Las muestras obtenidas se almacenaron en refrigeración hasta su uso. La longitud de onda de máxima absorbancia se midió utilizando un espectrofotómetro OMEGA. Además, los análisis de Demanda Química de Oxígeno (DQO), Nitrógeno total (TN), Fósforo total (TP) y Detergentes (SAAM) se llevaron a cabo según la metodología estándar APHA [54]. La turbidez se determinó con el turbidímetro HACH TL-2300. La conductividad, los sólidos disueltos totales (TDS) y la salinidad se determinaron utilizando el multiparámetro HANNA HI9829.[5]

2.3.6. Obtención del bio-adsorbente de las semillas de naranja

Las semillas de naranja (SN) se obtuvieron de una tienda de jugos en la ciudad de Arequipa. Las semillas se lavaron con agua destilada, se secaron y molieron en un molino manual. El polvo obtenido se sometió a extracción de grasa en un Soxhlet utilizando n-hexano como solvente [55]. El contenido de proteína en el bio-adsorbente se determinó por métodos Kjeldahl (A.O.A.C, 1984), y el contenido de grasa, cenizas y fibra cruda se determinó por método gravimétrico de acuerdo con la Norma Técnica Peruana (NTP, 2001). El polvo de SN se trituro utilizando un mortero, y luego se tamizó a través de una malla estándar de 425 µm (ASTM E-11) para su posterior uso en los ensayos de bio-adsorción debido a pruebas preliminares que demostraron un mejor rendimiento en la remoción cuando el tamaño de partícula es menor.[5]

2.3.7. Evaluación de las variables más influyentes mediante cribado

La influencia de las variables en la remoción del colorante por adsorción se evaluó mediante un diseño factorial fraccionado $2^{(5-1)}$ con 16 experimentos, el cual se estableció utilizando el software *Design-Expert 12.0* (stat-Ease, Inc., EE. UU.). El rango para las variables fue: pH (2-6), dosis de bio-adsorbente (0,5-2,5 g/L), velocidad de agitación (80-160 rpm), temperatura (25-35 °C) y tiempo (60-120 min). Todos los experimentos fueron llevados a cabo utilizando

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

0,05 L de ET en un matraz Erlenmeyer, después del proceso la muestra obtenida se centrifugó y se midió la absorbancia a 532 nm. Las variables significativas (valor de $p < 0,05$) se establecieron al 95% de nivel de significancia. Finalmente, las variables identificadas se consideraron para un subsecuente proceso de optimización.[5]

2.3.8. Optimización de la remoción de colorante mediante la metodología de superficie de respuesta

La optimización de las variables en la adsorción de colorante se realizó a través del diseño Box-Behnken con 12 experimentos y 3 puntos centrales. El rango de variables consideradas en el proceso de optimización fue el mismo que en el paso del cribado y la adsorción de colorante (%) se consideró como respuesta. Todos los experimentos se realizaron utilizando 0,05 L de ET en un matraz Erlenmeyer, el proceso se llevó a cabo durante 30 min a 120 rpm. Las muestras se tomaron inmediatamente después de la adición de bio-adsorbente y después de 30 minutos del proceso para el respectivo análisis de absorbancia a 532 nm.

Se usó el software *Design-Expert 12.0* para componer y evaluar un modelo empírico para describir la variable de respuesta (% de remoción de colorante) en función del pH, la dosis de bio-adsorbente y la temperatura. La optimización del proceso se llevó a cabo utilizando la característica de optimización numérica del software, basada en la función deseada. El objetivo del proceso de optimización fue maximizar la adsorción del colorante (% de remoción), que se calculó utilizando la (Ecuación 1.

$$Remoción\ del\ colorante\ (\%) = \left(1 - \frac{ABS_{30\ min}}{ABS_0}\right) * 100$$

(*Ecuación 1*)

Donde: $ABS_{0\ min}$ y $ABS_{30\ min}$ corresponde a la absorbancia medida después de 0 y 30 min de reacción a 532 nm, respectivamente.

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE
TESIS UCSM

UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DE SANTA MARÍA

2.3.9. Adsorción de colorante bajo la condición optimizada utilizando 10 L de ET

La condición optimizada establecida en la sección anterior para 0,05 L se amplió a 10 L de volumen (Figura 7). El proceso se realizó en un reactor de vidrio enchaquetado y la temperatura se controló mediante la recirculación de agua a través de la chaqueta del reactor. Se recogieron muestras periódicamente durante 80 min, las cuales se centrifugaron con el fin de analizar la absorbancia a 532 nm. Por otra parte, se analizó la DQO, el TN, el TP y los detergentes (MBAS).[5]

Figura 7*. Tratamiento de ET con bio-adsorbente de SN en reactor de 10 L. Fuente: autoría propia.*

El modelo cinético de pseudo-segundo-orden fue considerado para la correlación [56] y una constante de velocidad se calculó utilizando la (Ecuación 2 que es finalmente expresada como (Ecuación 3 y (Ecuación 4 donde h es la velocidad inicial de sorción, q_e es la cantidad de

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

colorante adsorbido en el equilibrio (UA_{532nm}/g de bio-adsorbente), y k_2 es la constante de equilibrio de la velocidad del modelo de pseudo-segundo-orden (g/UA_{532nm}. min).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

(*Ecuación 2*)

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

(*Ecuación 3*)

Con

$$h = k_2 q_e^2$$

(*Ecuación 4*)

2.3.10. Remoción del bio-adsorbente por membranas

El ET conteniendo el bio-adsorbente inicialmente se filtró a través de un algodón de tela para eliminar las partículas más grandes. Luego, las partículas residuales del bio-adsorbente se removieron mediante microfiltración utilizando una membrana tubular (140 mm de altura x 36 mm de diámetro) de cerámica (Al_2O_3) adquirida de Inopor® (Scheßlitz, Alemania). Membranas de 200 nm, 600 nm y 3 µm fueron evaluadas en función de la turbidez del agua recuperada. El proceso de microfiltración se realizó utilizando una bomba peristáltica durante 30 min en cada caso, durante el proceso cada 1 min se midió el volumen de permeado para el respectivo cálculo del flujo de permeado (mL/(min.cm^2)). Luego de la selección de la membrana con mejor desempeño, se evaluó el efecto del pH sobre el flujo de permeado. Se llevaron a cabo experimentos a pH 3, 7 y 11 ya que el pH de la solución de alimentación puede influir en el flujo a través de la membrana. Antes de cada prueba, la membrana se lavó con agua destilada, luego con una solución alcalina (NaOH) y finalmente con agua destilada de nuevo. Las pruebas se realizaron durante 40 min con retrolavado empleando agua destilada después de 20 minutos.[5]

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

Tercera Etapa

2.3.11. Evaluación del cultivo de microalgas en la solución con Rojo-G posterior al proceso Fenton más UV asistido por CH y en el ET tratado con bio-adsorbente de SN

Se evaluó el crecimiento de la microalga *Chlorella vulgaris* en una solución al 100 y 50 % de Rojo-G luego del proceso de Fenton + UV asistido por CH. Se utilizó un reactor de 1 L conectado a una bomba de burbujeo para proporcionar aire al medio y generar turbulencia. Asimismo, estuvo expuesto a luz para intensificar el proceso de fotosíntesis. Simultáneamente, se llevó a cabo el cultivo de las microalgas en un medio con 20 ppm de Rojo-G con fines comparativos. Igualmente, se evaluó el crecimiento de la misma especie de microalgas en una solución con el 100 % del ET tratado con bio-adsorbente de SN, sin previa filtración con membranas. El volumen y condiciones de trabajo fueron las mismas explicadas previamente. En este caso, el ET tratado con bio-adsorbente se ajustó a un pH de 7 (pH óptimo recomendado para el cultivo de microalgas). Al mismo tiempo, se llevó a cabo el cultivo de *C. vulgaris* en un medio control (BBM) en las mismas condiciones que el medio tratado (100% de ET). Luego, se evaluó el crecimiento de las microalgas mediante conteo celular utilizando una cámara de Neubauer en el microscopio cada cierta hora durante más de tres días. Al mismo tiempo se tomaba el valor de pH del medio, sin modificarlo con la adición de ácido/base con el objetivo de evaluar su influencia en el crecimiento de la biomasa.

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

2.4. Diagrama de flujo de actividades

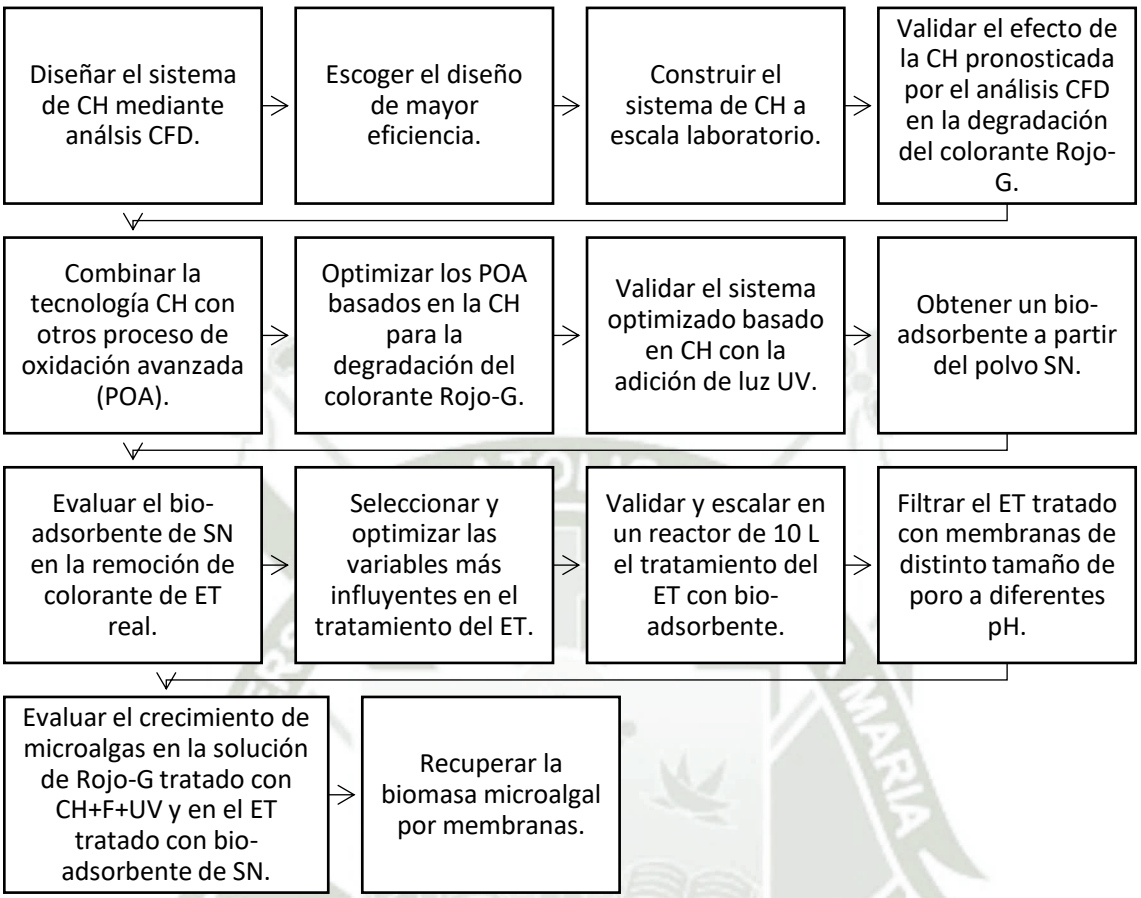


Figura 8. *Diagrama de flujo de bloques de actividades. Fuente: autoría propia.*

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Primera Etapa

3.1. Simulación computacional por CFD de la configuración y dimensiones del dispositivo de cavitación hidrodinámica

En la Figura 9 se observa los resultados obtenidos en el proceso de simulación con ANSYS FLUENT. Como puede ser observado en la Figura 9A, la presión del fluido tiene una caída brusca a partir de 450000 Pa hasta presiones menores a 15610 Pa en algunas secciones del dispositivo, esto conlleva a un aumento de la velocidad del fluido (Figura 9B) y el establecimiento de zonas de baja presión que favorecen la formación de la fracción vapor de agua (cavitación), la misma que puede ser observada en la Figura 9C.

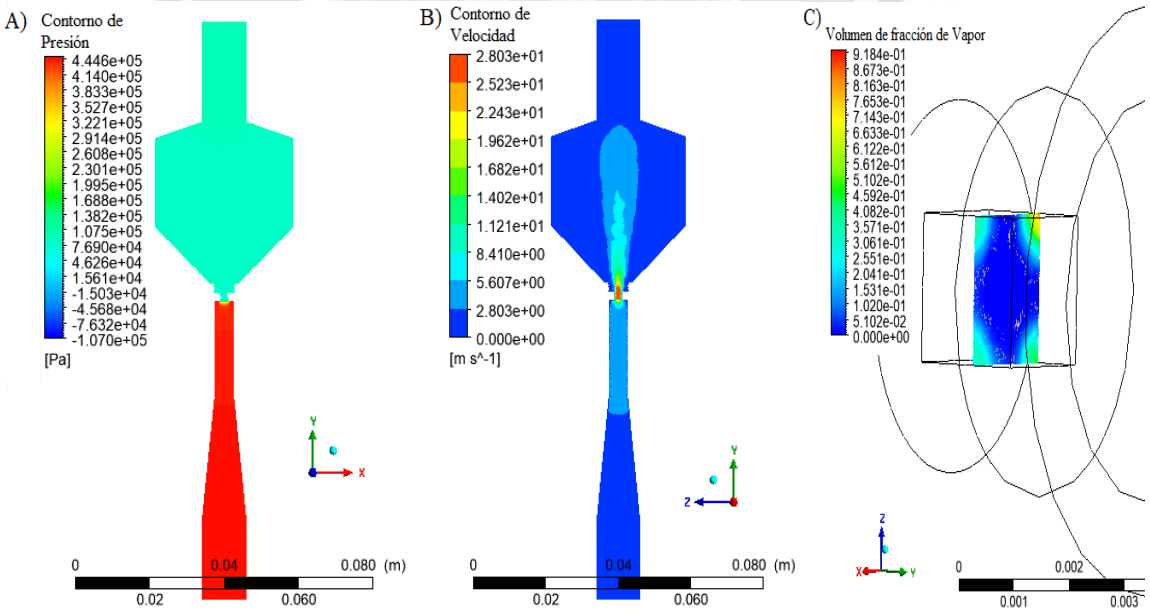


Figura 9. *A) Presión y B) Velocidad del fluido en diferentes zonas del dispositivo de cavitación. C) Volumen de fracción de vapor de agua generado en la placa de orificio. Adaptado de Flores et al* [57].

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE
TESIS UCSM

UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DE SANTA MARÍA

3.2. Efecto del pH y la temperatura en la degradación del colorante Rojo-G en el proceso de CH

El efecto del pH en la remoción del colorante Rojo-G fue evaluada y los resultados están mostrados en la Figura 10. Como se observa en la Figura 10A, el porcentaje de degradación del colorante a pH 4 y 6 son similares, sin embargo, a pH 2, es 84% mayor; además, después de 30 min, 22% de la degradación fue alcanzada respecto a la concentración inicial. Por lo tanto, la cavitación hidrodinámica en condiciones ácidas favorece la generación de radicales •OH ofreciendo además un mayor potencial de oxidación y la menor tasa de recombinación de radicales •OH, con una degradación significativa del colorante Rojo-G, la cual puede estar asociada a la oxidación del colorante por el radical hidroxilo y las ondas de choque generadas durante el colapso violento de las microburbujas [58,59]. El dispositivo de cavitación desarrollado alcanzó un número de cavitación adimensional (C_V) de 0,11; valores entre 0,05 y 0,15 son considerados como óptimos para varias aplicaciones [44]. Además, la condición ácida estimula un estado molecular del colorante incrementando la hidrofobicidad, de este modo, tienden a permanecer en la interfaz líquido-gas donde los radicales hidroxilos están presentes en concentraciones mucho más alta y así, facilitar el ataque directo y sacar los cambios necesarios [60]. El efecto de la condición ácida en la degradación de colorantes bajo el proceso-CH fue previamente reportada, en efecto, para otros colorantes, p.ej., colorante azul de metileno (MB) a pH 2 bajo CH combinada con $Na_2S_2O_8$ u O_3 [61].

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE
TESIS UCSM

UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DE SANTA MARÍA

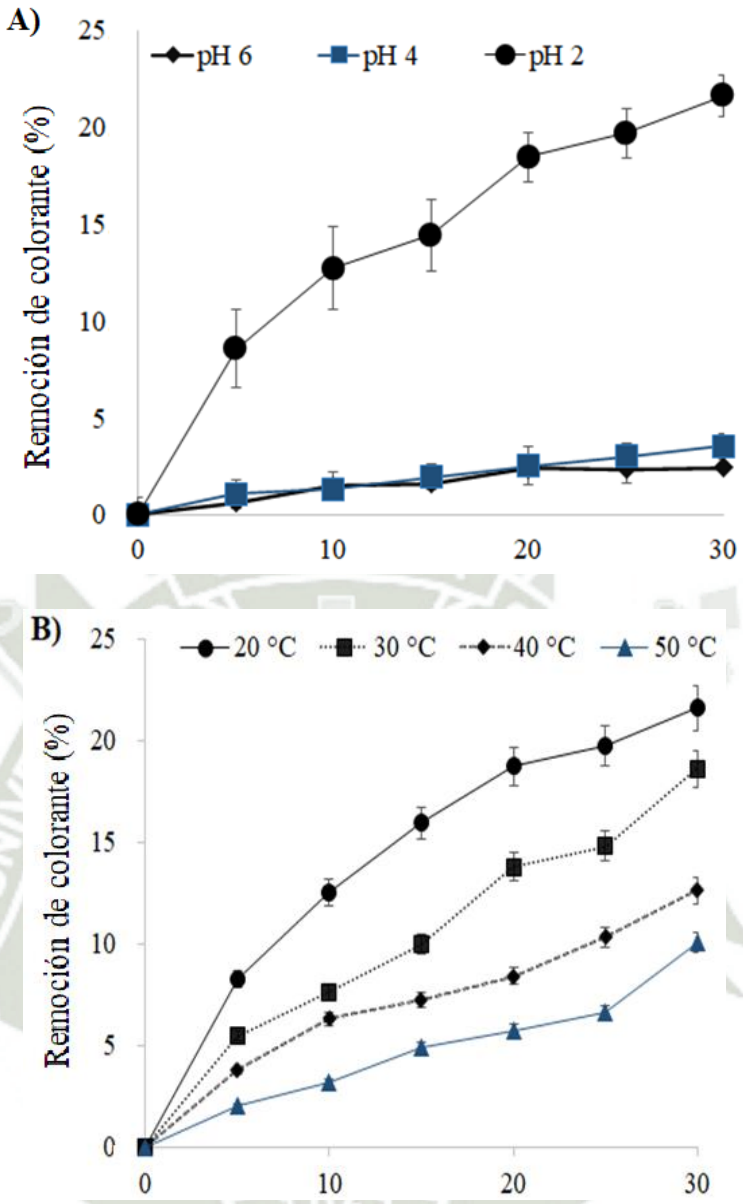


Figura 10. *Influencia del pH (A) y la temperatura (B) en la remoción del colorante Rojo-G en el sistema-CH. Adaptado de Flores Alarcón et al* [19].

El efecto de la temperatura también fue evaluado en el sistema de CH a pH 2. Como se muestra en la Figura 10B, el porcentaje de degradación del colorante se incrementó a bajas temperaturas. Para el colorante Rojo-G, un aumento en la temperatura afecta las propiedades de la solución como el incremento de la presión de vapor, resultando en más burbujas de cavitación las cuales aceleran degradación del colorante; sin embargo, un mayor aumento en la temperatura reduce la pérdida de presión causada por la fricción de la pared debido a que las

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

temperaturas altas reducen la viscosidad de la solución, lo que significa una menor intensidad en el colapso de las cavidades causando una disminución en el porcentaje de degradación [62]. Por lo tanto, la actividad es probablemente mayor cuando el colorante es más insoluble. Por esa razón, en el caso de los colorantes aniónicos, la actividad es más alta a pH 2 donde el compuesto está en forma zwitteriónica. De este modo, incrementando la temperatura, la solubilidad del Rojo-G aumenta, disminuyendo así la degradación. Finalmente, las bajas temperaturas (alrededor de 20 °C) fueron también reportadas como eficientes en la degradación del Naranja de metilo (MO) [63] y Azul de cresil brillante [64]. Por consiguiente, con el objetivo de desarrollar un proceso cercano a las condiciones ambientales, 25 °C fue la temperatura seleccionada para las subsecuentes etapas.

3.3. Tratamiento y optimización de la Cavitación Hidrodinámica

La influencia de las variables importantes en la degradación del colorante Rojo-G usando el proceso Fenton asistido por cavitación hidrodinámica fue evaluada y los resultados están presentados en Tabla *2*. Como se esperaba, la remoción de colorante más alta fue observada a una alta concentración de Fe (II) y H_2O_2 con una baja concentración de colorante, en esa condición el 47% de colorante fue removido (corrida 4). El reactivo Fenton es ampliamente usado para la degradación de varios compuestos como los colorantes, compuestos farmacéuticos y aguas residuales, debido a su efectiva generación de radicales hidroxilos (•OH) los cuales son disociados de moléculas de H_2O_2 mediante la reacción con iones ferrosos (Fe^{2+}) [65]. Además, en la CH los radicales •OH y •H son generados a partir del agua; asimismo, pueden reaccionar con el oxígeno disuelto en el agua para producir $\bullet O_2^-$, que también puede contribuir en la degradación del Rojo-G. La menor degradación de colorante alcanzada podría estar asociada a la baja concentración de los reactivos Fenton usados, ya que concentraciones más

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

altas fueron empleadas en otros estudios, p.ej., para aguas residuales industriales reales (pH del efluente: 2; H_2O_2: 4,8 g/L; H_2O_2/Fe^{2+}: 3) [66].

***Tabla 2**. Remoción del colorante Rojo-G en el proceso Fenton asistido por cavitación hidrodinámica después de 30 min de tratamiento. Adaptado de Flores Alarcón et al [19].*

Corrida	Concentración (ppm)			Remoción (%)
	Peróxido de hidrógeno	Sulfato de hierro (II)	Colorante Rojo-G	
1	240	7,5	35	43
2	170	2,5	20	25
3	170	5,0	35	30
4	170	7,5	20	47
5	100	5,0	20	28
6	170	2,5	50	41
7	100	5,0	50	34
8	240	5,0	20	43
9	170	7,5	50	31
10	170	5,0	35	32
11	240	5,0	50	41
12	240	2,5	35	32
13	100	7,5	35	32
14	100	2,5	35	28
15	170	5,0	35	30

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

Un modelo empírico cuadrático (Ecuación 5) fue compuesto y una prueba ANOVA fue realizado, con los resultados presentados en la Tabla 3. Como se muestra en la tabla, el modelo (Ecuación 5) tiene un valor R-cuadrado bastante alto de 0,96 y fue significativo al 95% de nivel de confianza. Fue también confirmado mediante el valor de *p* del modelo (< 0,05), valor de *F* (24,03) y la prueba de falta de Ajuste no significativo (valor de $p > 0,05$) a un nivel de confianza del 95 %. Las variables con mayor influencia para la remoción del colorante Rojo-G en el proceso Fenton asistido por cavitación hidrodinámica corresponden al H_2O_2 y $FeSO_4$.

La ecuación modela el comportamiento de los factores del diseño experimental prediciendo el porcentaje de remoción del Rojo-G para los niveles dados. Como se observa, las concentraciones de H_2O_2 y $FeSO_4$ son las variables independientes que tienen mayor impacto al comparar sus coeficientes.

$$Y\,(\%) = 32{,}4 + 4{,}8X_1 + 3{,}3X_2 + 0{,}4X_3 + 1{,}8X_1X_2 - 2{,}3X_1X_3 - 8{,}2X_2X_3 + 3{,}8X_3^2$$

(Ecuación 5)

Donde: Y es la variable de respuesta "Remoción del colorante Rojo-G". Por otra parte, X_1, X_2 y X_3 corresponde a los valores actuales de concentración de H_2O_2, $FeSO_4$ y colorante Rojo-G, respectivamente.

***Tabla 3**. ANOVA para el modelo cuadrático compuesto para la remoción del colorante Rojo-G usando proceso Fenton asistido por CH. Adaptado de Flores Alarcón et al [19].*

Fuente	**Suma de cuadrados**	**gl**	**Cuadrados medios**	**Valor de *F***	**Valor de *p***
Modelo	629,49	7	89,93	24,03	0,0002*
A- H_2O_2	183,27	1	183,27	48,98	0,0002*
B- $FeSO_4$	87,52	1	87,52	23,39	0,0019*

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

C- Red-G	1,34	1	1,34	0,3572	0,5689
AB	12,96	1	12,96	3,46	0,105
AC	21,86	1	21,86	5,84	0,0463*
BC	267,65	1	267,65	71,53	< 0,0001*
C^2	54,9	1	54,9	14,67	0,0065*
Residual	26,19	7	3,74		
Falta de ajuste	24,87	5	4,97	7,49	0,1219
Error puro	1,33	2	0,6637		
Total	655,68	14			

* Significativo al 95% de nivel de confianza

La interacción de dos variables se muestra en los gráficos de contorno (Figura 11A, B y C). Como se observa en la Figura 11A, la remoción del colorante es más del 40 % como a medida que aumentan las concentraciones de H_2O_2 y $FeSO_4$, conduciendo a potenciar la remoción del colorante cuando la concentración del colorante es reducida, y la concentración de H_2O_2 es alta (Figura 11B). El mismo fenómeno es observado en la Figura 11C donde la concentración de H_2O_2 aumenta mientras que la concentración del colorante es baja, lo que mejora la tasa de eliminación del colorante a más del 45 % en 30 min.

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE
TESIS UCSM

UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DE SANTA MARÍA

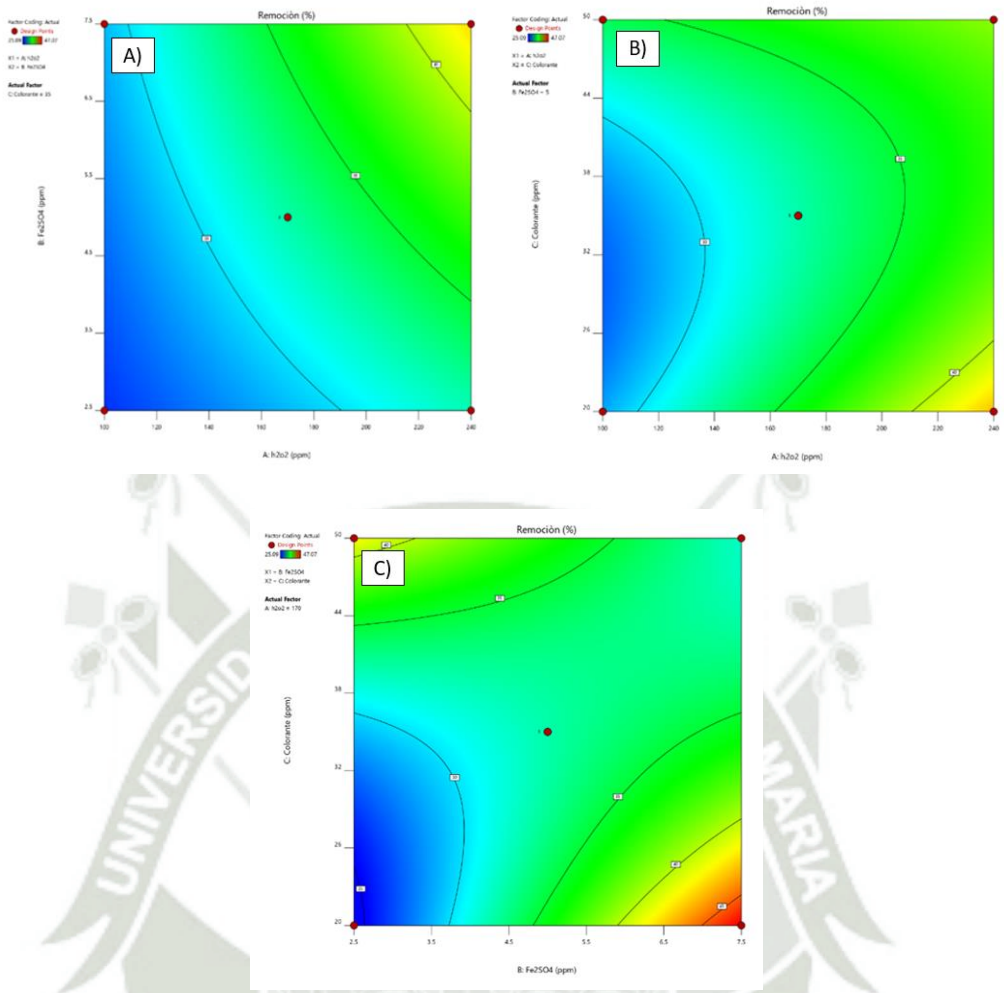


Figura 11. *Gráficas de contorno para la remoción del colorante Rojo-G en el proceso Fenton asistido por cavitación hidrodinámica. A) Interacción de variables A y B. B) Interacción de variables A y C. C) Interacción de variables: B y C. En cada caso, la tercera variable se mantuvo en su valor de punto central. Adaptado de Flores Alarcón et al* [19].

Las variables fueron optimizadas con el objetivo de maximizar la remoción del colorante Rojo-G. También se realizó un experimento de validación en condiciones optimizadas, las cuales fueron: concentración de H_2O_2 (227,2 ppm), $FeSO_4$ (6,9 ppm) y colorante (20,1 ppm). En este caso, 50,73 ± 4,36 % de remoción del colorante (promedio ± intervalo de nivel de confianza de 95%) fue predicho por el modelo cuadrático, el cual fue confirmado experimentalmente, con un valor de 51,21 ± 4,85 % (promedio ± desviación estándar). En la condición optimizada, se llevó a cabo un experimento adicional con el objetivo de evaluar el tiempo de degradación completa del colorante Red-G, logrando 77, 93 y 99 % en 60, 90 y 115 min, respectivamente.

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

La eliminación fue superior al 30 % de la decoloración reportada en el proceso-CH a 5 bar en 120 min o superior al 90 % logrado en CH + H_2O_2 (244 ppm) [67]. También se reportó un resultado similar para el colorante violeta ácido 7, logrando más del 90 % del colorante en 120 min bajo el proceso Fenton optimizado asistido por HC (pH de 3, presión de entrada de 4 bar, concentración inicial de colorante de 20 ppm, carga de 10 ppm de Fe^{2+} y 50 ppm de carga de H_2O_2) [68].

3.4. Efecto de la luz UV bajo el proceso Foto-Fenton asistido por CH

Se evaluó el efecto de la incidencia de la luz UV en la degradación del colorante Rojo-G bajo el proceso Foto-Fenton optimizado asistido por CH y los resultados se muestran en la Figura 12. Como se observa, la incorporación de luz UV en el proceso mejora en gran medida la remoción del colorante en corto tiempo, consiguiendo un 58, 81 y 86 % más que el proceso de CH + Fenton, CH + UV y CH sola, respectivamente.

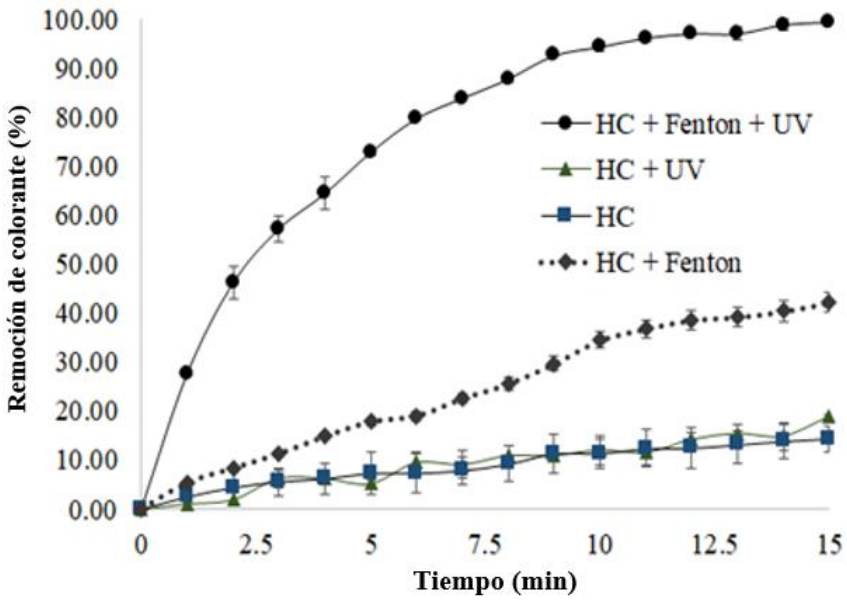


Figura 12. *Comparación del porcentaje de remoción del colorante Red-G por distintos procesos de oxidación avanzada asistidos por cavitación hidrodinámica. Adaptado de Flores Alarcón et al [19].*

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

La degradación intensificada del colorante en este estudio (Figura 13) se puede atribuir al aumento en la generación de radicales •OH a través de la fotólisis del H_2O_2 y la reducción de iones Fe^{3+} bajo la luz ultravioleta [69].

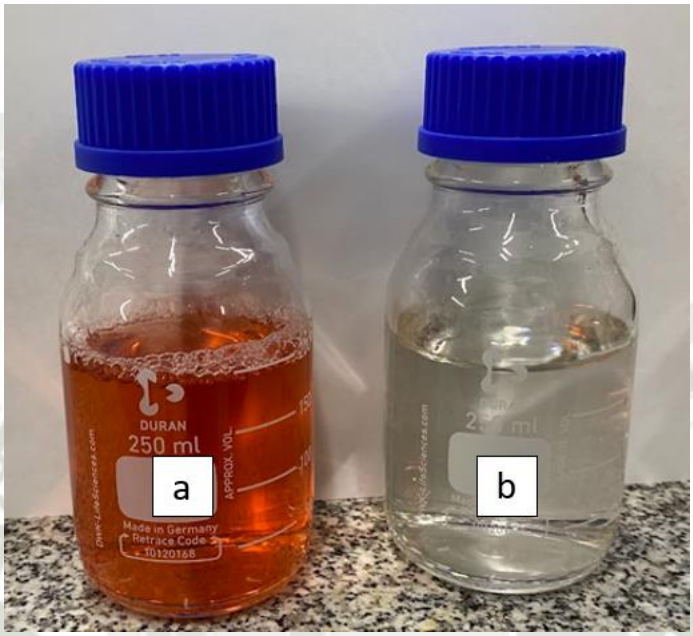


***Figura 13**. Resultado visual del colorante Rojo-G (a) y su degradación (b) por POA optimizados basados en CH acoplado a UV. Fuente: autoría propia.*

Además, la cantidad requerida de H_2O_2 en el foto-Fenton es la mitad que en el Fenton solo, una vez que la irradiación lumínica produce la reducción de Fe (III) a Fe (II), en el Fenton normal, este proceso se lleva a cabo usando un mol de H_2O_2. El resultado obtenido está en concordancia con lo reportado previamente para la remoción de colorantes mixtos (Azul de metileno, Naranja de metilo y Rodamina-B), logrando 98 % de decoloración en 20 min usando CH + foto-Fenton (relación 1:30 M de $FeSO_4$: H_2O_2) [3]. Adicionalmente, el efecto sinérgico de la CH con el proceso fotolítico se informó previamente para el colorante mixto [3] y el diclofenaco sódico [70]. Finalmente, el proceso desarrollado tiene el potencial para su aplicación a gran escala para el tratamiento de colorantes y aguas residuales textiles una vez que otros autores hayan evaluado la tecnología de cavitación a escala piloto, por ejemplo, para la decoloración de tintas

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

industriales y aguas residuales de tintas de impresión [71], bisfenoles y otros contaminantes de inquietud emergente [72]. Además, *Cavimax* (https://www.cavimax.co.uk/), *E-PIC S.R.L* (https://www.epic-srl.com/), *Arisdyne system*® (https://www.arisdyne.com/) y otras empresas alrededor del mundo están desarrollando sistemas de cavitación para diversas aplicaciones a escala piloto e industrial, quizás una de las características más relevantes es la eficiencia energética, la simplicidad de construcción y el bajo costo.

3.5. Efecto de la concentración de colorante Rojo-G sobre la cinética de la reacción

Se evaluó el efecto de la concentración de colorante Rojo-G bajo el proceso foto-Fenton asistido por CH sobre la degradación del colorante y los resultados se presentan en la Figura 14A. Se ha observado que el grado de degradación del colorante Rojo-G es inversamente proporcional a la concentración inicial; así que, al aumentar la concentración de 20 a 35 y 50 ppm se disminuyó alrededor de 10 y 20 %, respectivamente. A una alta concentración del colorante, el consumo de radicales •OH será mayor, por consiguiente, la degradación también será mayor, pero en términos de porcentaje puede ser baja debido a una mayor carga de la concentración. La misma tendencia fue reportada aumentando la concentración de compuestos, p.ej., rodamina-6G [73], rojo ácido 18 [74], imidacloprid [75] y metil-paratión [76].

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE
TESIS UCSM

UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DE SANTA MARÍA

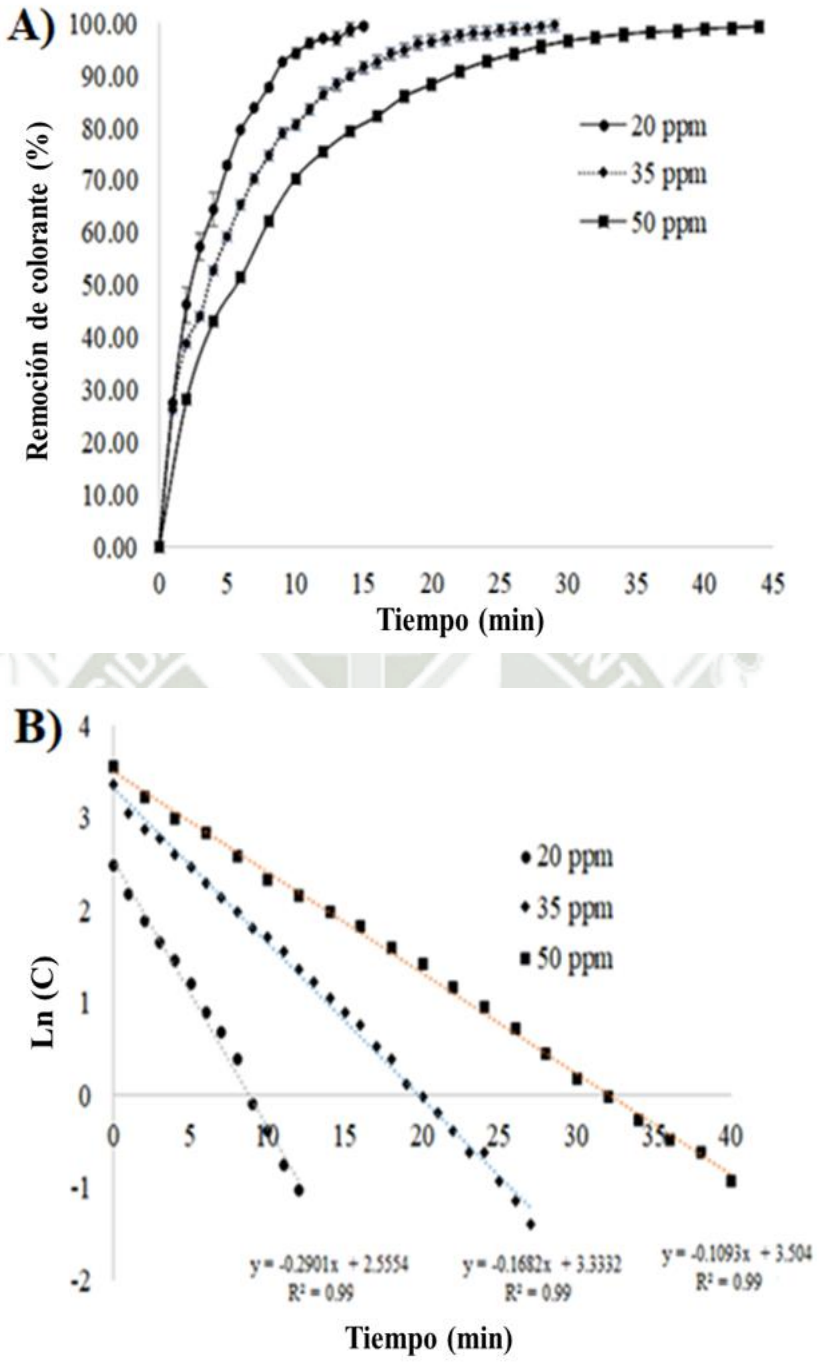


Figura 14. *A) Comparación del porcentaje de remoción del colorante Rojo-G y B) Cinética de la degradación del colorante Rojo-G considerando tres concentraciones del colorante diferentes. Adaptado de Flores Alarcón et al* [19].

Se consideró la cinética de primer orden para la correlación y se calculó una constante de velocidad para cada concentración inicial de colorante Rojo-G, la (Ecuación 6 se utiliza para esta cinética. El gráfico trazado confirmó que la degradación del colorante Rojo-G en el

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

proceso de CH es una cinética de primer orden (Figura 14B). Al aumentar la concentración inicial de 20 a 35 y 50 ppm, la constante de velocidad se redujo de $2{,}9 \times 10^{-1}$ a $1{,}6 \times 10^{-1}$ y $1{,}1 \times 10^{-1}$ min^{-1}, respectivamente.

$$\frac{dC}{dt} = -k^{*}C$$

(*Ecuación 6*)

Las muestras tomadas del ensayo de remoción del colorante Rojo-G en el sistema de CH optimizado más exposición a luz UV se observa en la Figura 15.

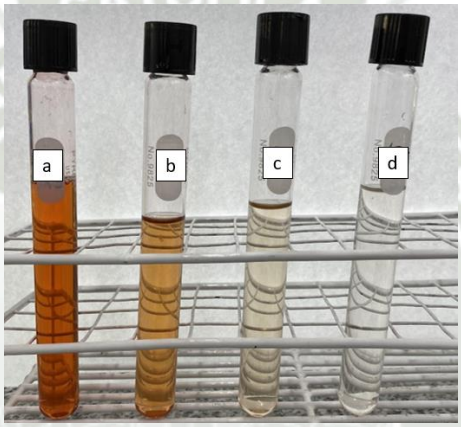


Figura 15. *Degradación de Rojo G después de los 0 min (a), 5 min (b), 10 min (c) y 15 min (d) de tratamiento en sistema de CH + Fenton + UV. Fuente: autoría propia.*

3.6. Evaluación y efecto de la degradación del colorante Rojo-G en otros compuestos mediante HPLC y ensayo de toxicidad

Finalmente, el análisis de HPLC se realizó con el objetivo de evaluar la degradación del colorante Rojo-G en otros compuestos pequeños (Figura 16). Se detectó una reducción en la altura del pico; además, el perfil de elución del HPLC del colorante Rojo-G puro mostró un tiempo de retención a los 28 min. Como se observa en la figura, el pico se observa solo en muestra obtenida a los 5 min del proceso; a los 10 y 15 min no se observa ese pico, lo que podría ser debido a la baja concentración. La oxidación produce compuestos hidrofílicos más cortos que son atribuidos a los picos a tiempos más cortos. Finalmente, para averiguar la identidad exacta de los compuestos degradados es necesario llevar a cabo un análisis GC-MS.

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

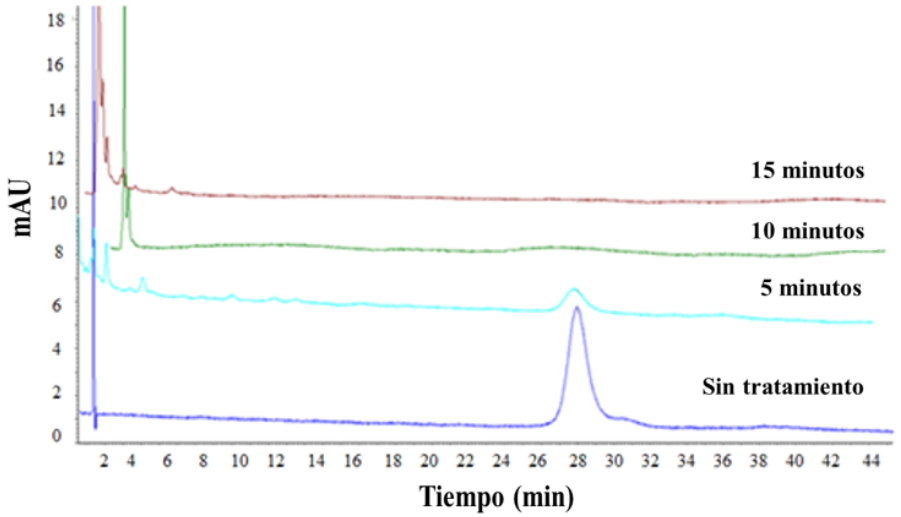


Figura 16. *Análisis HPLC del colorante Rojo-G a diferentes momentos del proceso foto-Fenton asistido por CH. Adaptado de Flores Alarcón et al [19].*

Además, con la intención de comprobar el efecto de los posibles subproductos de oxidación formados debido a la degradación del colorante Rojo-G por el proceso Fenton + UV asistido por CH, se procedió a realizar un ensayo de toxicidad utilizando como organismo a la especie *Daphnia magna* [77] adaptadas a condiciones de laboratorio [78]. La prueba se llevó a cabo en 25 mL de una solución de 20 ppm de Rojo-G antes (Figura 17A) y después (Figura 17B) de pasar por los POA optimizados. Las diluciones al 100, 80, 60, 40, y 20 % se trabajaron por duplicado en placas Petri conteniendo 10 neonatos de los zooplánctones.

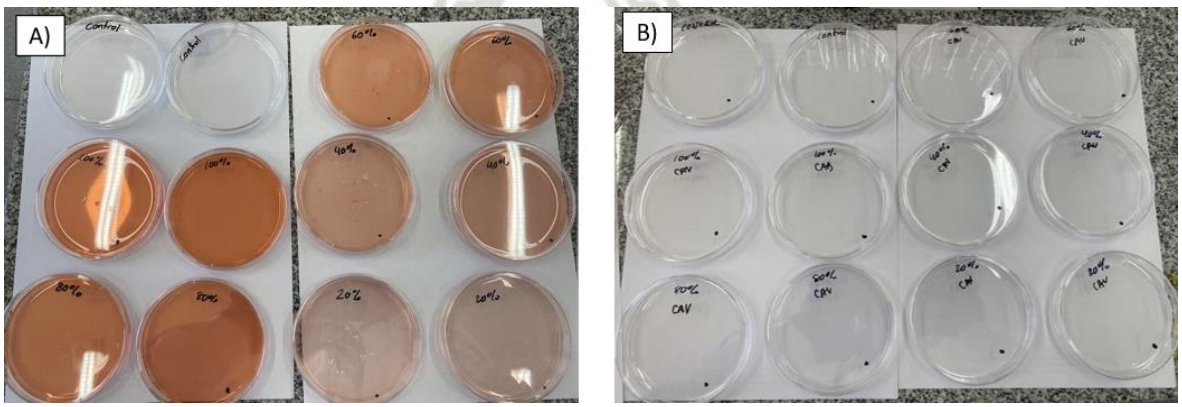


Figura 17*. Prueba de toxicidad del colorante Rojo-G antes (A) y después (B) de su remoción por proceso Fenton + UV basado en CH, empleando Daphnia magna. Fuente: autoría propia.*

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

La inmovilidad de las *Daphnias* se determinó después de 24 h. Como se especulaba, tanto en las soluciones del colorante Rojo-G sin tratar y tratado, las *Daphnias* no presentaron movilidad a causa de las condiciones proporcionadas por el mismo colorante y sus subproductos debido a los procesos de oxidación que son tóxicos [78,79]. Por lo tanto, el tratamiento con Fenton + UV asistido por CH debilita la idea de su posterior utilización como medio para algún proceso biológico como el cultivo de microalgas. Es así como se propuso otro tratamiento alternativo para la remoción de colorantes de efluentes textiles reales desarrollado en la segunda etapa del presente trabajo.

Segunda Etapa

3.7. Composición de las semillas de naranja y del efluente textil

La SN en la naturaleza contiene alrededor del 46% de grasa, el 41% de carbohidratos, el 9,4% de proteína y el 2,2% de ceniza. Luego de la extracción de la grasa (Figura 18), el polvo obtenido estuvo compuesto principalmente por carbohidratos (72,9%), proteína (17,5%), cenizas (4,0%), grasa (1,9%) y humedad (3,7%). El resultado obtenido es comparable a la composición de harina de semilla de naranja descascarada (peso seco) reportada por Akpata y colaboradores [33]. La remoción de grasa también remueve las sustancias biológicamente activas como varios ácidos grasos o aminoácidos, así, las propiedades adsorbentes de la semilla de naranja podrían mejorar [28]. Adicionalmente, el bio-adsorbente tiene un bajo contenido en cenizas, el cual, unido al alto valor de CHO, mejora el rendimiento de la superficie y su estructura [80]. Por lo tanto, estas propiedades convierten a las semillas de naranja en una opción interesante para la adsorción de colorantes a partir de aguas residuales textiles una vez que la semilla de naranja se ha utilizado por completo sin descascararla.

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

***Figura 18**. Semilla de naranja (SN) luego de la extracción Soxhlet con n-Hexano. Fuente: autoría propia.*

Por otro lado, la composición de las aguas residuales textiles varía mucho según la industria y el tipo de fibra o lana que procesa, el tejido producido, los productos químicos aplicados, la temporada y las tendencias en moda [81]. En este caso, principalmente la fibra de alpaca se procesa donde el ET se obtuvo, pero también se procesa algodón. El ET (Tabla 4) muestra una tonalidad púrpura con una longitud de absorbancia máxima a 530-532 nm. El valor de DQO estuvo alrededor de 159 mg O_2/L, el cual está en concordancia con el estudio de Kehinde et al. [82] previamente reportado. El contenido de detergentes expresado en sustancias activas de azul de metileno (MBAS) fue bien bajo.

***Tabla 4**. Principales parámetros del ET y la comparación con otros valores reportados. Adaptado de Flores Alarcón et al. [5].*

Parámetros	En este estudio	Kehinde et al. [82]	Avlonitis et al. [83]
pH	8,84	6,95 – 11,8	-
DQO (mg O_2/L)	159	150 – 30,000	100
Fósforo total (mg P/L)	2,35	-	-
Nitrógeno total (mg N/L)	653,71	-	-
Detergentes (mg MBAS/L)	<0,061	-	-

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

Salinidad (PSU)	2,19	-	-
Sólidos totales disueltos (mg/L)	2048	2900 – 3100	-
Turbidez (NTU)	7,47 – 15,4	-	-
Conductividad (µS/cm)	4096	-	1000

3.8. Identificación de variables usando el diseño experimental fraccionado

Los bio-adsorbentes son muy útiles para la remoción de contaminantes orgánicos como los colorantes debido a la presencia de enlaces en la superficie que tienen menor o mayor afinidad para adherir los colorantes dependiendo de otros factores como la temperatura, el pH, la dosis de bio-adsorbente, etc. En este sentido, se identificaron las variables más influyentes en la adsorción de colorantes textiles utilizando SN en polvo como bio-adsorbente mediante el diseño factorial fraccionado $2^{(5-1)}$ y los resultados se muestran en la Tabla 5. Como es observado, en la corrida 9 (pH = 2) se logró más del 97% de adsorción de colorante en comparación con el proceso a pH 6 (corridas 5 y 6). Para una mejor observación de los resultados, el efluente tratado a estas condiciones (corridas 5, 6 y 9) se observa en la Figura 19.

***Tabla 5**. Matriz de diseño para diseño factorial fraccionado $2^{(5-1)}$ y el % medido de la adsorción de colorante del ET. Adaptado de Flores Alarcón et al.*[5]

Corrida	Variables					Adsorción de colorante (%)
	pH	Bio-adsorbente (g/L)	Velocidad de agitación (rpm)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	
1	6	0,5	160	35	1	0,00
2	6	2,5	160	35	2	17,81

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

3	6	2,5	80	25	2	17,97
4	2	2,5	160	25	2	83,99
5	6	0,5	80	25	1	2,45
6	6	0,5	80	35	2	0,00
7	2	0,5	160	35	2	83,33
8	2	2,5	80	35	2	84,48
9	2	0,5	80	25	2	91,99
10	6	2,5	80	35	1	5,23
11	6	2,5	160	25	1	30,88
12	6	0,5	160	25	2	0,98
13	2	2,5	80	25	1	89,54
14	2	0,5	80	35	1	87,25
15	2	0,5	160	25	1	88,40
16	2	2,5	160	35	1	78,59

La mayor adsorción del colorante a bajo pH podría estar asociada con la carga superficial del absorbente por efecto del pH, en nuestro caso se mejoró la capacidad de atracción del bio-adsorbente. Además, el adsorbente basado en residuos agroindustriales a bajo pH mostró una superficie de carga positiva como se informó previamente para semillas de sandía [84]. Aunque se evaluó el bio-adsorbente para la remoción de colorantes [38,85], para las aguas residuales textiles reales se vuelve desconocido el mecanismo debido a que contienen una mezcla de colorantes. Sin embargo, se determinó un pK_a de 3,7 para el bio-adsorbente de SN utilizado en este estudio mediante el método de titulación potenciométrica [86], indicándonos que a pH ácidos la superficie del bio-adsorbente se encuentra en su mayoría protonada y permitiéndonos

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE
TESIS UCSM

UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DE SANTA MARÍA

comprender un poco más de este proceso de bio-adsorción. Asimismo, el efluente textil tiene dos pK_a, (pK_{a1} = 5,2 y pK_{a2} = 3,3) determinados por el mismo método.

Figura 19. *Resultado visual de las corridas del diseño factorial fraccionado* $2^{(5-1)}$ *después de la centrifugación. Fuente: autoría propia.*

De acuerdo con la prueba ANOVA (datos no mostrados), el pH fue la variable más significativa y afecta fuertemente la capacidad de absorción del bio-adsorbente, esta variable mostró un efecto negativo implicando que una reducción del pH en el proceso mejora la capacidad de adsorción del colorante. Con respecto a las demás variables evaluadas (carga de bio-adsorbente, velocidad de agitación, temperatura y tiempo), no se observó una influencia significativa en la bioadsorción del colorante; sin embargo, la dosis y la temperatura del bio-adsorbente mostraron un efecto más alto que el tiempo y la velocidad de agitación, pero no de manera significativa (Figura 20).

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

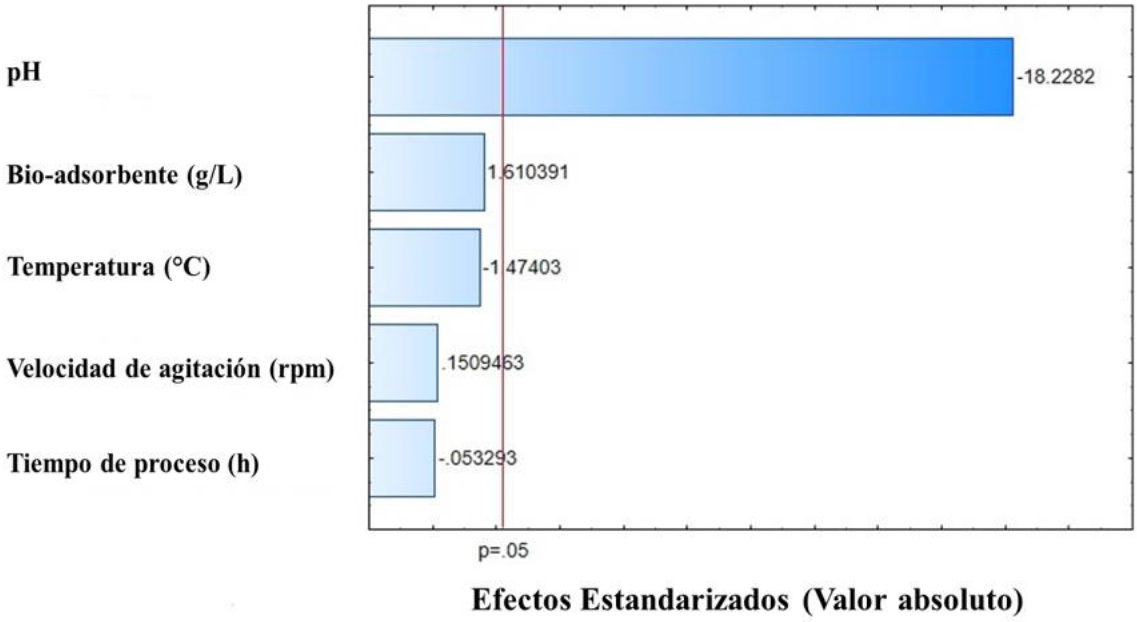


Figura 20. *Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para la remoción de colorante del ET (%). Adaptado de Flores Alarcón et al.*[5]

3.9. Optimización de la remoción de colorante utilizando la metodología de superficie de respuesta

Las variables pH, carga de bio-adsorbente y temperatura se optimizaron utilizando la metodología Box-Behnken y los resultados se observan en la Tabla 6. Como era de esperar, la mayor adsorción de colorante se observó a una alta concentración de bio-adsorbente y bajo pH, en esa condición se removió el 96 % del colorante (corrida 2) a 25 °C. Los adsorbentes a base de biomasa residual (bio-adsorbentes) se utilizan ampliamente para la remoción de diversos compuestos, como colorantes y otras partículas de las aguas residuales, debido a su alta eficacia, fácil disponibilidad y bajo costo.

El pH juega un rol fundamental en el tratamiento de adsorción de colorantes porque está comprobado que un medio líquido ácido permite que los colorantes se adhieran a los grupos funcionales de la superficie del bio-adsorbente, ya que se carga positivamente, permitiendo que las moléculas aniónicas del colorante interactúen con ella [87]. Por lo tanto, un aumento del pH

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

del ET (colorantes aniónicos), disminuye remoción del colorante [39]. Otro factor relevante es la dosis del bio-adsorbente, la cual es importante que esté en suficiente concentración, aunque, puede disminuir la remoción del colorante cuando está a concentraciones demasiado altas causando una rápida saturación de los sitios de sorción y agregación debido a las interacciones de grupos. Además, en este caso, la adsorción de colorante de ET disminuye cuando hay un aumento de la temperatura, como lo reportaron Asgher y colaboradores [85]. Sin embargo, el estudio de Akar y colaboradores [39], sugiere que una caída en la temperatura causa el mismo efecto en la remoción de colorante. Es así como la adsorción de colorante del ET en este estudio debería ser un proceso exotérmico.

Tabla 6. *Diseño Box-Behnken para la optimización de la adsorción de colorante textil por las semillas de naranja después de 30 min de tratamiento. Adaptado de Flores Alarcón et al.*[5]

Corrida	Variables			Adsorción de colorante (%)
	pH	Dosis de bio-adsorbente (g/L)	Temperatura (°C)	
1	4	0,2	30	10,78
2	3	1,0	25	96,22
3	3	0,2	35	46,11
4	2	1,0	30	81,20
5	3	0,6	30	89,21
6	4	1,0	30	57,07
7	3	0,6	30	87,23
8	3	0,2	25	79,80
9	4	0,6	35	43,21
10	4	0,6	25	79,99

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

11	2	0,2	30	68,80
12	3	0,6	30	88,31
13	2	0,6	35	90,19
14	3	1,0	35	90,11
15	2	0,6	25	95,05

Se compuso un modelo empírico cuadrático (Ecuación 7), y la Tabla 7 presenta los resultados de la prueba ANOVA. Como se muestra en la tabla, el modelo (Ecuación 7) tiene un valor R-cuadrado bastante alto de 0,98 y fue significativo al 95% de nivel de confianza. También fue confirmado por el valor de *p* del modelo (<0,0001), el valor de *F* (85,14) y la prueba de Falta de Ajuste no significativa (valor de $p > 0,05$) al nivel de confianza del 95%. Además, las tres variables independientes tienen una gran influencia en la adsorción del colorante.

***Tabla 7**. ANOVA para el modelo cuadrático compuesto para la adsorción de colorante de ET utilizando SN. Adaptado de Flores Alarcón et al.*[5]

Fuente	**Suma de cuadrados**	**gl**	**Cuadrados medios**	**Valor de *F***	**Valor de *p***
Modelo	8170,98	9	907,89	85,14	< 0,0001*
A- pH	2598,84	1	2598,84	243,73	< 0,0001*
B- Dosis	1773,40	1	1773,40	166,32	< 0,0001*
C- Temperatura	829,06	1	829,06	77,75	0,0003*
AB	287,13	1	287,13	26,93	0,0035*
AC	254,72	1	254,72	23,89	0,0045*
BC	190,16	1	190,16	17,83	0,0083*

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

A^2	1113,87	1	1113,87	104,46	0,0002*
B^2	995,36	1	995,36	93,35	0,0002*
C^2	143,25	1	143,25	13,43	0,0145*
Residual	53,31	5	10,66		
Falta de ajuste	51,35	3	17,12	17,42	0,0548
Error puro	1,97	2	0,9828		
Total	8224,29	14			

*Significativo al 95% de nivel de confianza.

La (Ecuación 7 modela el comportamiento de los factores de diseño experimental que predicen la adsorción de colorante del ET para los niveles dados. Como se observa, el pH es la variable más influyente, también, la dosis de bio-adsorbente y la temperatura tienen un alto y similar impacto al comparar sus coeficientes:

$$Y = 88{,}3 - 18X_1 + 14{,}9X_2 - 10{,}2X_3 + 8{,}5X_1X_2 - 7{,}9X_1X_3 + 6{,}9X_2X_3 - 17{,}4X_1^2 - 16{,}4X_2^2 + 6{,}2X_3^2$$

(*Ecuación 7*)

Donde: Y es la variable de respuesta "adsorción de colorante del ET (%)". X_1, X_2 y X_3 corresponden a los valores actuales de pH, dosis de bio-adsorbente y temperatura, respectivamente.

La interacción de dos variables se muestra en las gráficas de contorno (Figura 21). Como se observa, en la Figura 21A, la adsorción del colorante es superior al 80 % a medida que disminuye el pH y hay un aumento en la dosis del bio-adsorbente, lo que impulsa la mejora de la adsorción del colorante cuando la temperatura disminuye y el pH de ET es bajo (Figura 21B). El mismo fenómeno se observa en la Figura 21C, donde la dosis de bio-adsorbente aumenta

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

mientras la temperatura es baja, mejorando la tasa de adsorción del colorante a casi 90 % en 30 minutos.

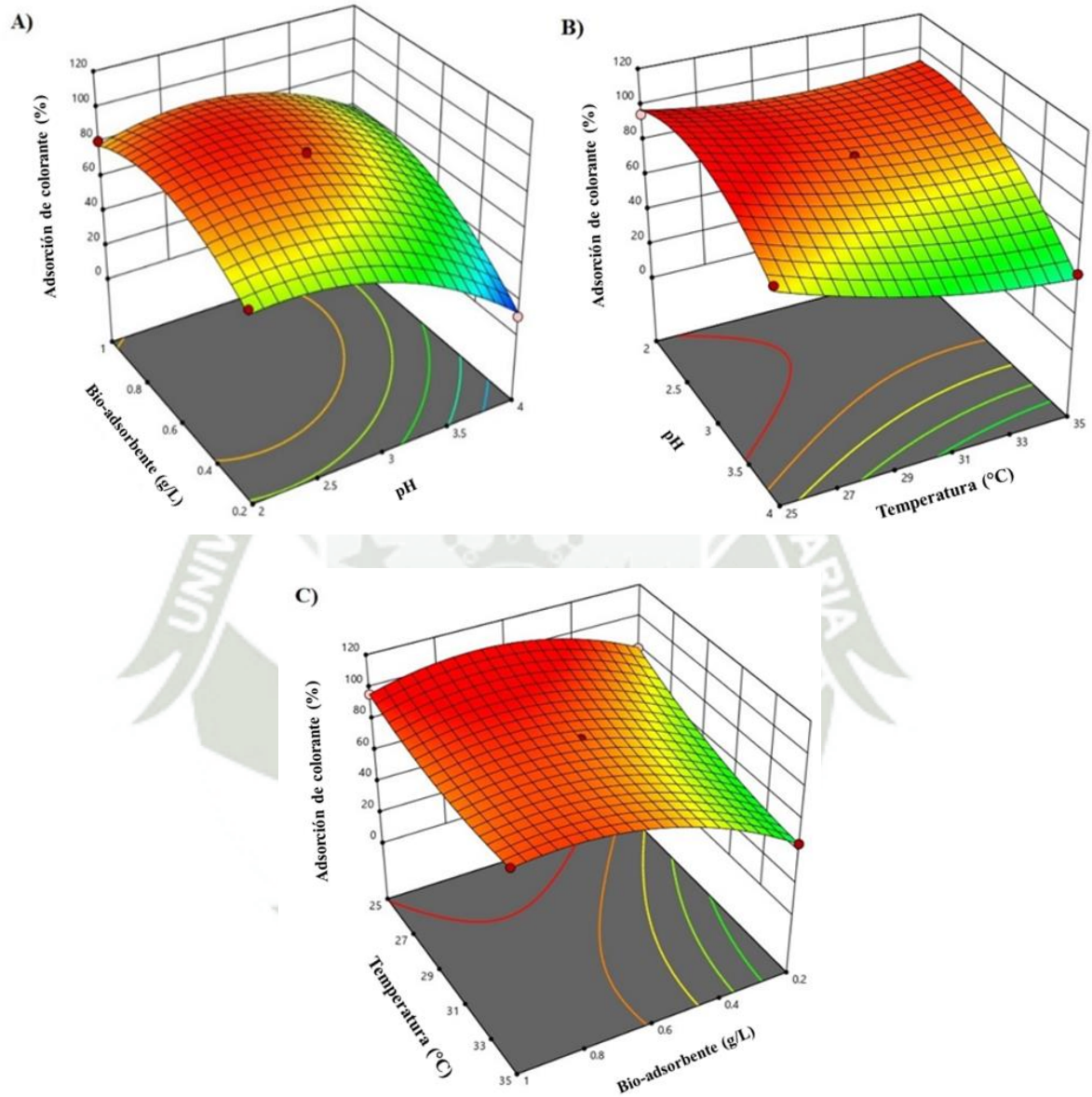


Figura 21. *Superficie de respuesta para la bio-adsorción del colorante por las semillas de naranja. A) Interacción de variables: pH y dosis de bio-adsorbente. B) Interacción de variables: pH y temperatura. C) Interacción de variables: dosis de bio-adsorbente y temperatura. En cada caso, la tercera variable se mantuvo en su valor de punto central. Adaptado de Flores Alarcón et al.*[5]

Las variables fueron optimizadas con el objetivo de maximizar la adsorción del colorante del ET. También se realizó un experimento de validación en las condiciones optimizadas (pH =

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

2,6; dosis de bio-adsorbente = 0,58 g/L y temperatura = 26 °C). Bajo las condiciones optimizadas, el modelo cuadrático predijo 100,3 ± 3,3% (promedio ± 95% de intervalo de nivel de confianza) de remoción de colorante, lo que se confirmó experimentalmente, con un valor de 95,9 ± 0,7% (promedio ± desviación estándar). Por lo tanto, la adsorción de colorante de la semilla de naranja fue ligeramente superior a la del bio-adsorbente de residuos de aceituna, donde se informó un rendimiento de remoción del 84,7% del colorante RR198 en condiciones optimizadas (pH = 2, dosis de bio-adsorbente = 3 g/L y volumen de aguas residuales = 50 mL) [39].

3.10. Tratamiento de efluente textil en un reactor (10L)

La condición establecida utilizando 50 mL de ET fue escalada a 10 L de volumen de trabajo y los resultados se muestran en la Figura 22. Como se observa en la Figura 22A, la adsorción de colorante más alta del ET ocurre en los primeros 30 minutos porque la interacción comienza inmediatamente cuando el polvo del bio-adsorbente entra en contacto con el agua residual, logrando un 92% de remoción. Luego de 28 minutos, la adsorción alcanza el equilibrio, lo que demuestra que el bio-adsorbente está saturado. Este es un primer reporte sobre la remoción de mezclas complejas de colorantes presentes en aguas residuales textiles usando bio-adsorbente de semilla de naranja y utilizando 10 L de volumen, una vez que los estudios informados previamente se limitan a trabajos de bajo volumen y colorantes puros [6,7]. Por lo tanto, se demostró el uso de polvo de SN como un bio-adsorbente eficiente. Aunque más estudios son necesarios con el objetivo de conocer la isoterma, las propiedades termodinámicas y el mecanismo involucrado en el proceso.

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE
TESIS UCSM

UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DE SANTA MARÍA

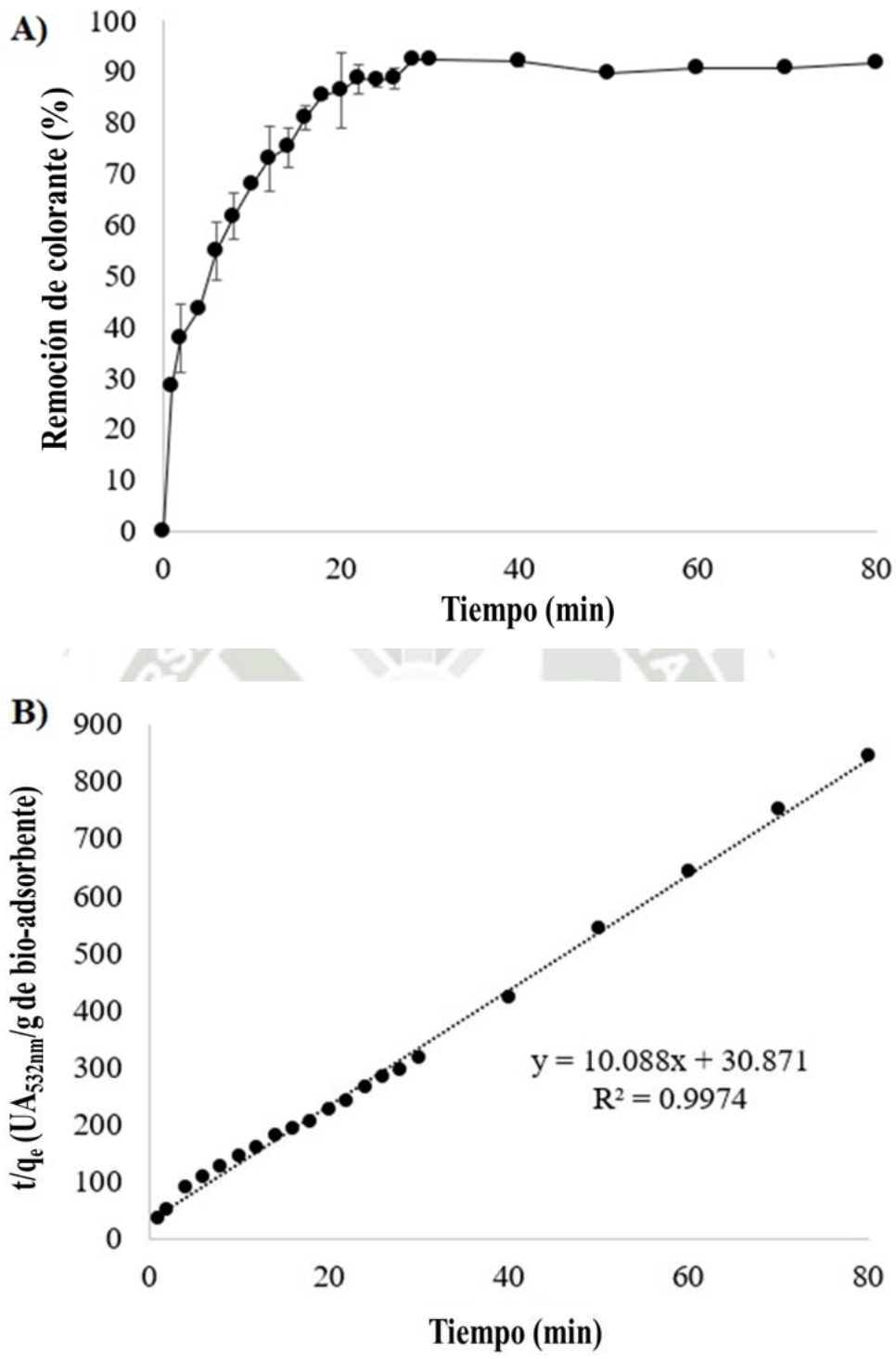


***Figura 22**. A) Porcentaje de remoción de colorante y B) cinética de la adsorción de colorante del ET por las semillas de naranja en un reactor de 10 L. Adaptado de Flores Alarcón et al.*[5]

El adecuado ajuste de los datos a la cinética de pseudo-segundo-orden (Figura 22B) se corroboró con el R^2 (0,99) obtenido, el cual fue superior al de la cinética de pseudo-primer-

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

orden (R^2 = 0,92). Utilizando la (Ecuación 2 se calculó una k_2 de 3,26 g/UA_{532nm}. min. Si bien, el valor se expresó en UA_{532nm}, este es un referencial ya que la composición en las aguas residuales textiles reales es compleja, corresponde a la mezcla de varios colorantes. Sin embargo, está de acuerdo con varios trabajos previamente reportados para colorantes puros mediante adsorbentes orgánicos.

3.11. Remoción del bio-adsorbente mediante microfiltración y el efecto del pH

El agua que contenía el bio-adsorbente se sometió a microfiltración utilizando membranas tubulares cerámicas con tres tamaños de poro diferentes (200 nm, 600 nm, y 3 µm) y los resultados se muestran en la Figura 23. Como se observa en la Figura 23A, la membrana de 3 µm alcanza un flujo de 0,70 mL/(min.cm^2), que es el flujo máximo a través de las cuatro membranas y disminuye a 0,28 mL/(min.cm^2) después de 20 min de proceso. La reducción en el flujo se debe a la formación de la torta o ensuciamiento por la retención de pequeñas partículas del agua residual o bio-adsorbente, la retención en la superficie de la membrana contribuye a la reducción de DQO, sólidos suspendidos totales, colorantes y turbidez en el permeado, según lo reportado para las membranas cerámicas [88,89]. En este trabajo, más del 96% de turbidez del efluente textil que contiene el bio-adsorbente de SN fue removida por la membrana en todos los casos (95,7; 98,5; y 99,5% para las membranas de 3µm, 600 nm y 200 nm, respectivamente), este resultado está de acuerdo con lo reportado previamente por Luogo et al. [90], donde la turbidez cambió de 206 NTU a 10,3 NTU en el permeado de MF y 1,01 NTU en el permeado de UF. Asimismo, empleando membranas cerámicas con un tamaño de poro casi tres veces menor (1.76, 1.21 y 1.31 µm), se logró una remoción de turbidez del 99% de las aguas residuales domésticas [89]. Por lo tanto, considerando la diferencia no significativa en la remoción de turbidez por las membranas evaluadas, y el mejor desempeño en el flujo de la

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

membrana de 3 µm de tamaño de poro, experimentos adicionales fueron realizados apuntando a evaluar el efecto del pH en el proceso de filtración.

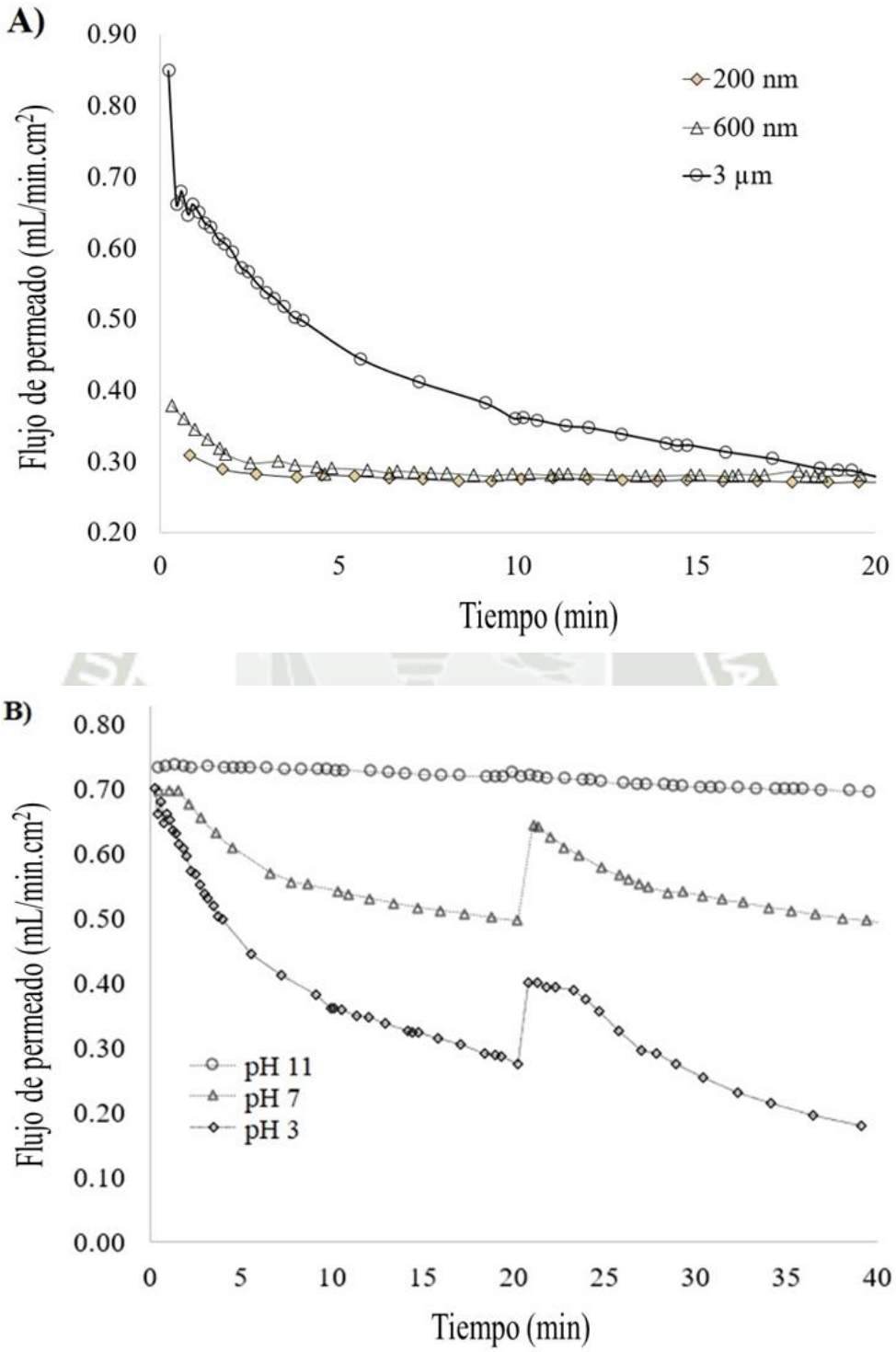


Figura 23. *A) Comparación de la filtración con membrana del ET tratado con bio-adsorbente usando membranas tubulares de alúmina con 200, 600 y 3000 nm de tamaño de poro. B) Variación de flujo con pH (3, 7, 11) a través de la membrana de tamaño de poro de 3 µm. Adaptado de Flores Alarcón et al.*[5]

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE
TESIS UCSM

UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DE SANTA MARÍA

En la Figura 23B puede ser observado el flujo de permeado como efecto del pH (3, 7 y 11). Como se observa, los experimentos fueron llevados a cabo por 20 min, luego un retrolavado fue realizado, y la misma membrana fue utilizada para 20 min adicionales de filtración de efluente textil conteniendo el bio-adsorbente de SN. El flujo a pH 3 es alto al principio como resultado de que la mayoría de las partículas están disueltas y no precipitan, como ocurre cuando el pH es muy alcalino, pero cae rápidamente y el retrolavado no es suficiente para recuperar el flujo inicial. Sin embargo, cuando la alimentación del ET que contiene el bio-adsorbente de SN está a pH 11, la membrana presentó un flujo máximo de 0,72 mL/(min.cm^2), que es constante y más alto en comparación con las membranas de otros tamaños de poro evaluadas anteriormente, además, no es necesario retrolavar la membrana.

El alto pH de la solución potencia el flujo a través de la membrana, pero esta disminución del rechazo de la alimentación implica un elevado paso de sales y colorantes de pequeño peso molecular. Resultados similares fueron reportados por Guo et al. [91], donde cuatro soluciones de colorantes aniónicos se probaron a diferentes niveles de pH mostrando que el flujo a través de una membrana cerámica aumenta a medida que el pH se acerca a 12. Adicionalmente, la reducción en el flujo puede deberse a partículas con tamaños similares a los poros, una sola partícula con un tamaño exacto al poro, y una partícula o un grupo de partículas que se depositan en el poro provocando su bloqueo total o intermedio. Asimismo, la formación de la torta (capa de partículas) en la superficie de la membrana aumenta el rechazo del alimento bombeado con el paso del tiempo [92]. Sin embargo, se observó que, a pH de 11, la adherencia de partículas y residuos de colorantes se remueve fácilmente con agua destilada y no reduce significativamente el flujo, con el fin de evitar el retrolavado, y establecer a la alimentación de ET tratado con bio-adsorbente en condiciones alcalinas como el flujo de mejor rendimiento.

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

En la Figura 24 se observa la comparación visual del ET crudo, tratado con bio-adsorbente y luego del permeado con membranas.

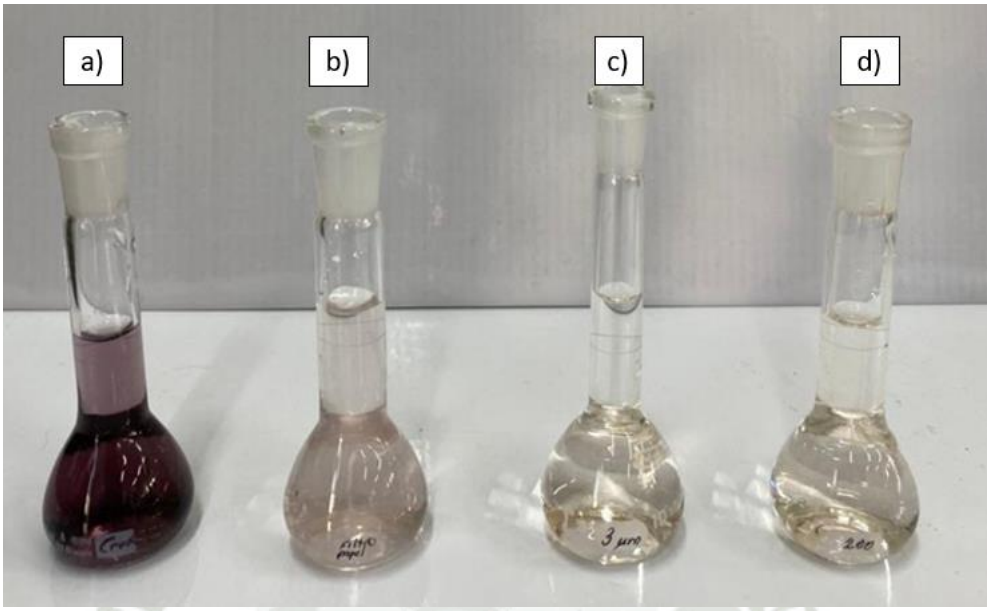


Figura 24*. Comparación visual del ET crudo (a), después del tratamiento con bio-adsorbente de SN (b), después de la filtración con membrana de 3 µm (c) y 200 nm (d).*

3.12. Características del efluente luego del tratamiento secuencial

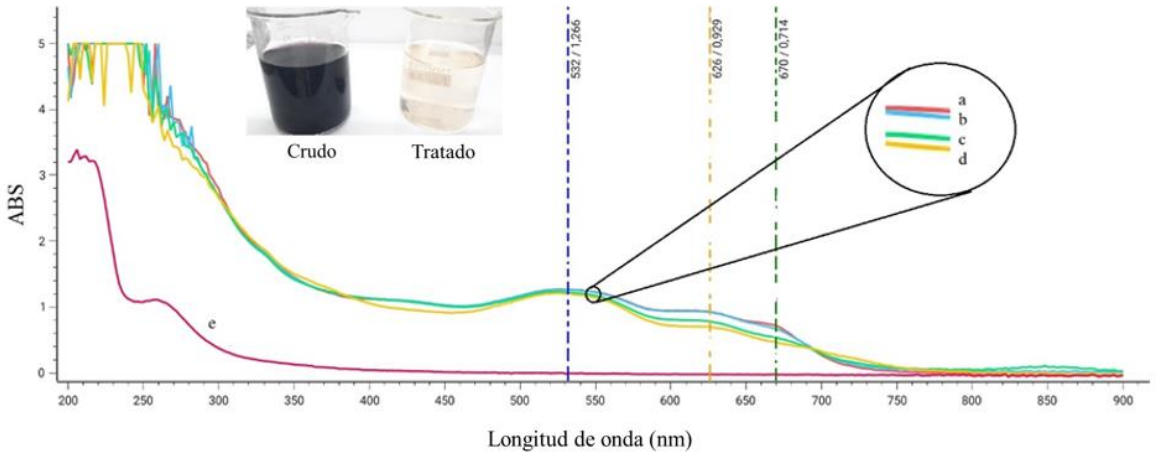
Las características del ET crudo y después de la adsorción y el tratamiento con membrana están resumidos en la Tabla 8. Como se observa, la unidad de absorbancia ($UA_{532\ nm}$) medida del ET a 532 nm (longitud de onda de máxima absorción, Figura 25) disminuyó de 1,91 a 0,032 que representa más del 97% de remoción del colorante por adsorción utilizando el bio-adsorbente. Respecto a la demanda química de oxígeno (DQO), ningún cambio fue observado, pero la concentración de DQO están de acuerdo con lo reportado previamente, p.ej., entre 150 y 12000 mg O_2/L [14,93]. El incremento en la DQO se debe a la naturaleza del bio-adsorbente que es de origen vegetal [94,95]. Después del tratamiento con membrana hubo un ligero aumento en la DQO; sin embargo, al comparar los valores con el tratamiento después de la bio-adsorción, no es estadísticamente significativo (valor de $p > 0,05$). La salinidad, la conductividad y los STD tuvieron un ligero aumento debido a las características naturales del bio-adsorbente; también

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

puede explicarse por la disociación parcial de grupos superficiales y la posible interacción entre el adsorbente y los constituyentes de las aguas residuales [96,97].



Muestra	ABS (532)	ABS (670)	ABS (626)
ET crudo a pH de 9 (a)	1,266	0,714	0,929
ET crudo a pH de 6 (b)	1,259	0,666	0,921
ET crudo a pH de 4 (c)	1,224	0,536	0,783
ET crudo a pH de 2 (d)	1,198	0,462	0,696
ET tratado con bio-adsorbente (e)	0.008	0,025	0,020

Figura 25. *Espectro de absorción del ET crudo (a, b, c y d) y tratado (e) con bio-adsorbente de SN. Efecto del pH sobre la longitud de onda de absorción máxima en ET crudo. Adaptado de Flores Alarcón et al.*[5]

Luego del contacto con el bio-adsorbente se logró una remoción de la turbidez del 31,8%; sin embargo, luego de la filtración por membrana hubo una mayor remoción (95,7%), esto es porque luego de la bio-adsorción quedaron suspendidas muchas partículas del bio-adsorbente saturado y los poros de la membrana fueron capaces de retener estas partículas. Se reportan porcentajes de remoción similares en aguas residuales textiles sintéticas (98,5%) con polvo de semilla de moringa después del contacto y centrifugación [98]. La remoción de la turbidez de aguas residuales textiles reales con polvo de semillas de *Strychnos potatorum* alcanzó valores entre 50-84% [99]. En efecto, algunos componentes de las aguas residuales textiles se redujeron por efecto del tratamiento con bio-adsorbentes y membrana (3 µm), los parámetros como la

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

salinidad, TDS, conductividad, nitrógeno y fósforo total se mantuvieron constantes. Por lo tanto, se requiere un tratamiento adicional principalmente para remover el nitrógeno total de las aguas residuales, p.ej., procesos biológicos como el cultivo de microalgas [100] o biopelículas de lodos activados junto con algas simbióticas [101].

***Tabla 8**. Comparación en la composición del ET crudo, ET tratado con bio-adsorbente y ET filtrado mediante microfiltración (3 µm). Adaptado de Flores Alarcón et al.*[5]

Análisis	**ET crudo**	**ET después del tratamiento con bio-adsorbente**	**ET tratado después de microfiltración**
Unidad de absorbancia ($AU_{532\ nm}$)	1,19	0,05	0,02
Demanda Química de Oxígeno (mg O_2/L)	159,3 ± 16,5	163,7 ± 16,6	165,4 ± 16,6
Fósforo total (mg P/L)	2,35 ± 0,19	4,07 ± 0,33	4,71 ± 0,38
Nitrógeno total (mg N/L)	653,71 ± 16,34	306,52 ± 7,66	411,29 ± 10,28
Detergentes (mg MBAS/L)	<0,061	0,366 ± 0,09	0,398 ± 0,1
Salinidad (PSU)	2,19	2,32	2,24
Sólidos totales disueltos (ppm)	2048	2173	2104
Turbidez (NTU)	15,4	10,5	0,66
Conductividad (µS/cm)	4096	4345	4204

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

Tercera Etapa

3.13. Comprobación del crecimiento de microalgas en el colorante Rojo-G degradado por los POA y en el ET real tratado con bio-adsorbente de SN

Primeramente, se evaluó el crecimiento de biomasa de *C. vulgaris* en el colorante Rojo-G antes y luego de su degradación mediante proceso Fenton + UV asistido por CH como se observa en la Figura 26. El conteo celular en cámara de Neubauer indicó un crecimiento en más del 42 % ($8{,}95 \times 10^5$ células/mL) en 3,1 días en el medio con el colorante Rojo-G degradado por los POA. Sin embargo, en 8,8 días, las $3{,}65 \times 10^5$ células/mL iniciales disminuyeron hasta $2{,}73 \times 10^5$ células/mL. Esto se atribuye al efecto de los productos formado debido a la degradación por oxidación del colorante, que se podía predecir por el análisis HPLC y el ensayo de toxicidad realizado en la primera etapa. El medio diluido al 50% con el colorante Rojo-G degradado presentó un mejor crecimiento de microalgas (> 69%); no obstante, luego de los 8 días también mostró un decaimiento en el número de células/mL atribuido a los subproductos de oxidación.

Figura 26. Cultivo de microalga C. vulgaris: A) tiempo inicial de 0 días; B) luego de 3,1 días; y C) luego de 8,8 días en el colorante Rojo-G antes y después de su degradación mediante los POA optimizados. Fuente: autoría propia.

Por otro lado, se evaluó el efecto el efecto del crecimiento de biomasa de *C. vulgaris* en el agua residual textil tratada con el bio-adsorbente ajustada a pH inicial de 7 en conjunto con un medio control (BBM) y los resultados se observan en la Figura 27. Como se observa, el conteo inicial de microalgas en ambos medios (ET tratado y Control) son bastante similares debido a que

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

tienen el mismo volumen de inóculo; sin embargo, en el medio con el efluente textil tratado, la concentración es 43 % mayor después de 56 h de proceso en comparación con el control. La alta tasa de crecimiento de biomasa se debe atribuir a la presencia de nutrientes disueltos en el agua residual textil tratada, en especial del carbono inorgánico suplido al medio mediante burbujas de aireación. Además, las condiciones de pH, luz y turbulencia promueven la reproducción de las microalgas.

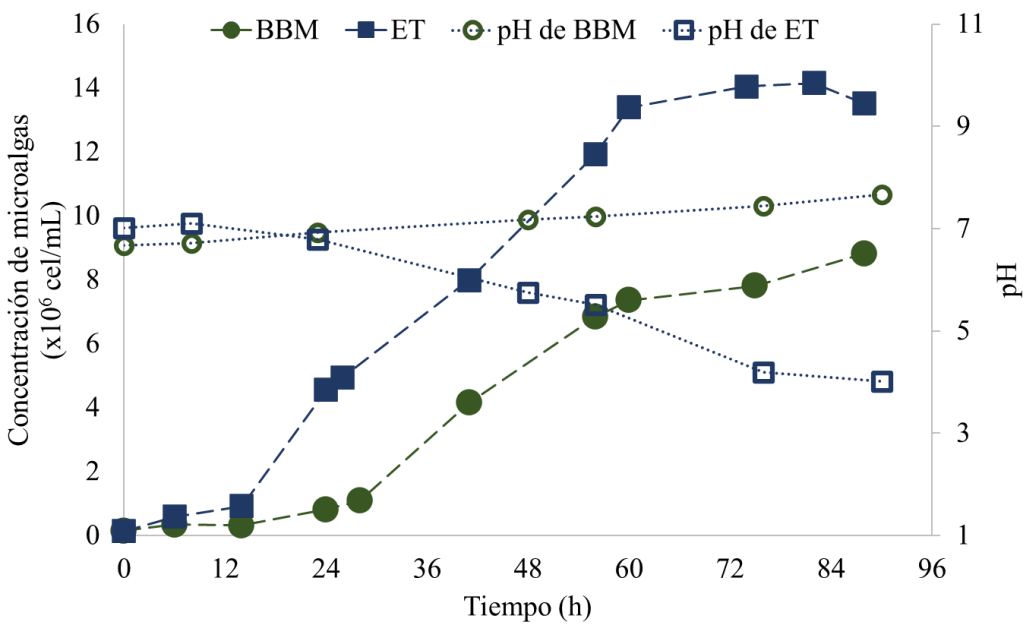


***Figura 27**. Curva de crecimiento de microalgas en medio Control (BBM) y en ET tratado con bio-adsorbente de SN, y variación de pH durante el proceso. Fuente: autoría propia.*

El resultado obtenido (Figura 28) está en concordancia con lo reportado previamente para la utilización de *C. vulgaris* que presentaba un mayor rendimiento en la producción de biomasa a pH de 4 acompañado de la inyección de aire con 5% de CO_2; no obstante, este rendimiento se reducía hasta 5 veces, si se adicionaba $NaHCO_3$ en lugar de aire/CO_2 como fuente de C inorgánico disuelto [52]. Asimismo, la reducción del pH a 4,02 se puede atribuir a la aireación y preferencia de la microalga por consumir el CO_2 disuelto por encima de otras especies de carbono como el HCO^{3-}. Adicionalmente, la ligera tendencia del crecimiento a decaer posterior

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

a las 60 h de proceso, se puede ver causado por la salinidad que presentaba inicialmente el efluente, puesto que, una concentración muy alta de sales actúa en sinergia con la foto-inhibición causando daño en el PSII presente en la membrana de los tilacoides, evitando que las proteínas reparen este complejo proteico y en consecuencia la tasa de reproducción de células algales disminuya; asimismo es importante mencionar que otras condiciones adversas como los restos de colorantes pueden potenciar el daño [49]. Finalmente, el proceso tiene potencial para ser aplicado a gran escala de manera continua una vez que otros autores hayan evaluado el tratamiento de aguas residuales provenientes de la industria textil [46], siempre y cuando, se controle la intensidad de los estreses que tienen efecto en la producción de biomasa microalgal y se tenga en consideración el objetivo del cultivo y su uso posterior tanto de la parte líquida, así como de la biomasa.

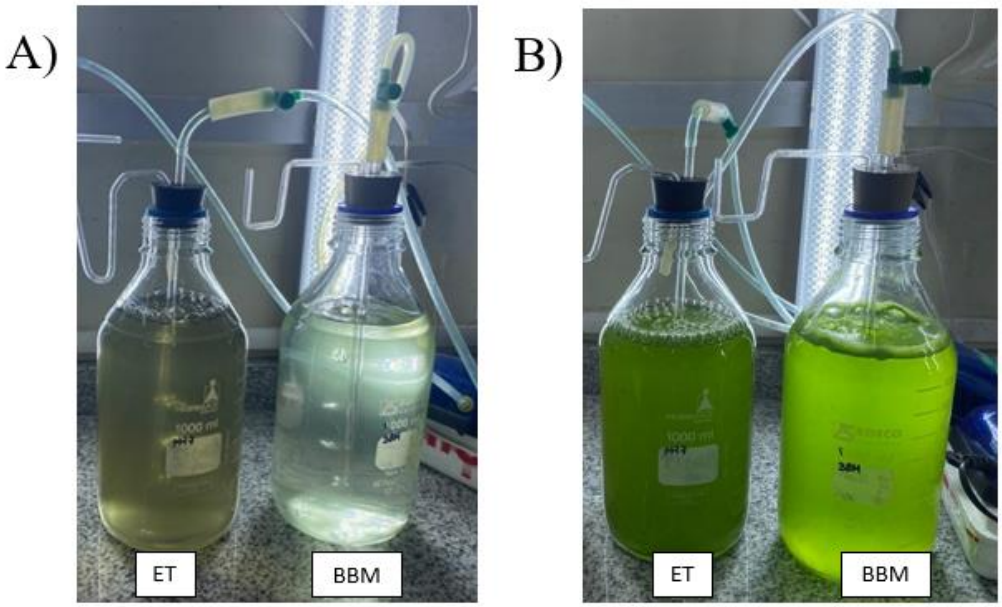


***Figura 28**. Cultivo de microalga C. vulgaris: A) tiempo inicial de 0 días y B) luego de 3,7 días. Fuente: autoría propia.*

También, se evaluó el efecto de la filtración mediante tecnología de membrana de la biomasa microalgal en la calidad del agua recuperada. Se utilizó una membrana de 3 µm debido a la

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE
TESIS UCSM

UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DE SANTA MARÍA

evaluación del flujo que se llevó a cabo, y la solución ajustada a pH 4 y 11. El flujo mostró un el mismo comportamiento (mayor rendimiento) a pH alcalino como se observó en la etapa de remoción del bio-adsorbente. Ese efecto se atribuye a las mimas razones reveladas previamente.

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

CONCLUSIONES

1. El proceso basado en la cavitación hidrodinámica (CH) para la remoción de colorantes fue evaluado y el dispositivo diseñado mediante simulación computacional CFD se utilizó con éxito para la degradación del colorante Rojo-G.
2. La degradación del Rojo-G mejoró considerablemente en combinación con el proceso de foto-Fenton optimizado, reduciendo significativamente el tiempo a 15 min. Por lo tanto, el proceso desarrollado podría considerarse como un método potencial para las aguas residuales reales generadas en la industria de procesamiento de fibra de alpaca.
3. El proceso de adsorción con polvo de semillas de naranja (SN) libre de grasa eliminó con éxito el colorante de las aguas residuales textiles. Usando condiciones optimizadas, fue posible adsorber el 91,88% del colorante en menos de 30 min, en un reactor de 10 L. Por consiguiente, el tratamiento de bioadsorción utilizando SN como material de bajo costo es una alternativa potencial para remover colorantes de aguas residuales textiles complejas a gran escala.
4. La tecnología de membranas permite la separación de los restos del bio-adsorbente de SN; asimismo, reduce considerablemente la turbidez residual en más del 95% que es provocada por partículas adsorbentes saturadas. Además, cambiando el pH se reduce el efecto de "*fouling*".
5. El proceso de cultivo de microalga *Chlorella vulgaris* se logró con éxito en el efluente textil tratado con bio-adsorbente sin la necesidad de diluir la solución. En el medio con el efluente textil tratado, la concentración es 43 % mayor después de 56 h de proceso en comparación con el control (BBM). Por lo tanto, la biomasa recuperada por filtración con membrana podría ser utilizada para generar otros productos.

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

RECOMENDACIONES

1. Para la implementación de un sistema de cavitación hidrodinámica en conjunto con otros procesos avanzados de oxidación para el tratamiento de efluentes en una industria textil se recomiendo optimizar el tratamiento empleando el agua residual de sus distintas etapas de proceso. Asimismo, de reutilizar el agua tratada en otros procesos que no involucren estrictas condiciones debido a los efectos de los subproductos de oxidación.
2. Para la implementación del tratamiento de efluentes textiles reales empleando semillas de naranja en una planta de tratamiento también se recomienda optimizar las condiciones empleando las aguas residuales procesadas allí. Para separar los restos del bio-adsorbente, la tecnología de membranas es útil; sin embargo, el hecho de escalar un proceso de membranas es más complejo, por lo que se recomienda tener solo un proceso de sedimentación.
3. A las empresas, academia y personas interesadas en la reutilización del agua tratada para cultivar microalgas, se recomienda tener en consideración otros parámetros como el fotoperiodo, intensidad de luz, temperatura, y el control o no del cambio de pH, puesto que influyen en la producción y composición de las microalgas que luego es útil para elegir los productos que se pueden generar a partir de la biomasa.
4. A los científicos y personas interesados en seguir con la investigación se recomienda realizar un análisis de HPLC-MS con el fin de determinar los productos de degradación después de los POA, una vez que utilizando solo HPLC no fue posible identificar. En el caso del tratamiento con el polvo de SN se debería determinar las propiedades termodinámicas involucradas en el proceso de bio-adsorción con el objetivo de entender por completo este estudio. Además, después del cultivo de microalgas *Chlorella vulgaris* se recomienda realizar un análisis composicional.

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Senthil Kumar P, Saravanan A. Sustainable wastewater treatments in textile sector. In: Sustainable Fibres and Textiles [Internet]. Woodhead Publishing; 2017 [cited 2021 Nov 2]. p. 323–46. Available from: https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102041-8.00011-1

2. Wang B, Su H, Zhang B. Hydrodynamic cavitation as a promising route for wastewater treatment – A review. Chemical Engineering Journal [Internet]. 2021 May 15 [cited 2022 May 8];412. Available from: https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128685

3. Kumar MS, Sonawane SH, Bhanvase BA, Bethi B. Treatment of ternary dye wastewater by hydrodynamic cavitation combined with other advanced oxidation processes (AOP's). Journal of Water Process Engineering. 2018 Jun 1;23:250–6.

4. Li W, Mu B, Yang Y. Feasibility of industrial-scale treatment of dye wastewater via bio-adsorption technology. Bioresour Technol. 2019 Apr 1;277:157–70.

5. Flores Alarcón MAD, Revilla Pacheco C, Garcia Bustos K, Tejada Meza K, Terán-Hilares F, Pacheco Tanaka DA, et al. Efficient Dye Removal from Real Textile Wastewater Using Orange Seed Powder as Suitable Bio-Adsorbent and Membrane Technology. Water 2022, Vol 14, Page 4104 [Internet]. 2022 Dec 16 [cited 2023 Jan 11];14(24):4104. Available from: https://www.mdpi.com/2073-4441/14/24/4104/htm

6. Yadav J, Sahu O, Marwah H. Bioadsorption of dye from textile effluent with surface response methodology. Mater Today Proc. 2022 Aug 3;

7. Nielsen BV, Maneein S, Anghan JD, Anghan RM, al Farid MM, Milledge JJ. Biosorption Potential of Sargassum for Removal of Aqueous Dye Solutions. Applied Sciences 2022, Vol 12, Page 4173. 2022 Apr 21;12(9):4173.

8. Keskin B, Ağtaş M, Ormancı-Acar T, Türken T, Imer DY, Ünal S, et al. Halloysite nanotube blended nanocomposite ultrafiltration membranes for reactive dye removal. Water Science and Technology. 2021 Jan 15;83(2):271–83.

9. Ma X, Chen P, Zhou M, Zhong Z, Zhang F, Xing W. Tight Ultrafiltration Ceramic Membrane for Separation of Dyes and Mixed Salts (both NaCl/Na2SO4) in Textile Wastewater Treatment. Ind Eng Chem Res [Internet]. 2017 Jun 21 [cited 2021 Nov 11];56(24):7070–9. Available from: https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b01440

10. Li K, Liu Q, Fang F, Luo R, Lu Q, Zhou W, et al. Microalgae-based wastewater treatment for nutrients recovery: A review. Bioresour Technol. 2019 Nov 1;291:121934.

11. Stanbury PF, Whitaker A, Hall SJ. Effluent treatment. In: Principles of Fermentation Technology [Internet]. 3rd ed. Butterworth-Heinemann; 2017 [cited 2021 Nov 2]. p. 687–723. Available from: https://doi.org/10.1016/B978-0-08-099953-1.00011-9

12. Agarkoti C, Thanekar PD, Gogate PR. Cavitation based treatment of industrial wastewater: A critical review focusing on mechanisms, design aspects, operating conditions and application to real effluents. J Environ Manage [Internet]. 2021 Dec 15 [cited 2022 May 8];300:113786. Available from: https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113786

13. Sahu O, Singh N. Significance of bioadsorption process on textile industry wastewater. In: The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology [Internet]. Woodhead

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

Publishing; 2019 [cited 2021 Nov 2]. p. 367–416. Available from: https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102491-1.00013-7

14. Yaseen DA, Scholz M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. International Journal of Environmental Science and Technology 2018 16:2 [Internet]. 2019 Nov 27 [cited 2021 Nov 2];16(2):1193–226. Available from: https://doi.org/10.1007/s13762-018-2130-z

15. Oke N, Mohan S. Development of nanoporous textile sludge based adsorbent for the dye removal from industrial textile effluent. J Hazard Mater. 2022 Jan 15;422:126864.

16. Qin J, Sun H, Zhang S, Yi L, Ruan Y, Wang S, et al. Investigation on the by-pass line orifice plate assisted hydrodynamic cavitation (B-PLOPA HC) degradation of basic fuchsin (BF) in wastewater. Sep Purif Technol [Internet]. 2022;287:120501. Available from: https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120501

17. Machaca VM, Pizarro FC, Ocsa VP, Bustinza Choque VA, Quispe Coaquira JE, Machaca RM, et al. Technological properties of the fibre of white Huacaya alpacas (Vicugna pacos) in the Community of Chapimarca, Apurimac - Peru. Revista de Investigaciones Veterinarias del Peru [Internet]. 2021 Aug 25 [cited 2022 May 9];32(4). Available from: http://dx.doi.org/10.15381/rivep.v32i4.20928

18. Genck WJ. Perry's chemical engineers' handbook. Section 18, Liquid-solid operations and equipment [Internet]. McGraw-Hill; 2008 [cited 2022 Aug 19]. Available from: DOI: 10.1036/0071511415

19. Flores Alarcón MAD, Arenas Jarro RY, Ahmed MA, García Bustos KA, Pacheco Tanaka DA, Terán Hilares R. Intensification of Red-G dye degradation used in the dyeing of alpaca wool by advanced oxidation processes assisted by hydrodynamic cavitation. Ultrason Sonochem. 2022 Sep 1;89:106144.

20. Al-Ghouti MA, Li J, Salamh Y, Al-Laqtah N, Walker G, Ahmad MNM. Adsorption mechanisms of removing heavy metals and dyes from aqueous solution using date pits solid adsorbent. J Hazard Mater. 2010 Apr 15;176(1–3):510–20.

21. Berradi M, Hsissou R, Khudhair M, Assouag M, Cherkaoui O, el Bachiri A, et al. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. Heliyon. 2019 Nov 1;5(11):e02711.

22. Opinion on Risk of cancer caused by textiles and leather goods coloured with azo-dyes | Scientific Committees [Internet]. [cited 2022 Aug 19]. Available from: https://ec.europa.eu/health/scientific_committees/environmental_risks/opinions/sctee/sct_out27_en.htm

23. Deng D, Lamssali M, Aryal N, Ofori-Boadu A, Jha MK, Samuel RE. Textiles wastewater treatment technology: A review. Water Environment Research [Internet]. 2020 Oct 1 [cited 2022 Aug 19];92(10):1805–10. Available from: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/wer.1437

24. Dixit D, Thanekar P, Bhandari VM. Degradation of API pollutants using hydrodynamic cavitation and process intensification. Chemical Engineering and Processing - Process Intensification [Internet]. 2022 Feb 1 [cited 2022 May 8];172. Available from: https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.108799

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

25. Bethi B, Sonawane SH, Bhanvase BA, Sonawane SS. Textile Industry Wastewater Treatment by Cavitation Combined with Fenton and Ceramic Nanofiltration Membrane. Chemical Engineering and Processing - Process Intensification [Internet]. 2021 Nov 1 [cited 2021 Sep 27];168:108540. Available from: https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108540

26. Abbas-Shiroodi Z, Sadeghi MT, Baradaran S. Design and optimization of a cavitating device for Congo red decolorization: Experimental investigation and CFD simulation. Ultrason Sonochem [Internet]. 2021 Mar 1 [cited 2022 May 8];71. Available from: https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105386

27. Wang J, Wang J, Yuan R, Liu J, Yin Z, He T, et al. Degradation of acid red 73 wastewater by hydrodynamic cavitation combined with ozone and its mechanism. Environ Res. 2022 Jul 1;210.

28. Suteu D, Badeanu M, Malutan T, Chirculescu AI. Valorization of food wastes (orange seeds) as adsorbent for dye retention from aqueous medium. New pub: Balaban. 2016 Dec 25;57(60):29070–81.

29. Anastopoulos I, Bhatnagar A, Hameed BH, Ok YS, Omirou M. A review on waste-derived adsorbents from sugar industry for pollutant removal in water and wastewater. J Mol Liq. 2017 Aug 1;240:179–88.

30. Bhattacharjee C, Dutta S, Saxena VK. A review on biosorptive removal of dyes and heavy metals from wastewater using watermelon rind as biosorbent. Environmental Advances. 2020 Dec 1;2:100007.

31. Ali SM. Fabrication of a nanocomposite from an agricultural waste and its application as a biosorbent for organic pollutants. International Journal of Environmental Science and Technology. 2018 Jun 1;15(6):1169–78.

32. Rezzadori K, Benedetti S, Amante ER. Proposals for the residues recovery: Orange waste as raw material for new products. Food and Bioproducts Processing. 2012 Oct 1;90(4):606–14.

33. Akpata MI, Akubor PI. Chemical composition and selected functional properties of sweet orange (Citrus sinensis) seed flour. Plant Foods for Human Nutrition 1999 54:4. 1999;54(4):353–62.

34. Ahmad MA, Eusoff MA, Oladoye PO, Adegoke KA, Bello OS. Optimization and batch studies on adsorption of Methylene blue dye using pomegranate fruit peel based adsorbent. Chemical Data Collections. 2021 Apr 1;32:100676.

35. Prasad N, Kumar P, Pal DB. Cadmium removal from aqueous solution by jackfruit seed bio-adsorbent. SN Appl Sci. 2020 Jun 1;2(6):1–10.

36. Ali NS, Jabbar NM, Alardhi SM, Majdi HS, Albayati TM. Adsorption of methyl violet dye onto a prepared bio-adsorbent from date seeds: isotherm, kinetics, and thermodynamic studies. Heliyon. 2022 Aug 1;8(8):e10276.

37. Tunali Akar S, Gorgulu A, Akar T, Celik S. Decolorization of Reactive Blue 49 contaminated solutions by Capsicum annuum seeds: Batch and continuous mode biosorption applications. Chemical Engineering Journal. 2011 Mar 15;168(1):125–33.

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

38. Safa Y, Bhatti HN, Bhatti IA, Asgher M. Removal of direct Red-31 and direct Orange-26 by low cost rice husk: Influence of immobilisation and pretreatments. Can J Chem Eng. 2011 Dec 1;89(6):1554–65.

39. Akar T, Tosun I, Kaynak Z, Ozkara E, Yeni O, Sahin EN, et al. An attractive agro-industrial by-product in environmental cleanup: Dye biosorption potential of untreated olive pomace. J Hazard Mater. 2009 Jul 30;166(2–3):1217–25.

40. Babu BR, Parande AK, Raghu S, Prem Kumar T. TEXTILE TECHNOLOGY Cotton Textile Processing: Waste Generation and Effluent Treatment. The Journal of Cotton Science [Internet]. 2007 [cited 2022 Aug 20];11:141–53. Available from: http://journal.cotton.org

41. Aouni A, Fersi C, Cuartas-Uribe B, Bes-Pía A, Alcaina-Miranda MI, Dhahbi M. Reactive dyes rejection and textile effluent treatment study using ultrafiltration and nanofiltration processes. Desalination. 2012 Jul 3;297:87–96.

42. Nadeem K, Guyer GT, Keskinler B, Dizge N. Investigation of segregated wastewater streams reusability with membrane process for textile industry. J Clean Prod. 2019 Aug 10;228:1437–45.

43. Shurygin M, Guenther C, Fuchs S, Prehn V. Effective treatment of the wastewater from ceramic industry using ceramic membranes. Water Science & Technology [Internet]. 2021 Mar 1 [cited 2021 Nov 11];83(5):1055–71. Available from: https://doi.org/10.2166/wst.2021.039

44. Bhat AP, Gogate PR. Cavitation-based pre-treatment of wastewater and waste sludge for improvement in the performance of biological processes: A review. J Environ Chem Eng [Internet]. 2021 Apr 1 [cited 2022 May 8];9(2):104743. Available from: https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104743

45. Terán Hilares R, Dionízio RM, Prado CA, Ahmed MA, da Silva SS, Santos JC. Pretreatment of sugarcane bagasse using hydrodynamic cavitation technology: Semi-continuous and continuous process. Bioresour Technol [Internet]. 2019 Oct 1 [cited 2021 Sep 24];290:121777. Available from: https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121777

46. Mohsenpour SF, Hennige S, Willoughby N, Adeloye A, Gutierrez T. Integrating micro-algae into wastewater treatment: A review. Science of The Total Environment. 2021 Jan 15;752:142168.

47. Flotats X, Bonmatí A, Palatsi J. Manure Processing Technologies "Anammox-Based Processes for Wastewater Treatment"-Special Issue for the journal PROCESSES View project Anaerobic digestion of fruit and vegetable waste View project [Internet]. Available from: https://www.researchgate.net/publication/267028110

48. Vu MT, Vu HP, Nguyen LN, Semblante GU, Johir MAH, Nghiem LD. A hybrid anaerobic and microalgal membrane reactor for energy and microalgal biomass production from wastewater. Environ Technol Innov [Internet]. 2020 Aug 1 [cited 2021 Nov 11];19:100834. Available from: https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100834

49. Torzillo G, Vonshak A. Environmental Stress Physiology with Reference to Mass Cultures. In: Handbook of Microalgal Culture: Applied Phycology and Biotechnology: Second Edition. wiley; 2013. p. 90–113.

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

50. Ras M, Steyer JP, Bernard O. Temperature effect on microalgae: A crucial factor for outdoor production. Rev Environ Sci Biotechnol. 2013 Jun 10;12(2):153–64.

51. Qiu R, Gao S, Lopez PA, Ogden KL. Effects of pH on cell growth, lipid production and CO2 addition of microalgae Chlorella sorokiniana. Algal Res. 2017 Dec 1;28:192–9.

52. Lam MK, Lee KT. Effect of carbon source towards the growth of Chlorella vulgaris for CO2 bio-mitigation and biodiesel production. International Journal of Greenhouse Gas Control. 2013 May 1;14:169–76.

53. Zeng X, Guo X, Su G, Danquah MK, Zhang S, Lu Y, et al. Bioprocess considerations for microalgal-based wastewater treatment and biomass production. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015 Feb 1;42:1385–92.

54. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [Internet]. 23rd ed. Baird RB, Eaton AD, Rice EW, editors. Washington, DC: American Public Health Association; 2017. Available from: https://doi.org/10.2105/SMWW.2882.216

55. Zygler A, Słomińska M, Namieśnik J. Soxhlet extraction and new developments such as soxtec. Comprehensive Sampling and Sample Preparation. 2012;2:65–82.

56. Solangi NH, Kumar J, Mazari SA, Ahmed S, Fatima N, Mubarak NM. Development of fruit waste derived bio-adsorbents for wastewater treatment: A review. J Hazard Mater. 2021 Aug 15;416:125848.

57. Flores MA, Arenas R, Colina G, Pacheco D, Terán R. Degradación del Rojo-G utilizado en el teñido de fibra de alpaca por cavitación hidrodinámica. In: Wiertz J, Casas J, García A, Gutiérrez L, Vidal G, editors. 10th International Congress on Water Management in Mining and Industrial Processes [Internet]. Santiago; 2022 [cited 2022 Oct 20]. p. 276–9. Available from: https://resources.gecamin.com/2022/proceedings/22WTC_Proceedings.pdf

58. Dular M, Griessler-Bulc T, Gutierrez-Aguirre I, Heath E, Kosjek T, Krivograd Klemenčič A, et al. Use of hydrodynamic cavitation in (waste)water treatment. Ultrason Sonochem [Internet]. 2016 Mar 1 [cited 2022 Jun 30];29:577–88. Available from: https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.10.010

59. Thanekar P, Gogate P. Application of Hydrodynamic Cavitation Reactors for Treatment of Wastewater Containing Organic Pollutants: Intensification Using Hybrid Approaches. Fluids 2018, Vol 3, Page 98 [Internet]. 2018 Nov 23 [cited 2022 Jun 30];3(4):98. Available from: https://doi.org/10.3390/fluids3040098

60. Das S, Bhat AP, Gogate PR. Degradation of dyes using hydrodynamic cavitation: Process overview and cost estimation. Journal of Water Process Engineering. 2021 Aug 1;42:102126.

61. Wang B, Wang T, Su H. A dye-methylene blue (MB)-degraded by hydrodynamic cavitation (HC) and combined with other oxidants. J Environ Chem Eng. 2022 Jun 1;10(3):107877.

62. Malade L v., Deshannavar UB. Decolorisation of Reactive Red 120 by hydrodynamic cavitation. Mater Today Proc [Internet]. 2018 Jan 1 [cited 2022 May 22];5(9):18400–9. Available from: https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.180

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

63. Innocenzi V, Prisciandaro M, Centofanti M, Vegliò F. Comparison of performances of hydrodynamic cavitation in combined treatments based on hybrid induced advanced Fenton process for degradation of azo-dyes. J Environ Chem Eng. 2019 Jun 1;7(3):103171.

64. Cako E, Gunasekaran KD, Cheshmeh Soltani RD, Boczkaj G. Ultrafast degradation of brilliant cresyl blue under hydrodynamic cavitation based advanced oxidation processes (AOPs). Water Resour Ind. 2020 Dec 1;24:100134.

65. Qin J, Ruan Y, Yi L, Sun H, Qi Q, Zhao L, et al. Tetracycline (TC) degradation via hydrodynamic cavitation (HC) combined Fenton's reagent: Optimizing geometric and operation parameters. Chemical Engineering and Processing - Process Intensification. 2022 Feb 1;172:108801.

66. Gujar SK, Gogate PR, Kanthale P, Pandey R, Thakre S, Agrawal M. Combined oxidation processes based on ultrasound, hydrodynamic cavitation and chemical oxidants for treatment of real industrial wastewater from cellulosic fiber manufacturing sector. Sep Purif Technol. 2021 Feb 15;257:117888.

67. Gogate PR, Bhosale GS. Comparison of effectiveness of acoustic and hydrodynamic cavitation in combined treatment schemes for degradation of dye wastewaters. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2013 Sep 1;71:59–69.

68. N.J. L, Gogate PR, Pandit AB. Treatment of acid violet 7 dye containing effluent using the hybrid approach based on hydrodynamic cavitation. Process Safety and Environmental Protection. 2021 Sep 1;153:178–91.

69. Peternel IT, Koprivanac N, Božić AML, Kušić HM. Comparative study of UV/TiO2, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution. J Hazard Mater. 2007 Sep 5;148(1–2):477–84.

70. Salehi M, Hashemipour H, Mirzaee M. Experimental Study of Influencing Factors and Kinetics in Catalytic Removal of Methylene Blue with TiO₂ Nanopowder. Am J Environ Engineer. 2012 Aug 31;2(1):1–7.

71. Zampeta C, Bertaki K, Triantaphyllidou IE, Frontistis Z, Koutsoukos PG, Vayenas D v. Pilot-scale hybrid system combining hydrodynamic cavitation and sedimentation for the decolorization of industrial inks and printing ink wastewater. J Environ Manage. 2022 Jan 15;302:114108.

72. Kovačič A, Škufca D, Zupanc M, Gostiša J, Bizjan B, Krištofelc N, et al. The removal of bisphenols and other contaminants of emerging concern by hydrodynamic cavitation: From lab-scale to pilot-scale. Science of The Total Environment. 2020 Nov 15;743:140724.

73. Rajoriya S, Bargole S, Saharan VK. Degradation of a cationic dye (Rhodamine 6G) using hydrodynamic cavitation coupled with other oxidative agents: Reaction mechanism and pathway. Ultrason Sonochem. 2017 Jan 1;34:183–94.

74. Dhanke PB, Wagh SM. Intensification of the degradation of Acid RED-18 using hydrodynamic cavitation. Emerg Contam. 2020 Jan 1;6:20–32.

75. Patil PN, Bote SD, Gogate PR. Degradation of imidacloprid using combined advanced oxidation processes based on hydrodynamic cavitation. Ultrason Sonochem. 2014 Sep 1;21(5):1770–7.

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

76. Patil PN, Gogate PR. Degradation of methyl parathion using hydrodynamic cavitation: Effect of operating parameters and intensification using additives. Sep Purif Technol. 2012 Jul 19;95:172–9.

77. Persoone G, Baudo R, Cotman M, Blaise C, Thompson KCl, Moreira-Santos M, et al. Review on the acute Daphnia magna toxicity test-Evaluation of the sensitivity and the precision of assays performed with organisms from laboratory cultures or hatched from dormant eggs. 2009;393(3):1.

78. Ra JS, Lee BC, Chang NI, Kim SD. Comparative whole effluent toxicity assessment of wastewater treatment plant effluents using Daphnia magna. Bull Environ Contam Toxicol. 2008 Mar 12;80(3):196–200.

79. Movahedian H, Bina B, Asghari G. Toxicity Evaluation of Wastewater Treatment Plant Effluents Using Daphnia magna. J Environ Health Sci Eng [Internet]. 2005 [cited 2022 Nov 11];2(2):1–4. Available from: https://ijehse.tums.ac.ir/index.php/jehse/article/view/33

80. da Silva MD, Martinello K da B, Knani S, Lütke SF, Machado LMM, Manera C, et al. Pyrolysis of citrus wastes for the simultaneous production of adsorbents for Cu(II), H2, and d-limonene. Waste Management. 2022 Oct 1;152(October):17–29.

81. Brik M, Schoeberl P, Chamam B, Braun R, Fuchs W. Advanced treatment of textile wastewater towards reuse using a membrane bioreactor. Process Biochemistry. 2006 Aug 1;41(8):1751–7.

82. Kehinde F, Aziz HA. Textile Waste Water and the advanced Oxidative Treatment Process, an Overview. Int J Innov Res Sci Eng Technol. 2014 Aug 15;03(08):15310–7.

83. Avlonitis SA, Poulios I, Sotiriou D, Pappas M, Moutesidis K. Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration. Desalination. 2008 Mar 1;221(1–3):259–67.

84. Benkaddour S, Slimani R, Hiyane H, el Ouahabi I, Hachoumi I, el Antri S, et al. Removal of reactive yellow 145 by adsorption onto treated watermelon seeds: Kinetic and isotherm studies. Sustain Chem Pharm. 2018 Dec 1;10:16–21.

85. Asgher M, Bhatti HN. Removal of reactive blue 19 and reactive blue 49 textile dyes by citrus waste biomass from aqueous solution: Equilibrium and kinetic study. Can J Chem Eng. 2012 Apr 1;90(2):412–9.

86. Lützenkirchen J, Preočanin T, Kovačević D, Tomišić V, Lövgren L, Kallay N. Potentiometric titrations as a tool for surface charge determination. Croatica Chemica Acta. 2012 Dec;85(4):391–417.

87. Salleh MAM, Mahmoud DK, Karim WAWA, Idris A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. Desalination. 2011 Oct 3;280(1–3):1–13.

88. Hilares RT, Vera FPS, Andrade GJC, Meza KT, García JC, Tanaka DAP. Continuous Cultivation of Microalgae in Cattle Slaughterhouse Wastewater Treated with Hydrodynamic Cavitation. Water (Switzerland). 2022 Apr 1;14(8).

89. Iaich S, Miyah Y, Elazhar F, Lagdali S, El-Habacha M. Low-cost ceramic microfiltration membranes made from Moroccan clay for domestic wastewater and Congo Red dye treatment. 2021 [cited 2022 Aug 29]; Available from: www.deswater.com

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

90. Luogo BDP, Salim T, Zhang W, Hartmann NB, Malpei F, Candelario VM. Reuse of Water in Laundry Applications with Micro- and Ultrafiltration Ceramic Membrane. Membranes 2022, Vol 12, Page 223. 2022 Feb 15;12(2):223.

91. Guo Q, Wu X, Ji Y, Hao Y, Liao S, Cui Z, et al. pH-responsive nanofiltration membrane containing chitosan for dye separation. J Memb Sci. 2021 Oct 1;635:119445.

92. Saini P, Bulasara VK, Reddy AS. Performance of a new ceramic microfiltration membrane based on kaolin in textile industry wastewater treatment. Chem Eng Commun. 2018 Feb 1;206(2):227–36.

93. Wang X, Jiang J, Gao W. Reviewing textile wastewater produced by industries: characteristics, environmental impacts, and treatment strategies. Water Science and Technology. 2022 Apr 1;85(7):2076–96.

94. Li M, Xiao X, Wang S, Zhang X, Li J, Pavlostathis SG, et al. Synergistic removal of cadmium and organic matter by a microalgae-endophyte symbiotic system (MESS): An approach to improve the application potential of plant-derived biosorbents. Environmental Pollution. 2020 Jun 1;261:114177.

95. Mahvi A, Gholami F, Nazmara S. Cadmium biosorption from wastewater by Ulmus leaves and their ash. European Journal of Scientific Research [Internet]. 2008 [cited 2022 Oct 7]; Available from: https://www.academia.edu/download/66008158/Cadmium_Biosorption_from_Wastewater_by_U20210314-15175-23ttz4.pdf

96. Shrivastava K, Pokhriyal S, Dahiya H. Application Of Peanut Shell Bio Adsorbent To Improve Water Quality Parameters Of Formazine And Clay Suspension. NVEO - NATURAL VOLATILES & ESSENTIAL OILS Journal | NVEO [Internet]. 2021 [cited 2022 Oct 4];8(6):3946–57. Available from: https://www.nveo.org/index.php/journal/article/view/4166

97. Oladipo O B, Abimbola Y S. Adsorption and Equilibrium Studies of Textile Effluent Treatment with Activated Snail Shell Carbon. IOSR Journal of Environmental Science. 2018;12(4):26–33.

98. el Gaayda J, Titchou FE, Barra I, Karmal I, Afanga H, Zazou H, et al. Optimization of turbidity and dye removal from synthetic wastewater using response surface methodology: Effectiveness of Moringa oleifera seed powder as a green coagulant. J Environ Chem Eng. 2022 Feb 1;10(1):106988.

99. Gautam S, Arora AS, Singh AK, Ekka P, Daniel H, Gokul B, et al. Coagulation influencing parameters investigation on textile industry discharge using Strychnos potatorum seed powders. Environ Dev Sustain. 2021 Apr 1;23(4):5666–73.

100. Yang ZY, Gao F, Liu JZ, Yang JS, Liu M, Ge YM, et al. Improving sedimentation and lipid production of microalgae in the photobioreactor using saline wastewater. Bioresour Technol. 2022 Mar 1;347:126392.

101. Li B, Bao M, Liu Y, Cheng L, Cui B, Hu Z. Novel shortcut biological nitrogen removal using activated sludge-biofilm coupled with symbiotic algae. Journal of Water Process Engineering. 2021 Oct 1;43:102275.

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE
TESIS UCSM

UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DE SANTA MARÍA

ANEXOS

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

Anexo 1. *Artículo científico titulado " Intensification of Red-G dye degradation used in the dyeing of alpaca wool by advanced oxidation processes assisted by hydrodynamic cavitation" publicado en la revista "Ultrasonics Sonochemistry".*

Ultrasonics Sonochemistry 89 (2022) 106144

Contents lists available at ScienceDirect

Ultrasonics Sonochemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ultson

Intensification of Red-G dye degradation used in the dyeing of alpaca wool by advanced oxidation processes assisted by hydrodynamic cavitation

Miguel A.D. Flores Alarcón [a], Rafaela Y. Arenas Jarro [a], Muhammad Ajaz Ahmed [b], Kiara A. García Bustos [a], David A. Pacheco Tanaka [a], Ruly Terán Hilares [a,*]

[a] Laboratorio de Bioprocesos, Facultad de Ciencias Farmacéuticas, Bioquímicas y Biotecnológicas, Universidad Católica de Santa María—UCSM, Urb. San José s/n—Umacollo, Arequipa 04000, Peru

[b] Albarkaz Girls College, Adda Kekar Stop Main Faisalabad Road, Pakistan

ARTICLE INFO

Keywords:
Red-G dye
Alpaca wool
Hydrodynamic cavitation
Advanced oxidation processes

ABSTRACT

Red-G dye is one of the main dyes used in the textile industry to dye alpaca wool. Therefore, considering the large volume of processed wool in Perú, the development of efficient technologies for its removal is a present scientific issue. In this study, an integrated system based on hydrodynamic cavitation (HC) and photo-Fenton process was evaluated to remove the Red-G dye. Using a hybrid cavitation device (venturi + orifice plate), the effect of pH was evaluated, achieving 21 % of removal at pH 2 which was more than 80 % higher compared to pH 4 and 6. The effect of temperature was also evaluated in HC-system at pH 2, where percentage of dye degradation increased at lower temperatures (around 20 °C). Then, 50.7 % of dye was removed under optimized condition of HC-assisted Fenton process ($FeSO_4$:H_2O_2 of 1:30), that value was improved strongly by UV-light incorporation in the HC-system, increasing to 99 % removal efficiency with respect to HC-assisted Fenton process and reducing the time to 15 min. Finally, the developed cavitation device in combination with photo-Fenton process removed efficiently the dye and thus could be considered an interesting option for application to real wastewater.

1. Introduction

Textile sector is one of the heaviest consumers of water and chemicals. Consequently, it discharges an immoderate polluted effluent [1]. There is a significant challenge in effluent treatment from textile industry since, it has a complex composition of chemicals and dyes used in the diverse stages of textile process, producing effluents with elevated load of contaminants which are difficult to remove [1,2]. Textile wastewaters are mostly toxic, they could contain carcinogenic and mutagenic compounds and have low biodegradability rate, therefore, it is imperative to remove contaminants from these effluents before release them. In addition, the dissolved solids present in the wastewater cause an increase in the concentration of soluble salts, therefore, the water cannot be recycled industrially and much less reused as water for irrigation or domestic use. Additionally, textile wastewater also contains heavy metals that are toxic for aquatic biodiversity and for humans as well [2]. The physicochemical characteristics and composition of the textile wastewater depend on different factors such as the stage of the process from which it was released, the country, the machinery used for its management, and the season due to demands of the market for certain types of clothing for each period of the year [3].

In the world, there are more than 100 thousand commercial dyes and approximately 15 % of the dye annual production is discharged into body waters without an appropriated treatment harming the environment and society health. It is understood that textile industry is still an important economic support for some developing countries, where supply of fresh water is an important issue; therefore, it is imperative to treat textile wastewater in order to preserve unpolluted water resources which are priceless for economic and social development [4].

In Perú, the population of alpacas is 3 million 590 thousand according to the CENAGRO statistics in 2012, they are produced in places of high altitude where agriculture production is very difficult and the level of poverty is high. Due to its incredible features such as softness and luxurious, the demand for clothing of high-quality alpaca wool has been increasing which is beneficial for those poor regions [5].

Several treatment methods have been reported for removing pollutants from effluents, such as advanced oxidation processes (AOPs), which correspond to the physical and chemical mechanisms where free

* Corresponding author.
E-mail address: rteran@ucsm.edu.pe (R. Terán Hilares).

https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.106144
Received 2 July 2022; Received in revised form 17 August 2022; Accepted 25 August 2022
Available online 29 August 2022
1350-4177/© 2022 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE
TESIS UCSM

UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DE SANTA MARÍA

***Anexo 2**. Presentación del resumen titulado "Degradación del colorante Rojo-G utilizado en el teñido de fibra de alpaca por procesos Fenton y foto-Fenton asistido por cavitación hidrodinámica" en el 65º Congreso Internacional de Agua, Saneamiento, Ambiente y Energías Renovables organizado por la ACODAL (Colombia).*

Degradación de colorante Rojo-G utilizado en el teñido de fibra de alpaca porprocesos Fenton y foto-Fenton asistido por cavitación hidrodinámica

Miguel Angel de Dios Flores Alarcón[1], Rafaela Yoselin Arenas Jarro[1], Kiara Alejandra García Bustos[1],Gilberto Jesús Colina Andrade[1], David Alfredo Pacheco Tanaka[1], Ruly Terán Hilares[1]*

[1]Departamento de Ciencias e Ingenierías Biológicas y Químicas, Universidad Católica de Santa María— UCSM, Urb. San José s/n—Umacollo, Arequipa 04000, Perú.
**Autor corresponsal:* Departamento de Ciencias e Ingenierías Biológicas y Químicas, Universidad Católica de Santa María— UCSM, Urb. San José s/n—Umacollo, Arequipa 04000, Perú. Email: rteran@ucsm.edu.pe

Abstract

Hydrodynamic Cavitation (CH) corresponds to the formation, growth and violent collapse of micro-nano bubbles generated by devices such as an orifice plate or Venturi tubes resulting in the release of large amounts of energy, hot spots, turbulence, and oxidants radicals, which together can break down pollutants in industrial effluents. One of the effluents which involves a great challenge for its treatment, are those coming from textile industry. The cavitation process can be intensified in combination with advanced oxidation processes such as Fenton and photo-Fenton usingultraviolet (UV) light. An experimental design for the optimization of Fenton processes with different concentration levels for H_2O_2 and $FeSO_4$ was carried out. Subsequently, under optimized Fenton process a photo-Fenton was evaluated. The model turned out to be significant and well adjusted, so the equation attended to predict the behavior of the response variable. Finally, the exposure of the Red-G dye to UV light was added in the optimized system of Fenton processes assisted by CH, significantly, enhancing the degradation to more than 99% in 15 minutes of treatment. The present study demonstrates that the Fenton processes assisted by hydrodynamic cavitation adding UV light treatment are efficient for the degradation of the Red-G dye used in the dyeing of alpaca wool, therefore might result in an interesting option for treatment of textile effluents.

KeyWords: Red-G dye; Alpaca wool; hydrodynamic cavitation; photo-Fenton process.

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

***Anexo 3**. Presentación del resumen titulado "Degradación del Rojo-G utilizado en el teñido de fibra de alpaca por cavitación hidrodinámica" en el 10º Congreso Internacional en Gestión del Agua en Minería y Procesos Industriales" organizado por GECAMIN (Chile).*

watercongress2022 | 10th International Congress on Water Management in Mining and Industrial Processes

Degradación del Rojo-G utilizado en el teñido de fibra de alpaca por cavitación hidrodinámica

Miguel Angel de Dios Flores Alarcón [1], Rafaela Yoselin Arenas Jarro [1], Gilberto Jesus Colina Andrade [1], David Alfredo Pacheco Tanaka [1], Ruly Terán Hilares [1*]

1. *Departamento de Ciencias e Ingenierías Biológicas y Químicas, Universidad Católica de Santa María—UCSM, Urb. San José s/n—Umacollo, Arequipa 04000, Peru.*

RESUMEN

Introducción: Cavitación hidrodinámica (CH) corresponde a la formación, crecimiento y colapso violento de micro-nano burbujas generadas por dispositivos como una placa de orificios y/o tubos Venturi. El colapso violento de cavidades resulta de la liberación de gran cantidad de energía, *"hot spots"*, turbulencia y radicales oxidantes, que en conjunto pueden degradar contaminantes recalcitrantes o fraccionar la materia orgánica de cualquier tipo de efluente. Además, el proceso de cavitación puede ser intensificado combinando con procesos de oxidación avanzada (UV y Fenton), lo que resulta en un proceso altamente eficiente. El presente estudio tiene por objetivo diseñar un dispositivo de cavitación tipo Venturi + Placa de orificios, y aplicar el dispositivo en un sistema de cavitación para la degradación del colorante Rojo-G utilizado ampliamente en el teñido de la fibra de alpaca.

Metodología: Inicialmente se diseñó el dispositivo de cavitación en el programa ANSYS – *Design modeler* con las dimensiones reales del dispositivo propuesto. Posteriormente, se construyó la malla respectiva y se procedió a realizar la simulación empleando el programa FLUENT de ANSYS versión gratuita para estudiantes. Para el modelamiento se consideraron los modelos multifásico (agua-vapor de agua), *K-epsilon* y *Schnerr-Sauer* para cavitación. Se realizó el modelamiento considerando 4.5 bar de presión de entrada en el sistema y se culminó cuando convergieron las soluciones de los modelos considerados.

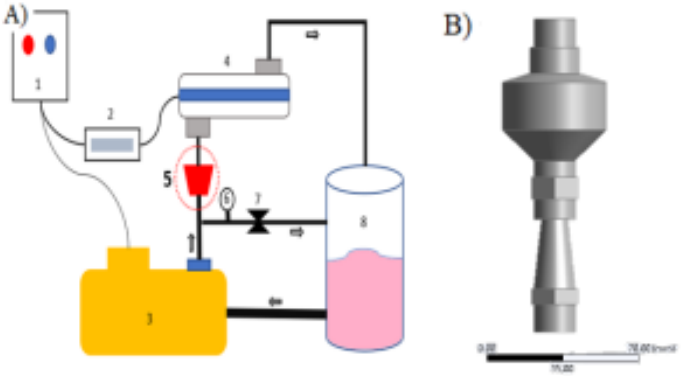


Figura 1. A) Sistema de cavitación hidrodinámica compuesto por: panel eléctrico (1), generador de luz ultravioleta (2), bomba (3), cámara de luz ultravioleta (4), dispositivo de cavitación (5), manómetro (6), válvula (7), depósito de recirculación (8). B) Diseño del dispositivo de cavitación.

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE
TESIS UCSM

UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DE SANTA MARÍA

watercongress2022

10th International Congress on Water Management in Mining and Industrial Processes

Certificado de Asistencia

Este certificado es emitido para:

MIGUEL ANGEL DE DIOS FLORES ALARCON

71433105

Asistencia 100%

7 - 9 septiembre 2022 .Santiago, Chile

Duración: 36 Horas

Carlos A. Barahona

Director Académico

GECAMIN
Conferencias para la Minería

Nombre: Gestión de Capacitación en Minería

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis

REPOSITORIO DE TESIS UCSM

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA

Anexo 4. *Artículo científico titulado "Efficient Dye Removal from Real Textile Wastewater Using Orange Seed Powder as Suitable Bio-Adsorbent and Membrane Technology" publicado en la revista "Water" del MDPI.*

water

MDPI

Article

Efficient Dye Removal from Real Textile Wastewater Using Orange Seed Powder as Suitable Bio-Adsorbent and Membrane Technology

Miguel A. D. Flores Alarcón [1], Claudia Revilla Pacheco [1], Kiara Garcia Bustos [1], Kevin Tejada Meza [1], Felix Terán-Hilares [2], David. A. Pacheco Tanaka [1], Gilberto J. Colina Andrade [1] and Ruly Terán-Hilares [1,*]

[1] Laboratorio de Bioprocesos, Facultad de Ciencias Farmacéuticas, Bioquímicas y Biotecnológicas, Universidad Católica de Santa María—UCSM, Urb. San José s/n—Umacollo, Arequipa 04000, Peru
[2] Laboratorio de Investigación Agroindustrial, Universidad Nacional José María Arguedas, Av. 28 de Julio N° 1103, Talavera—Santa Rosa, Andahuaylas 03701, Peru
* Correspondence: rteran@ucsm.edu.pe; Tel.: +51-054-382038

Abstract: Textile wastewater is widely produced and its discharge without treatment contributes to environmental pollution. The adsorption process is a suitable and eco-friendly process due to its low initial cost, no formation of degradation products, operation simplicity, insensitivity to toxic compounds, and the possibility of removal from greatly diluted solutions. Orange seed (OS) powder, from which lipids were removed by hexane extraction, was evaluated as a bio-adsorbent to remove dyes from real textile wastewater. In the screening step, pH was a more significant variable (p-value < 0.05) than bio-adsorbent dosage, temperature, stirring speed, and process time. Moreover, under optimized conditions (pH = 2.6, 0.58 g/L from OS powder and 26 °C), more than 95% of the dye was removed from real textile wastewater. Additionally, the dye removal percentage was reduced by only 4% when the volume of textile wastewater was increased from 0.05 L to 10 L. Then, 96% turbidity was removed using a 3 µm tubular ceramic membrane at a pH of 11. Furthermore, the permeate flux through the membrane was kept constant for longer than was observed at low pH (<11). Therefore, the proposed process is an interesting option, due to the fact that orange seeds are currently not valorized and, combined with the membrane process, this could prove a suitable option for the treatment of real textile wastewater.

Keywords: bio-adsorbent; membranes; orange seeds; textile wastewater; environmental pollution

check for updates

Citation: Flores Alarcón, M.A.D.; Revilla Pacheco, C.; Garcia Bustos, K.; Tejada Meza, K.; Terán-Hilares, F.; Pacheco Tanaka, D.A.; Colina Andrade, G.J.; Terán-Hilares, R. Efficient Dye Removal from Real Textile Wastewater Using Orange Seed Powder as Suitable Bio-Adsorbent and Membrane Technology. *Water* **2022**, *14*, 4104. https://doi.org/10.3390/w14244104

Academic Editor: Xuwang Zhang

Received: 13 November 2022
Accepted: 13 December 2022
Published: 16 December 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

1. Introduction

The textile industry is one of the world's major polluters [1]. Moreover, it is well-known as one of the most complex manufacturing industries, with high water, energy, and chemical resource consumption releasing a large number of hazardous effluents [2]. Therefore, the treatment of textile effluents is essential to protect the ecosystem and enable further recycling of the treated effluent for irrigation purposes, reuse in textile manufacturing processes, or cleaning activities [1].

Around 10,000 different kinds of dyes have been produced and are available on the market today with an estimated annual production of 700,000 tons [3]. Textile wastewater contains various chemicals (e.g., azo dyes, anthraquinone dyes, derivatives of indigo, xanthene dyes, phthalocyanine dyes, nitrated and nitrosated dyes, diphenylmethane and triphenylmethane dyes, and cyanines), and inorganic compounds such as metals [4]. Around 15–50% of the azo-type dyes do not bind to the fabric during the dyeing process and are released in many developing countries into wastewater which is used for irrigation in agriculture. This is also very damaging for soil microbial communities, germination, and plant growth [5]. The toxicity of dyes has also aroused public concern, since most of them are resistant to biodegradation, and they could trigger a high risk of developing neoplastic

Publicación autorizada con fines académicos e investigativos
En su investigación no olvide referenciar esta tesis