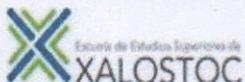




UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS



Ayala, Mor., a 09 de septiembre de 2020

Asunto: Votos Aprobatorios

**DRA. JOSEFINA VERGARA SÁNCHEZ
DIRECTORA DE LA EESX
P R E S E N T E**

Por este conducto comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de tesis intitulado **DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE AZOCOLORANTES EN AGUA UTILIZANDO ÓXIDO DE MANGANESO Y ÓXIDO DE TITANIO COMO CATALIZADORES** realizado por *Adriana Guerrero Salas*, pasante de la Licenciatura en Ingeniería Industrial, habiéndolo encontrado satisfactorio por lo cual otorgamos nuestro voto aprobatorio para que continúe con los trámites correspondientes.

Atentamente
Por una humanidad culta
Una universidad de excelencia

Dra. Josefina Vergara Sánchez

Dr. Gregorio Bahena Delgado

Dr. José Luis Gadea Pacheco

Dr. César Torres Segundo

Dr. Esteban Montiel Palacios

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

JOSEFINA VERGARA SANCHEZ | Fecha:2020-09-09 14:51:05 | Firmante

hN2QO3JgmZPOdiYcOFzRSiNnS/+nAZVO329aAf1xLpotZfAehFXow7WXw0Py1Osgv6PivRil/DtIIFXpJJBecve4v4V5qBYDvqJ3neO/OnxyqZPFcrN3q/YGZUPuG5RjLA9+nqEoK
WzkHhsG45Uy1YI8ieepow+kXYtaoJo59v4RShUurF/SgzKdwgVcKJHDzMO18riaNzV7P5N5cG5h6hOTaYaWh9sPvMuAmlfENRRDuBAD1PGiyEavYo1GNeQwukVyTxXKaUbtD
mEymn7PA1Nj6PKNWNctgWSkv+eeg570/hRoJ6+ZGYyIXG6cJRKpRSLsNdFARXE8Co1qFqQ==

CESAR TORRES SEGUNDO | Fecha:2020-09-09 14:55:44 | Firmante

m2Awr+aO0K0rHs1WINE6LiszEbHCXf7KH8yoPhvSt2Nmkc4sm7lpD9C8wNj3gqjKCXqDmBcuhtwOrWuZwOfXnxePGJm3rt1gQrQtzzT7/2p9E+KktA3FvJlYrYeup3NclbHKTSI2
AfXObdMUmn77L91AsnPWPPrvOne0PNwPr6xk10tGySxZrWE6xehkoyj5i2REFM/3fgPJ+h+MHgy7WLZUEgaV2RM79gad9InM7vyJ7T4BcAWm5YqTW2y9glDWqvJqzm3PJhXm
M/ykpuceidx6vUAmQCjYIGTFP4YTP55BA2gZglhej07KfCn4VHQjArSVsS0iRHEF1bGJkW3EQ==

ESTEBAN MONTIEL PALACIOS | Fecha:2020-09-09 18:40:34 | Firmante

4e8YIPF+YLRbRem74qW5f9iOaFsQJ+yquY+TCqqd2GubzinQWwkZkiXRTMYLhveJ5FZIUqCd4UEToB4pUPLVzXjZ+A3MX9mRaQ6as3CYeexDM+jaOOBjfm6Kiet0jAJV77ejWk
qww5lPgXWWWVf44VKmUXs985iWfSf7dUJCI7uL+Nxjw03Y8bmNT1a5g3czll8vQauSRh1bvVSlkhp+3zUjla3BelDXW9IMWWW9VUln+/asa198UEzhuco664qbSF/YruL0/RRYIPz4ra4
ecF4ChT9SNwhq+VW7gU/2trgpzz/qW2UpOzG/4bJD9uefe6oX8ljkFIS8T/SifgRrQY/NA==

JOSE LUIS GADEA PACHECO | Fecha:2020-09-10 19:31:34 | Firmante

TS2jtlgPHxlylw6enUpY4+2y4FSqQchUazg93VG5PMrDmasohWX05E6ZVwyN+utJSiKh/RWD1xR4lluvR7vp2CD6dG+WQqz3thEYe5sXr9VczFNjAXyPk+RPud/zTiUfNioVUBw
ASYpAfOmae5pWfHG1iJJSveqJhY+qcyWz5OaEgNgXgn84GmrfYuZZcH1vS8wLZTEM8bydUcZ4OCTRWLjgr04uy6IHVU51HtOxmKfXzYldjuk8ImM4tAkn51OKIWT7ydKTIU
CKRJCbwGXT3wU6wDC+HtrJJSnidQcoz0oQsBEAyFibE5xeAFXjsqivGTERWSXkhcq3ntdg==

GREGORIO BAHENA DELGADO | Fecha:2020-09-14 23:56:54 | Firmante

mA4Eijs1C1A4YsqJmO8oCXt+5s9ZM+6QsabqcBepnSgcH7Py3jCVgITibhaf0MmJTX5kU29eXvcV/wHrflHLMfMukfkwy2wjXXwa3iOKF6sQbBnUkLMWqCfWYg1x11immEFFw
Ww9X1TAM0QG6JDpJfG7XiXpE8mzZTzcc4FDXc8plyHnepJmF3Vgk3LEsd6pZSMVgiQZW2k9G2r3h199jRXEKp5RtmgzIZRtpI7WwUJGKtXE1CDfhsK8AgI+ziFikxO9HBY8dK
q17Hi8VCDbIdfYXMy3sF5UqYejf4NNtjKkPrqJ23+9t20DbIVRahUsQm6rT4u2aER1F63uyQg==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o
escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



ayAGij

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/x2ATpTpXVZAeTd57vEqp6NPZCNWCmcrx>



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS
ESCUELA DE ESTUDIOS SUPERIORES DE XALOSTOC

**Degradación fotocatalítica de azocolorantes en agua
utilizando óxido de manganeso y óxido de titanio como catalizadores.**

TESIS

Que Presenta:

ADRIANA GUERRERO SALAS

Para obtener el título de:

INGENIERO INDUSTRIAL.

Directores:

Dr. Esteban Montiel Palacios.

Dr. César Torres Segundo.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco --a dios por guiarme en el camino, permitirme conocer a personas muy valiosas.

Gracias a mis padres, abuelitos, a paco, a mis hermanos y amigos Deni, Fernando, Pedro, por ser mis principales motores día a día, por creer en mis expectativas, por los consejos y el apoyo incondicional que me brindaron en este largo camino, que a pesar de los malos momentos nunca me dejaron sola.

Agradezco a mi director de tesis por su enorme apoyo y a los docentes de la Escuela de Estudios Superiores de Xalostoc, por haberme compartido sus conocimientos, guiarme en este tema de investigación con su paciencia, y su rectitud como docente.

Agradezco a la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, a la Escuela de Estudios Superiores de Xalostoc, al Laboratorio de Análisis y Sustentabilidad Ambiental, al Cuerpo Académico “Investigación en Ingeniería Aplicada y Sustentabilidad Ambiental” y al proyecto PRODEP UAEMOR-CA-161 [511-6/18-8304] por la beca otorgada.

DEDICATORIAS

Dedico este trabajo a dios, a mi familia, a una persona muy especial, a mis amigos y a todas las personas que me brindaron su apoyo con sus conocimientos, gracias a esos momentos difíciles en los cuales todos me guiaron.

Dedico también este trabajo de investigación a mi director de tesis quien fue el que me brindo la oportunidad de trabajar con él para poder desarrollar el tema quien me guiaba día tras día para poder lograrlo.

RESUMEN

Este estudio se realizó en el Laboratorio de Análisis y Sustentabilidad Ambiental dentro de las instalaciones de la Escuela de Estudios Superiores de Xalostoc. El objetivo principal fue eliminar contaminantes orgánicos presentes en agua mediante fotocatalisis heterogénea, específicamente la degradación de los colorantes Negro Ácido 52 y Negro Ácido 210.

La degradación de los colorantes Negro Ácido 52 y Negro Ácido 210 se realizó utilizando un reactor tipo Batch con una disolución del colorante de 0.1 mM, utilizando como catalizadores dióxido de titanio (TiO_2) y óxidos de manganeso, y peróxido de hidrógeno a una concentración de 19.6 mM a un pH ajustado entre 2.9 y 3.3.

El Mn_2O_3 fue obtenido mediante el tratamiento térmico del MnO (manganosita) mientras que el TiO_2 fue usado como se adquirió del proveedor. Estos catalizadores fueron caracterizados mediante difracción de Rayos X, microscopia electrónica de barrido y Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS). Se calcularon tamaños de cristal de 41 y 44 nm para el TiO_2 y Mn_2O_3 , respectivamente. Se observó que las partículas de TiO_2 fueron más uniformes y de menor tamaño que las de Mn_2O_3 .

Los resultados obtenidos indican que el colorante Negro Ácido 52 presenta menor resistencia al tratamiento de degradación en comparación con el Negro Ácido 210. En este estudio, en dos horas de tratamiento, se lograron una decoloración y mineralización del 99 y 90%, respectivamente, cuando se degradó el colorante Negro Ácido 210 con TiO_2 y radiación UV. Por otro lado, cuando se utilizaron bixbyta (Mn_2O_3) y radiación visible, se alcanzó un porcentaje de degradación del 66% del colorante Negro Ácido 52 (en tres horas de tratamiento).

El estudio realizado permite determinar que la fotocatalisis heterogénea, con TiO_2 como catalizador y radiación ultravioleta, es una opción para el tratamiento de aguas que contienen azocolorantes Negro Ácido 52 y Negro Ácido 210.

Contenido

AGRADECIMIENTOS	i
DEDICATORIAS	ii
RESUMEN	iii
Lista de tablas	4
Lista de figuras.....	5
CAPÍTULO 1	6
1.1 introducción.....	6
1.2 HIPÓTESIS.....	8
1.3 OBJETIVOS.....	8
1.3.1 OBJETIVO GENERAL.....	8
1.3.2 OBJETIVOS PARTICULARES.....	8
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.....	9
2.1 El agua en la tierra.....	9
2.2 Aguas residuales.....	11
2.3 Tipos de contaminantes en las aguas residuales.....	12
2.3.1 Contaminantes físicos.....	12
2.3.2 CONTAMINANTES QUÍMICOS.....	12
2.3.3 Contaminantes biológicos.....	15
2.4 Colorantes.....	17
2.4.1 Clasificación de los colorantes según su origen.....	17
2.4.2 Clasificación tintórea de los colorantes.....	18
2.5 AZOCOLORANTES NEGRO ÁCIDO 52 Y NEGRO ÁCIDO 210.....	24
2.6 Tipos de tratamientos de aguas residuales.....	26
2.6.1 OPERACIONES FÍSICAS UNITARIAS.....	26

2.6.2 PROCESOS BIOLÓGICOS UNITARIOS.	28
2.6.3 PROCESOS QUÍMICOS UNITARIOS.....	28
2.7 Procesos avanzados de oxidación.....	29
2.7.1 Procesos Avanzados de Oxidación no Fotoquímicos	31
2.7.2 Procesos Avanzados de Oxidación Fotoquímicos	33
2.8 Procesos utilizados en la eliminación de colorantes.	34
2.8.1 Procesos convencionales en la eliminación de colorantes.....	34
2.8.2 Procesos avanzados de oxidación en la eliminación de colorantes.	36
2.9 Fotocatálisis heterogénea.....	37
2.10 Parámetros que influyen en el proceso fotocatalítico.	38
2.11 Eliminación de colorantes mediante fotocatalisis heterogénea.	40
2.12 Catalizadores.....	42
2.13 Parámetro monitoreado durante el tratamiento fotocatalítico de los azocolorantes.	45
2.13.1 Absorbancia.....	45
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA.....	47
3.1 Material y equipo.	47
3.2 Procedimiento.....	49
3.2.1 Síntesis de catalizadores	49
3.2.2 Caracterización de catalizadores	49
3.2.3 Sistema experimental utilizado en la degradación fotocatalítica de los azocolorantes.	50
CAPÍTULO 4. RESULTADOS.	51
4.1 Caracterización de catalizadores.	53
4.2 Pruebas fotocatalíticas realizadas para obtener las condiciones óptimas para la degradación del azocolorante NA210.	59

4.2.1 Degradación del azocolorante Negro Ácido 210 empleando diferentes concentraciones de NA210 y TiO ₂ como catalizador.	60
4.2.2 Degradación del azocolorante Negro Ácido 210 empleando diferentes intensidades de radiación y TiO ₂ como catalizador.....	61
4.2.3 Degradación del azocolorante Negro Ácido 210 empleando diferentes concentraciones de TiO ₂ como catalizador.....	62
4.2.4 Degradación del azocolorante Negro Ácido 210 empleando diferentes concentraciones de H ₂ O ₂ y TiO ₂ como catalizador.	63
4.3 Degradación del azocolorante Negro Ácido 52 utilizando como catalizador óxidos de manganeso.	64
4.3.1 Degradación del azocolorante NA52 utilizando Mn _x O _y , calcinados a diferentes temperaturas, y radiación visible.	64
4.3.2 Degradación del azocolorante Negro Ácido 52 utilizando Mn ₂ O ₃ como catalizador y radiación visible y UV	65
4.4. Degradación del azocolorante Negro Ácido 210 utilizando Mn ₂ O ₃ como catalizador y radiación visible y UV.	66
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	69
CAPITULO 6. RECOMENDACIONES	71
CAPÍTULO 7. REFERENCIAS.....	72

Lista de tablas.

<i>Tabla 1: Principales compuestos orgánicos presentes en el agua.</i>	14
<i>Tabla 2: Clasificación química de los colorantes.</i>	21
<i>Tabla 3. Características generales del Negro Ácido 52.</i>	25
<i>Tabla 4. Características generales del Negro Ácido 210.</i>	25
<i>Tabla 5: Procesos Avanzados de Oxidación clasificados en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos.</i>	30
<i>Tabla 6. Reactivos utilizados en la parte experimental.</i>	47
<i>Tabla 7. Equipo utilizado en la degradación de los colorantes Negro Ácido 52 y Negro Ácido 210.</i>	47
<i>Tabla 8. Descripción del equipo utilizado en la parte experimental.</i>	48
<i>Tabla 9. Características de las lámparas utilizadas en los experimentos.</i>	50
<i>Tabla 10. Comparación de valores de rendimiento energético alcanzados en este trabajo y otros estudios relacionados.</i>	68

Lista de figuras.

Figura 1: Disponibilidad de agua en el planeta (CONAGUA, 2016).	9
Figura 2: Disponibilidad de agua dulce en el planeta (CONAGUA, 2016).....	10
Figura 3: Estructura química del colorante índigo.	17
Figura 4: Estructura química del azocolorante Negro Ácido 52 ($C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$).	24
Figura 5: Estructura química del azocolorante Negro Ácido 210 ($C_{34}H_{25}K_2N_{11}O_{11}S_3$).	24
Figura 6: Esquema del proceso de fotocatalisis heterogénea (Hernández, 2008).	38
Figura 7: Espectro de emisión de la lámpara de luz blanca.	51
Figura 8: Espectro de emisión de la lámpara 2 (radiación UV)	52
Figura 9: Difractograma del catalizador TiO_2	53
Figura 10: Micrografía de TiO_2 aumentada 50000X.	54
Figura 11: Composición química del catalizador (TiO_2) determinada mediante EDS.....	55
Figura 12: Difractograma del catalizador Mn_2O_3	56
Figura 13: Micrografía de Mn_2O_3 aumentada 50000X.	57
Figura 14: Composición química del catalizador (Mn_2O_3) determinada mediante EDS.	58
Figura 15: Experimentos realizados a diferentes concentraciones de colorante, $[TiO_2] = 100$ mg/L, $[H_2O_2] = 19.6$ mM y $pH = 3.0$ utilizando lámpara UV con FP. de 0.39.	60
Figura 16: Experimentos realizados a diferentes concentraciones de colorante, $[TiO_2] = 100$ mg/L, $[H_2O_2] = 19.6$ mM y $pH = 3.0$ utilizando diferentes lámparas UV.....	61
Figura 17: Experimentos realizados a diferentes concentraciones de catalizador, $[NA210] = 0.1$ mM, $[H_2O_2] = 19.6$ mM y $pH = 3.0$ utilizando lámpara UV con FP. de 0.5.....	62
Figura 18: Experimentos realizados a diferentes concentraciones de H_2O_2 , $[NA210] = 0.1$ mM, $[TiO_2] = 200$ mg/L y $pH = 3.0$ utilizando lámpara UV con FP. de 0.5.....	63
Figura 19: Degradación del NA52 con radiación visible y Mn_xO_y obtenidos a diferentes temperaturas: (a) 600, (b) 700, (c) 800 y (d) 900°C.	64
Figura 20: Degradación del NA52 con Mn_2O_3 empleando (a) luz UV y (b) luz blanca.	65
Figura 21: Degradación del NA210 con Mn_2O_3 empleando (a) luz UV y (b) luz blanca.	66

CAPÍTULO 1

En este capítulo se da un panorama general de la problemática ocasionada por la presencia de colorantes en agua, se presenta la hipótesis de trabajo que sirve de base para la realización de esta investigación y los objetivos que se pretenden alcanzar con este estudio.

1.1 INTRODUCCIÓN.

La industria textil presenta un gran potencial de impacto sobre el medio ambiente, debido a los grandes volúmenes de agua residual que genera (entre 80 y 200 m³ de aguas residuales por tonelada de producto) los cuales tienen un alto contenido de materia orgánica, pH variable, elevada temperatura y una fuerte coloración provocada por colorantes (Chacón, 2006).

La contaminación de cuerpos de agua con colorantes sintéticos, resultado del vertido de las aguas residuales de la industria textil, es un problema latente de nuestra sociedad. La presencia de colorantes, aun en concentraciones mínimas de 1.0 ppm, es suficiente para ocasionar su deterioro estético. No obstante, la repercusión más drástica de su presencia se verifica en los procesos fotosintéticos, donde la reducción de la penetración de la radiación solar disminuye la capacidad de auto-regeneración del recurso hídrico, afectando la biota acuática en general. Además, se ha demostrado que pueden ejercer una acción carcinogénica, mutagénica y teratogénica en diferentes organismos, impactando, incluso, en la salud humana (Zuleta, 2013).

A causa de la gran estabilidad de los colorantes (en particular, los azocolorantes), los procesos convencionales para el tratamiento de aguas residuales tales como adsorción, floculación y procesos de lodos activados no son suficientes para la decoloración de los efluentes textiles, ya que no pueden remover eficientemente estos compuestos orgánicos o generan contaminantes secundarios que pueden ser más tóxicos para el medio ambiente y requieren, por lo tanto, de un tratamiento adicional.

Una alternativa al tratamiento convencional de las aguas residuales es la oxidación fotocatalítica la cual ha despertado un gran interés debido a que las investigaciones

han mostrado la degradación de contaminantes orgánicos a bajas y medianas concentraciones, con una generación baja de contaminantes secundarios (Hernández, 2008).

La fotocatalisis es un proceso avanzado de oxidación que utiliza materiales semiconductores como catalizador. El material más utilizado es el TiO_2 , sin embargo, tiene como inconveniente que necesita radiación ultravioleta para su activación. Es por eso que se están investigando otros catalizadores alternativos que permitan superar esta desventaja, es decir que puedan ser activados con radiación visible.

En este estudio se comparó el desempeño de dos catalizadores (TiO_2 y Mn_2O_3), en la degradación fotocatalítica de los colorantes Negro Ácido 52 y Negro Ácido 210.

La importancia de efectuar estos estudios desde el punto de vista de un ingeniero industrial radica en que éstos son profesionistas con conocimientos, habilidades, actitudes y valores orientados a la optimización de recursos y a la mejora continua de los sistemas productivos de bienes y servicios en organizaciones nacionales e internacionales; con un sentido ético de responsabilidad social y desde una perspectiva sostenible. La presencia de contaminantes en el agua indica que los procesos son susceptibles de ser mejorados ya que se está desperdiciando materia prima y dañando al ambiente, temas de incumbencia del ingeniero industrial. Además, al realizar estos estudios, están más conscientes de los altos costos del tratamiento de aguas residuales (costos que también deberían ser considerados parte de los procesos productivos).

1.2 HIPÓTESIS

El óxido de manganeso permitirá una mayor eficiencia que el TiO_2 en la degradación de los colorantes textiles Negro Ácido 52 y Negro Ácido 210 debido a que puede ser activado con radiación visible.

1.3 OBJETIVOS.

A continuación, se presentan el objetivo general y los objetivos particulares que se propusieron para realizar esta investigación.

1.3.1 OBJETIVO GENERAL.

Eliminar mediante un tratamiento fotocatalítico, usando catalizadores que puedan activarse mediante radiación visible, azocolorantes presentes en agua.

1.3.2 OBJETIVOS PARTICULARES.

- Obtener el catalizador Mn_2O_3 mediante la calcinación de MnO .
- Caracterizar los catalizadores TiO_2 y Mn_2O_3 mediante difracción de Rayos X, microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva de Rayos X.
- Realizar pruebas de degradación fotocatalítica del colorante NA210, con el catalizador TiO_2 , para determinar las condiciones óptimas de operación.
- Monitorear el proceso de degradación fotocatalítica mediante la medición de la absorbancia.
- Comparar los resultados obtenidos en la degradación de los colorantes con los diferentes catalizadores para elegir el que tenga el mejor desempeño.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

En este capítulo, se presentan diferentes temas que sustentan este estudio: los diferentes contaminantes (en particular, colorantes) en agua, los tratamientos para eliminarlos (entre ellos los tratamientos avanzados de oxidación), fotocátalisis heterogénea, antecedentes relacionados con la investigación, entre otros.

2.1 EL AGUA EN LA TIERRA.

El agua es un recurso natural renovable, pero renovar la calidad del agua residual es una tarea compleja. En el mundo existe una disponibilidad promedio de agua de 1386 millones de km³. De la cual el 2.5% es agua dulce (CONAGUA, 2016). En la Figura 1 se muestra la disponibilidad de agua en el planeta.

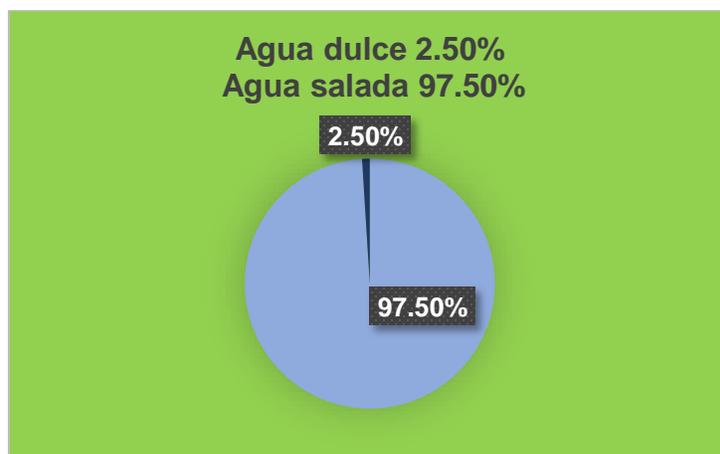


Figura 1: Disponibilidad de agua en el planeta (CONAGUA, 2016).

De los 35 millones de km³ de agua dulce, 24.4 millones de km³ forman parte de glaciares, hielo y nieve, 10.5 millones de km³ se encuentran en mantos acuíferos y únicamente un porcentaje menor al 0.30% se encuentran en ríos y lagos. En la Figura 2 se muestra la disponibilidad de agua dulce en el planeta (CONAGUA, 2016).

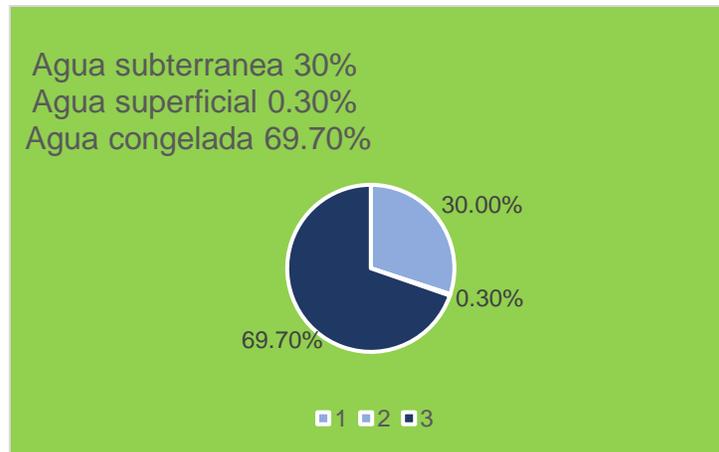


Figura 2: Disponibilidad de agua dulce en el planeta (CONAGUA, 2016).

El agua dulce es aquella que tiene una baja concentración de sales minerales disueltas. Un litro tiene más o menos 0.1 g de sales disueltas, mientras que uno de agua salada puede contener entre 33 y 38 g de sal (SEMARNAT, 2016).

A nivel mundial el agua extraída de fuentes superficiales y mantos acuíferos se destina principalmente a la agricultura (70%) y a la industria (19%). México se encuentra entre los diez países con mayor extracción de agua. En 2015 se extrajeron 85 800 hm³ de agua, de los cuales el 76.30% se empleó en la agricultura y 9.1% en la industria (CONAGUA, 2016; SINA,2020).

Morelos se encuentra en una región -hidrológica administrativa IV (BALSAS)- donde el grado de presión sobre el recurso hídrico es alto. En 2015 en Morelos se extrajeron, 1 313.4 hm³ de agua, de los cuales el 75.1% se destinó al uso agrícola y el 3.6% al industrial (CONAGUA, 2016; SINA,2020).

2.2 AGUAS RESIDUALES.

La tendencia del ser humano a lo largo del tiempo es a deteriorar el ambiente, al producir algún grado de contaminación al mismo, lo que se conoce como “huella de carbono”. Actualmente, el planeta presenta severos problemas ambientales relacionados con la contaminación del agua, aire y suelo.

Hoy en día existen numerosos problemas ambientales provocados por las actividades industriales, que ocasionan efectos nocivos en el ser humano y su entorno.

Es claro que no es posible cambiar drásticamente los hábitos de vida, en particular la satisfacción de las necesidades de vestido, que conlleva el uso de ropa diseñada con nuevas telas, cuya producción involucra procesos altamente contaminantes por la cantidad de agua que utiliza, ya que gran parte del proceso productivo se efectúa en húmedo (Salas, 2003), y los grandes volúmenes de aguas residuales que genera.

Las aguas residuales de la industria textil han llegado a ser en muchos lugares un problema que iguala o supera al de las aguas negras domésticas. Su descarga en los cuerpos de agua afecta los mecanismos fotosintéticos y daña la vida acuática debido a los residuos contaminantes y tóxicos contenidos en ella, de los cuales sobresalen los colorantes naturales y artificiales que se clasifican según su estructura en azocolorantes, antraquinónicos, indigoides, entre otros (Salas, 2003).

Además de la industria textil, los efluentes con colorantes pueden proceder de diferentes industrias, entre las cuales puede mencionarse la industria del curtido.

Los colorantes más utilizados son los Negros Ácidos. Si bien, los colorantes mencionados están presentes en la mayoría de los efluentes de la industria textil, ha sido muy poco estudiada su eliminación (Volzone, 2013).

En México existe la Norma Oficial NOM-001-SEMARNAT-1996 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Las industrias textiles generan aguas residuales que no cumplen con los límites máximos permisibles de la norma, las

cuales son descargadas, después de haber pasado por un tratamiento convencional, en los afluentes; la problemática es que dicho tratamiento no es suficiente para eliminar todos los residuos contaminantes, como los colorantes textiles, lo que representa un enorme problema ambiental. En particular esas aguas residuales se caracterizan por presentar un color intenso, alto pH, alta demanda química de oxígeno y gran biotoxicidad (Torres, 2018).

Por lo anterior, es necesario encontrar tratamientos adecuados para disminuir los efectos contaminantes de las diversas actividades industriales, en particular de los colorantes ya que afectan a la fotosíntesis y requieren O₂ para degradarse.

2.3 TIPOS DE CONTAMINANTES EN LAS AGUAS RESIDUALES.

En esta sección se describen los diferentes tipos de contaminantes presentes en las aguas residuales: físicos, químicos y biológicos.

2.3.1 CONTAMINANTES FÍSICOS.

Este tipo de contaminantes afectan el aspecto del agua y cuando flotan o se sedimentan interfieren con la flora y fauna acuáticas. Son líquidos insolubles o sólidos de origen natural y diversos productos sintéticos los cuales son arrojados al agua como resultado de las actividades del hombre (Metcalf y Eddy, 1996).

Ejemplos:

- Espumas.
- Residuos oleaginosos.
- Contaminación térmica
- Contaminación radioactiva.

2.3.2 CONTAMINANTES QUÍMICOS.

Este tipo de contaminantes comprenden compuestos químicos inorgánicos, así como orgánicos que se encuentran dispersos en el agua.

- **Contaminantes químicos inorgánicos.** Diversos productos disueltos o dispersos en el agua que provienen de descargas domésticas, agrícolas e industriales o de la erosión del suelo. Una de las consecuencias más importantes de estos contaminantes es su posible efecto tóxico, más que la disminución en oxígeno del

agua. Existen casos en los cuales los compuestos inorgánicos presentan una alta demanda de oxígeno, contribuyendo a la disminución de éste. Los sulfitos y los nitritos consumen oxígeno para oxidarse a sulfatos y nitratos respectivamente (Metcalf y Eddy, 1996).

Entre los principales se encuentran:

- Cloruros.
 - Sulfatos.
 - Nitratos.
 - Carbonatos.
 - Desechos ácidos
 - Alcalinos
 - Gases tóxicos disueltos en el agua como los óxidos de azufre, nitrógeno, amoníaco, cloro y sulfuro de hidrógeno.
- **Contaminantes orgánicos.** Los compuestos orgánicos están formados normalmente por combinaciones de carbono, hidrógeno y oxígeno, con la presencia, en determinados casos, de nitrógeno. También pueden estar presentes otros elementos como azufre, fósforo o hierro. Los principales grupos de sustancias orgánicas presentes en el agua residual son las proteínas (40 – 60 %), hidratos de carbono (25 – 50 %), y grasas y aceites (10 %). Otro compuesto orgánico presente en el agua residual es la urea, principal componente de la orina (Metcalf y Eddy, 1996).

El agua residual también contiene pequeñas cantidades de gran número de moléculas orgánicas sintéticas cuya estructura puede ser desde muy simple a extremadamente compleja.

En la Tabla 1 se presentan los principales compuestos orgánicos presentes en el agua.

Tabla 1: Principales compuestos orgánicos presentes en el agua.

Nombre	Aspecto	Empleo
Acroleína CH₂=CHCHO	Líquido soluble en agua, alcohol y éter.	Obtención de coloides metálicos, plásticos y perfumes.
Cloruro de metilo CH₃Cl	Gas incoloro soluble en agua y en alcohol.	En refrigeración.
Cloruro de metileno o diclorometano CH₂Cl₂	Líquido incoloro, insoluble en agua y soluble en hidrocarburos.	Solvente de resinas, aceites, grasas y ceras.
Clordano C₁₀H₆Cl₈	Líquido viscoso, insoluble en agua y soluble en hidrocarburos.	Poderoso insecticida.
Clorobenceno C₆H₅Cl	Líquido soluble en alcohol, cloroformo, éter y benceno.	Como solvente.
Antraceno C₁₄H₁₀	Hojuelas amarillentas de fluorescencia azul, insoluble en agua y soluble en benceno.	Se usa en colorantes.
Diclorobencenos C₆H₄Cl₂	Insolubles en agua y solubles en solventes orgánicos.	Como insecticidas y en la fabricación de colorantes.
Diclorodifluorometano (freón) Cl₂CF₂	Gas incoloro e inodoro, soluble en alcohol y éter.	En refrigeración y como extintor de incendios.
2,4 Dinitrofenol (NO₂)₂C₆H₃OH	Cristales solubles en agua, alcohol y éter.	Conservación de madera, indicador de pH y en síntesis de colorantes.
Naftalenos C₁₀H₈	Solubles en solventes orgánicos y solventes clorados.	Como colorantes y fluidos de calibración.
Cloroformo CHCl₃	Líquido poco soluble en agua, miscible con solventes orgánicos y aceites.	Como solvente de resinas, grasas, caucho y en extintores de fuego.
Bencidina C₁₂H₁₂N₂	Polvo cristalino soluble en agua, alcohol y éter.	Fabricación de colorantes.
Benceno C₆H₆	Líquido incoloro, inflamable, insoluble en agua.	Fabricación de medicamentos, plásticos (estireno), resinas fenólicas, nylon, colorantes (anilina), barnices, lacas y cuero sintético.
Tolueno C₆H₅CH₃	Líquido refrigerante, inflamable, insoluble en agua y soluble en alcohol y éter.	Materia prima de la industria orgánica, de colorantes y explosivos. Solvente orgánico.

2.3.3 CONTAMINANTES BIOLÓGICOS.

Los principales grupos de organismos presentes en aguas residuales se clasifican en organismos eucariotas, eubacterias y arqueobacterias.

Este tipo de contaminantes incluyen:

- Hongos.

Son protistas eucariotas aerobios, multicelulares, no fotosintéticos y quimio heterótrofos. La alimentación de muchos hongos es materia orgánica muerta. Siendo así los principales responsables de la descomposición del carbono en la biosfera junto con las bacterias (Metcalf y Eddy, 1996).

- Bacterias.

Algunas bacterias son inofensivas y otras participan en la degradación de la materia orgánica contenida en el agua.

Las bacterias se pueden clasificar como eubacterias procariotas unicelulares (Metcalf y Eddy, 1996). Las bacterias, en función de su forma, pueden clasificarse en cuatro grandes grupos:

- Esferoidales.

Reciben el nombre de cocos, tienen un diámetro entre 1 y 3 micras.

- Bastón

Conocidas como bacilos, tienen tamaños muy variables, entre 0.5 y 2 micras de ancho por 1 y 10 micras de largo.

- Bastón curvado

Pueden variar entre 0.6 y 1 micras de ancho por entre 2 y 6 micras de longitud.

- Con forma de espiral.

Pueden alcanzar longitudes del orden de las 50 micras.

- Filamentosas

Pueden llegar a superar las 100 micras.

- Algas

Las algas son organismos protistas eucariotas. Estos organismos pueden presentar serios inconvenientes en las aguas superficiales, puesto que pueden reproducirse rápidamente cuando las condiciones son favorables. La presencia de algas afecta el valor del agua de abastecimiento, ya que puede generar problemas de olor y de sabor (Metcalf y Eddy, 1996).

- Protozoos.

Los protozoos son microorganismos eucariotas cuya estructura está formada por una sola célula abierta. La mayoría de los protozoos son aerobios o facultativamente quimioheterótrofos anaerobios. Los protozoos de importancia en tratamiento de aguas son las amebas, los flagelados y los ciliados libres y fijos. Los protozoos se alimentan de bacterias y otros microorganismos microscópicos por lo que son capaces de mantener el equilibrio natural entre los diferentes tipos de microorganismos. Ciertos protozoos son también patógenos ejemplos de ellos son la giardia lamblia y el cryptosporidium (Metcalf y Eddy, 1996).

Plantas y animales. Las diferentes plantas y animales de importancia para el tratamiento de aguas tienen tamaños muy variados: desde los gusanos y rotíferos microscópicos hasta crustáceos macroscópicos. Los platelmintos y los asquelmintos son familias de gusanos importantes desde el punto de vista de la salud pública (Metcalf y Eddy, 1996).

- Virus.

Partículas parasíticas formadas por un cordón de material genético –ácido desoxirribonucleico (ADN) o ácido ribonucleico (RNA)- con una capa de recubrimiento proteínico. No tienen capacidad para sintetizar compuestos nuevos. Invaden las células del cuerpo vivo que los acoge y reconducen la actividad celular hacia la producción de nuevas partículas virales a costa de las células originales. Cuando muere la célula original, se liberan gran cantidad de virus que infectarán células próximas (Metcalf y Eddy, 1996).

2.4 COLORANTES.

Los colorantes son compuestos que contienen un grupo de átomos llamado cromóforos, que son los responsables de la coloración de la sustancia.

Un colorante es una sustancia que además de poseer color, o desarrollarlo a través de una reacción química, debe ser capaz de transferirlo al medio al cual se aplica.

2.4.1 CLASIFICACIÓN DE LOS COLORANTES SEGÚN SU ORIGEN.

Los colorantes, según su origen, se clasifican en dos tipos:

- Colorantes naturales.
- Colorantes artificiales.

Los colorantes naturales son aquellos tintes extraídos de plantas y animales. El índigo es el colorante natural más utilizado y se emplea en el teñido de telas de mezclilla, debido a su solidez y resistencia a la luz. El índigo se obtiene principalmente en Asia y se extrae de una planta del género indigófera.

En la Figura 3 se muestra la estructura química del colorante índigo.

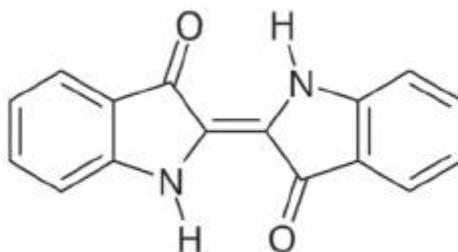


Figura 3: Estructura química del colorante índigo.

Los colorantes artificiales son producidos por síntesis química. Tienden a proporcionar una apariencia más brillante que los colorantes naturales de tonalidad similar y son más baratos de producir.

2.4.2 CLASIFICACIÓN TINTÓREA DE LOS COLORANTES.

En la clasificación tintórea de los colorantes se consideran las técnicas para su aplicación, es decir, la manera de transferirlos y fijarlos a tejidos, papel, fibras y otros materiales. La forma de aplicación depende de la estructura química del material a teñir y de la preparación que contiene la sustancia que aporta el color junto con otras sustancias auxiliares que sirven para transferir el color al medio que se desea teñir: grupos cromóforos, grupos auxocromos y grupos auxiliares. Los grupos auxiliares intervienen poco en las características cromáticas del colorante, pero ayudan a transferirlo y a fijarlo, lo cual influye en la coloración final del material teñido. Entre los mecanismos de transferencia y adhesión están la formación de puentes de hidrógeno, la insolubilización, la formación de soluciones sólidas, la formación de enlaces salinos y de enlaces covalentes. De acuerdo a la clasificación tintórea los colorantes pueden ser (Marcano, 2018):

Colorantes directos. Éstos contienen grupos polares (RNH_3^+ , RSO_3^- , etc.), se aplican directamente en solución y se adhieren a las fibras por interacciones electrostáticas o por la formación de sales. En este grupo se encuentran:

Colorantes ácidos, los aniónicos solubles en agua que contienen grupos ácidos como: SO_3H , CO_2H , NO_2 , OH (fenólicos) y por lo tanto pueden teñir fibras con grupos básicos como la seda, la lana y la poliamida, fijándose por formación de sales.

Colorantes básicos, los catiónicos solubles en agua con grupos básicos como NHMe_2^+ , NH_2Me^+ , NMe_2 , NH_2 ; tienen afinidad por las fibras con grupos ácidos como las de lana, seda, poliacrilonitrilo. Las fibras celulósicas pueden ser teñidas con colorantes básicos, pero para fijarlos es necesario pretratar la fibra con una sustancia ácida por ejemplo taninos, es por ello que los colorantes básicos para algodón se conocen como colorantes al tanino.

Colorantes sustantivos, tienen como grupos polares las sales sódicas, potásicas o de amonio de un sustituyente ácido sulfónico en la estructura molecular. Los colorantes sustantivos presentan estructuras alargadas que se adaptan paralelamente a las fibras celulósicas (algodón, lino) a la cual se mantienen unidos

por puentes de hidrógeno. También se fijan a las fibras proteínicas (lana, seda) por adsorción y se mantienen unidas a ellas por fuerzas de Van der Waals. Su permanencia sobre el tejido conocida como solidez al lavado, es limitada por lo cual es necesario fijarlos (colorantes directos post-tratados) (Marcano, 2018).

Colorantes dispersos. Son sustancias poco solubles en agua, pero solubles en solventes orgánicos y/o en fibras sintéticas no polares. Se aplican a partir de una suspensión acuosa, casi coloidal, con la ayuda de agentes dispersantes, generalmente jabones; la fibra extrae el colorante de la dispersión y forma una solución sólida (Marcano, 2018).

Colorantes transferidos. Se usan en procesos en los cuales el color es transferido de un sustrato inerte (papel) que los contiene, al tejido por simple contacto, calentando la superficie del transferidor (papel) de modo que el colorante sublime y se adsorba sobre la fibra y luego se difunda en ella y forma una solución sólida. Es condición indispensable, que el colorante sea volátil y soluble en la fibra. La volatilidad está asociada al peso molecular bajo (como máximo aprox. 350) y a la presencia de pocos grupos polares que sólo puedan formar puentes de hidrógeno intramoleculares (Marcano, 2018).

Colorantes reactivos. Estos colorantes poseen en su molécula un grupo reactivo que se une a la fibra mediante enlaces covalentes formando ésteres o éteres. En este caso se aprovechan las funciones hidroxilo del algodón y de la lana o el grupo amino de la lana, seda y otras poliamidas. Estos colorantes reactivos contienen generalmente halógenos que son sustituidos por las funciones OH y NH de la fibra (Marcano, 2018).

Colorantes a la tina. Estos son insolubles en agua, pero por reducción forman una sal soluble: compuesto leuco (blanco), incoloro o débilmente coloreado. La fibra se impregna con la solución del compuesto leuco llamada tina, y una vez adsorbida la sal, se expone al aire lo cual reoxida el colorante sobre la fibra y el compuesto insoluble queda adherido (Marcano, 2018).

Colorantes de azufre. Son colorantes poliméricos insolubles en agua, los cuales contienen azufre en el grupo cromóforo o en la cadena del polímero (-S-S-). Son utilizados con fibras celulósicas y se aplican en soluciones con su forma reducida la cual, una vez absorbida por la fibra, se reoxida por el aire u otro agente oxidante quedando adherido el colorante insoluble (Marcano, 2018).

Colorantes de pigmentación: pigmentos. Son sustancias insolubles tanto en agua como en la fibra a teñir. Para su aplicación, por no presentar afinidad con las fibras, requieren de aglutinantes. Se preparan por precipitación de un colorante sobre un sustrato inactivo: sales de aluminio, de estaño, material silíceo, talco, etc. El colorante utilizado en la preparación de un pigmento puede ser natural o sintético (Marcano, 2018).

Abrillantadores y fluorescentes. No son colorantes, pero producen el efecto óptico del brillo porque adicionan luz al objeto que los contiene.

La clasificación química de los colorantes orgánicos considera el grupo cromóforo. A aquellos que poseen más de un grupo cromóforo se les clasifica de acuerdo al grupo que aparece más comúnmente en los colorantes (Marcano, 2018).

2.4.3 CLASIFICACIÓN DE LOS COLORANTES SEGÚN SU ESTRUCTURA QUÍMICA.

La clasificación química de los colorantes (Tabla 2) está codificada por el Colour Index con un número, en 29 categorías de acuerdo al cromóforo. Algunas categorías tienen un rango de numeración mayor lo que refleja la mayor ocurrencia de esas familias químicas.

Tabla 2: Clasificación química de los colorantes.

Categoría	N° CI	Categoría	N° CI
Nitroso	10000-10299	tiazol	49000-49339
Nitro	10300-10999	Indamina, indofenol	49400-49999
Monoazo	11000-19999	Azina	50000-50999
Bisazo	20000-29999	Oxazina	51000-51999
Trisazo	30000-34999	Tiazina	52000-52999
Poliazo	35000-36999	(*) de azufre	53000-53999
Azoico	37000-39999	Aminocetona	56000-56999
Estilbeno	40000-40799	Hidroxicetona	57000-57999
Carotenoide	40800-40999	antraquinona	58000-72999
Difenilmetano	41000-41999	indigoide	73000-73999
Triarilmetano	42000-44999	Flalocianina	74000-74999
Xanteno	45000-45999	Naturales orgánicos	75000-75999
Acridina	46000-46999	(*) bases de oxidación	76000-76999
Quinolina	47000-47999	inorgánicos	77000-77999
Metino y polimetino	48000-48999		

(*) Los cromóforos no están completamente caracterizados.

En la constitución química de los colorantes además de los grupos cromóforos y auxocromos, intervienen otros grupos auxiliares que sirven para fijar los colorantes al material a teñir o hacerlos solubles en el medio utilizado para transferir el color. En los colorantes directos (ácidos, básicos y sustantivos) y reactivos con un mismo cromóforo se pueden lograr varios tipos tintóreos destinados a diferentes materiales.

A continuación, se describen las categorías químicas más importantes (Marcano, 2018):

Colorantes antraquinónicos. Su característica estructural común es la presencia de uno o más grupos cetónicos asociados a un sistema conjugado que a su vez, presenta sustituyentes en conjugación con los grupos carbonilo, como hidroxilo y/o amino, además de halógenos, azufre, etc.

Colorantes antraquinónicos ácidos. Éstos se logran con la introducción de un grupo sulfónico y los tonos que se obtienen son azules, violetas y verdes. Las estructuras más frecuentes son los ácidos sulfónicos de 1,4-diaminoantroquinonas, estables a la luz y al lavado, que se emplean para teñir lanas y sedas.

Colorantes antraquinónicos dispersos. Están representados por aminoantraquinonas y contienen sustituyentes alquilo, hidroxilo, arilo, etc. Su mayor uso comprende el teñido de fibras sintéticas principalmente en tintes azules.

Colorantes indigoides. Son colorantes que se caracterizan por presentar un sistema conjugado del tipo indólico. El uso principal de los indigoides es en el teñido del algodón para ropa de trabajo ("jean") y de las lanas en tintes oscuros como el de los uniformes militares.

Colorantes azinas. El cromóforo de este grupo es un anillo heterocíclico nitrogenado conjugado. Las azinas son conocidas también con el nombre genérico de Safraninas. Las azinas son insolubles en hidrocarburos (benceno, tolueno, xilenos) pero solubles en alcoholes de bajo peso molecular. Se emplean para colorar plásticos transparentes en tonos azules muy oscuros con visos violetas. Absorben en la región del rojo y tienen poca o ninguna absorción en el infrarrojo.

Azometinas. Son colorantes formados por complejos metálicos de Co, Cu y Ni de iminas orto-sustituidas con grupos OH. Se emplean para teñir nylon, algodón y seda. A veces el colorante se produce sobre el tejido pues se forman quelatos con los metales previamente incorporados a la fibra: es decir se emplean como colorantes mordentados y a veces como colorantes premetalizados en relación 1:1 y 2:1, ligando:metal.

Cianinas. El sistema conjugado de estos colorantes tiene la unidad estructural vinilo, CH=CH, el rango de su absorción espectral cubre desde el UV hasta el IR. El uso de los colorantes cianinas está restringido a sensitizadores fotográficos, colorantes para láser y usos medicinales.

Colorantes azo o azocolorantes. Debido a la facilidad de su síntesis y a su versatilidad son los más importantes; pertenece a este grupo casi la mitad de los colorantes sintéticos. Están caracterizados por la presencia de uno o más grupos azo: C-N=N-C, en su molécula.

Considerando el número de grupos azo presentes en la molécula se tienen mono-, bis-, tri-azo compuestos y policondensados.

La estructura parcial azo existe en casi todos los grupos tintóreos. Los más importantes son los directos, ácidos, que presentan prácticamente todos los colores, del amarillo al negro.

Los colorantes dispersos azo tienen muy baja solubilidad en agua y son apropiados para fibras hidrofóbicas. De los colorantes dispersos, los azo constituyen casi la mitad de la producción. Se les utiliza para poliésteres, acetato de celulosa y nylon, porque cubren bien los defectos causados por la tejedura no uniforme.

2.5 AZOCOLORANTES NEGRO ÁCIDO 52 Y NEGRO ÁCIDO 210.

En la Figura 4 se muestra la estructura química del azocolorante Negro Ácido 52 (NA52) y en la Figura 5 la del Negro Ácido 210 (NA210). Estos azocolorantes se utilizan para el teñido de lana, seda, nylon o fibra de poliamida y cuero. El NA210 también se emplea en cosméticos.

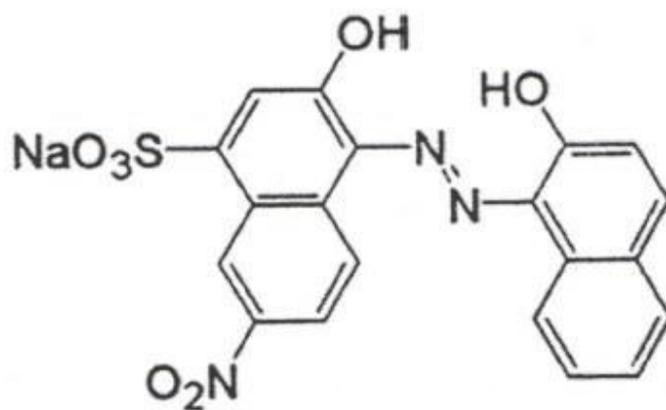


Figura 4: Estructura química del azocolorante Negro Ácido 52 ($C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$).

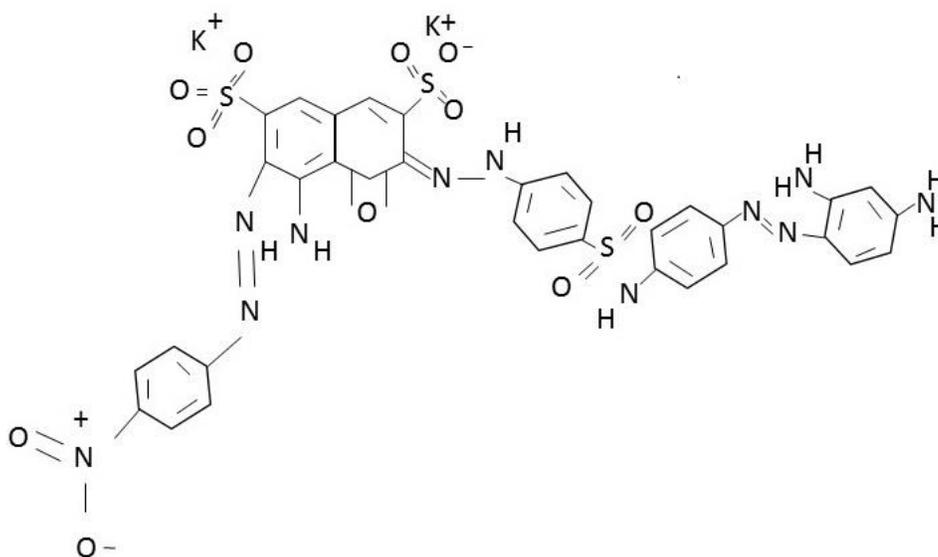


Figura 5: Estructura química del azocolorante Negro Ácido 210 ($C_{34}H_{25}K_2N_{11}O_{11}S_3$).

En la Tabla 3 se muestran las características generales del azocolorante Negro Ácido 52.

Tabla 3. Características generales del Negro Ácido 52.

Nombre químico.	C.I Acid Black 52; DIAMOND BLACK; 5610-64-0
Fórmula química.	$C_{20} H_{12} N_3 Na O_7 S$
Masa molar.	461.38 g/mol
Propiedades espectrales.	Máximo de absorción a 570 nm

En la Tabla 4 se muestran las características generales del azocolorante Negro Ácido 210.

Tabla 4. Características generales del Negro Ácido 210.

Nombre químico.	C.I Acid Black 210; DIAMOND BLACK; 99576-15-5
Fórmula química.	$C_{34} H_{25} K_2 N_{11} O_{11} S_3$
Masa molar.	938.02 g/mol
Propiedades espectrales.	Máximo de absorción a 320, 465 y 607 nm

2.6 TIPOS DE TRATAMIENTOS DE AGUAS RESIDUALES.

Los contaminantes presentes en el agua residual se pueden eliminar mediante operaciones físicas y procesos químicos y/o biológicos. Los métodos individuales suelen clasificarse en operaciones físicas unitarias, procesos químicos unitarios, y procesos biológicos unitarios.

2.6.1 OPERACIONES FÍSICAS UNITARIAS.

Los métodos de tratamiento en los que predomina la acción de fuerzas físicas se conocen como operaciones físicas unitarias. Puesto que la mayoría de estos métodos han evolucionado directamente a partir de las primeras observaciones de la naturaleza por parte del hombre, fueron los primeros en ser aplicados al tratamiento de las aguas residuales. El desbaste, mezclado, floculación, sedimentación, flotación, transferencia de gases y filtración son operaciones unitarias típicas (Metcalf y Eddy, 1996).

Desbaste:

La primera operación unitaria que tiene lugar en las plantas de tratamiento es la operación desbaste. Una rejilla es un elemento con aberturas, generalmente de tamaño uniforme, que se utiliza para retener sólidos gruesos existentes en el agua residual.

Mezclado:

El mezclado es una operación unitaria de gran importancia en muchas fases del tratamiento de aguas residuales, por ejemplo:

- Mezcla completa de una sustancia con otra.
- Mezcla de suspensiones líquidas.
- Mezcla de líquidos miscibles.
- Floculación.
- Transferencia de calor.

Sedimentación:

Consiste en la separación, por la acción de la gravedad, de las partículas suspendidas cuyo peso específico es mayor que el del agua. Es una de las operaciones unitarias más utilizadas en el tratamiento de las aguas residuales.

Esta operación se emplea para:

- Eliminación de arenas.
- Eliminación de flóculos químicos cuando se emplea coagulación química.
- Concentración de sólidos en los espesores de fango.

Flotación:

Es una operación unitaria que se emplea para la separación de partículas sólidas o líquidas de una fase líquida. La separación se consigue introduciendo finas burbujas de gas, normalmente aire, en la fase líquida. Las burbujas se adhieren a las partículas, y la fuerza ascensional que experimenta el conjunto partícula-burbuja de aire hace que suban hasta la superficie del líquido. En el tratamiento de aguas residuales, la flotación se emplea para la eliminación de la materia suspendida.

Filtración en medio granular:

La filtración de efluentes procedentes de procesos de tratamiento de aguas residuales es una práctica relativamente reciente, se emplea, de modo generalizado, para conseguir una mayor eliminación de sólidos en suspensión de los efluentes de los procesos de tratamiento biológicos y químicos, y también se emplea para la eliminación del fósforo precipitado por vía química.

Transferencia de gases:

Se puede definir como el fenómeno mediante el cual se transfiere gas de una fase a otra, normalmente de la fase gaseosa a la líquida. Es una componente esencial de gran número de los procesos de tratamiento del agua residual. Por ejemplo, el funcionamiento de los procesos aerobios depende de la disponibilidad de cantidades suficientes de oxígeno.

2.6.2 PROCESOS BIOLÓGICOS UNITARIOS.

Los procesos de tratamiento en los que la eliminación de los contaminantes se lleva a cabo gracias a la actividad biológica se conocen como procesos biológicos unitarios. La principal aplicación de los procesos biológicos es la eliminación de las sustancias orgánicas biodegradables presentes en el agua residual en forma, tanto coloidal, como en disolución. Estas sustancias se convierten en gases, que se liberan a la atmósfera, y en el tejido celular biológico, eliminable por sedimentación. Los tratamientos biológicos también se emplean para eliminar el nitrógeno contenido en el agua residual. Mediante un adecuado control del medio, el agua residual se puede tratar biológicamente en la mayoría de los casos (Metcalf y Eddy, 1996).

2.6.3 PROCESOS QUÍMICOS UNITARIOS.

Los métodos de tratamiento en los cuales la eliminación o conversión de los contaminantes se consigue con la adición de productos químicos o gracias al desarrollo de ciertas reacciones químicas, se conocen como procesos químicos unitarios (Metcalf y Eddy, 1996). Algunos ejemplos de aplicación de los procesos químicos unitarios en el tratamiento de las aguas residuales son los siguientes:

- Precipitación.
- Adsorción.
- Desinfección.

Precipitación:

En el tratamiento de las aguas residuales lleva consigo la adición de productos químicos con la finalidad de alterar el estado físico de los sólidos disueltos y en suspensión, y facilitar su eliminación por sedimentación.

Adsorción:

Consiste en la captación de sustancias solubles presentes en la interfase de una solución. Esta interfase puede hallarse entre un líquido y un gas, un sólido, o entre dos líquidos diferentes.

Desinfección:

Consiste en la destrucción selectiva de los organismos que causan enfermedades. No todos los organismos se destruyen durante el proceso, punto en el que radica la principal diferencia entre la desinfección y la esterilización, proceso que conduce a la destrucción de la totalidad de los organismos.

2.7 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN.

Las aguas residuales pueden ser tratadas eficientemente por procesos biológicos, por adsorción (por ejemplo, en carbón activado), o por procesos químicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, entre otros). En algunos casos, estos métodos no son adecuados para lograr el grado de pureza requerido por ley o por el uso que se pretende dar al efluente tratado. Una alternativa para superar lo anterior es el uso de las Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs, PAOs).

Los procesos Avanzados de Oxidación se basan en procesos fisicoquímicos capaces de transformar la estructura química de los contaminantes. Los procesos avanzados de oxidación (PAOs) generan radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$) de gran poder oxidante (El-Sharkawy 2007) que son capaces de degradar a la mayoría de los contaminantes orgánicos. Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar) o por otras formas de energía. En la Tabla 5 se muestran los procesos avanzados de oxidación clasificados en Procesos no fotoquímicos y Procesos fotoquímicos.

Tabla 5: Procesos Avanzados de Oxidación clasificados en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos.

Procesos no fotoquímicos.	Procesos fotoquímicos.
- Ozonización en medio alcalino (O ₃ /OH ⁻)	- Oxidación en agua sub/y supercrítica
- Ozonización con peróxido de hidrógeno (O ₃ /H ₂ O ₂)	- Procesos fotoquímicos
- Procesos Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂) y relacionados	- Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
- Oxidación electroquímica	- UV/peróxido de hidrógeno
- Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones	- UV/O ₃
- Plasma no térmico	- Foto-Fenton y relacionadas
- Descarga electrohidráulica – Ultrasonido	- Fotocatálisis heterogénea

Ventajas de los procesos avanzados de oxidación

Transforman químicamente al contaminante y no sólo lo cambian de fase (como ocurre en la adsorción con carbón activado).

Se logra la mineralización total del contaminante (transformación en CO₂).

No generan lodos que necesitarían de un tratamiento y/o disposición posterior.

Degradan contaminantes refractarios a otros métodos de tratamiento, principalmente biológicos.

Eliminan contaminantes que se encuentran a concentraciones muy bajas.

No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.

Generalmente, requieren menor energía que otros métodos (como la incineración).

Transforman contaminantes refractarios en productos que se pueden tratar por procesos más económicos como el biológico.

Los PAOs se pueden utilizar como como pretratamiento antes del tratamiento biológico de contaminantes resistentes a la biodegradación o como proceso de postratamiento para mejorar la calidad de las aguas antes de su vertido a los cuerpos receptores.

2.7.1 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN NO FOTOQUÍMICOS

En estos PAOs los radicales hidroxilo se producen mediante la utilización de distintas formas de energía, excepto la irradiación luminosa (Doménech, 2001). A continuación, se describen algunas de ellas:

Ozonización en medio alcalino. El ozono es una sustancia de gran poder oxidante. El O_3 se descompone en oxígeno y agua, por lo cual el proceso no es tóxico. El O_3 puede reaccionar de forma directa con el contaminante orgánico, pero esta reacción es lenta y selectiva. En medio alcalino, la transformación de los contaminantes ocurre de forma rápida y no selectiva, por medio de radicales (entre ellos $\bullet OH$). El ozono puede obtenerse in situ mediante descarga eléctrica en corriente de aire y no deja olores ni sabores. Su empleo implica procesos de transferencia del gas al agua, por lo que existen limitaciones de transferencia de masa. La ozonización necesita de una eficiente agitación, por lo que se requieren difusores y mezcladores en línea, los cuales elevan la inversión. Para la mineralización del contaminante se necesita una relación molar mayor que 5:1 de ozono a contaminante. Como las aguas sometidas al proceso no deben contener ozono residual, se deben desgasificar al final del tratamiento, lo que eleva más el costo de su tratamiento. Esta tecnología se ha utilizado en la decoloración del caolín y de pulpa de celulosa.

Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2). La combinación de dos o más oxidantes permite aprovechar los efectos sinérgicos entre ellos. Dicho proceso combina la oxidación directa y selectiva del O_3 con la oxidación rápida y no selectiva de los radicales $\bullet OH$ con los contaminantes orgánicos. El peróxido de hidrógeno descompone el ozono mediante transferencia de electrones, consumiéndose ambos y produciendo radicales hidroxilo. El proceso es costoso debido a la inversión asociada al uso de ozono. La combinación de ozono con peróxido de hidrógeno se

ha empleado en la degradación de compuestos organoclorados y plaguicidas, así como en la decoloración de aguas residuales de la industria papelera.

Plasma no térmico. El plasma se produce por una descarga eléctrica de un gas con un haz de electrones de alta energía. Estos plasmas son fuente de especies reactivas de gran poder oxidante, como el O_3 y el $\bullet OH$, y de reductores, como el H y los propios electrones del plasma. Se ha utilizado para remover contaminantes del aire (óxidos ácidos como NO_x y SO_x), principalmente, aunque también se ha aplicado para remover contaminantes en agua, como los colorantes. Una ventaja de este método es que no necesita catalizadores, y opera a presiones y temperaturas cercanas al ambiente. Una desventaja es su escalamiento para su implantación real.

Reactivo Fenton. Este proceso ocurre cuando se mezclan soluciones de H_2O_2 y sales ferrosas. Los iones Fe^{2+} reaccionan con el peróxido de hidrógeno generando radicales $\bullet OH$, los cuales a su vez oxidan los compuestos orgánicos con los que entran en contacto. Se ha demostrado que esta tecnología se puede utilizar para degradar compuestos, como fenoles, bifenilos policlorados, azocolorantes, entre otros. Las ventajas de esta tecnología es que utiliza Fe^{2+} , el cual es abundante, y H_2O_2 , fácil de manejar y ambientalmente benigno. Además, por ser un proceso homogéneo, no tiene limitaciones de transferencia de masa. Las desventajas que presenta son que para llevarse a cabo requiere un pH menor que 3, así como las restricciones ambientales relacionadas con la concentración de Fe^{2+} en las aguas tratadas. Otros cationes, como el Fe^{3+} y el Cu^{2+} , pueden provocar procesos semejantes, por lo que a estas reacciones se les conoce como reacciones tipo Fenton.

2.7.2 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN FOTOQUÍMICOS

En estos PAOs los radicales hidroxilo se producen mediante la utilización de irradiación luminosa (Doménech, 2001). A continuación, se describen algunas de ellas:

Proceso UV/H₂O₂. La fotólisis del H₂O₂ por fotones con una longitud de onda de 254 nm, energía mayor a la del enlace oxígeno-oxígeno, genera casi dos •OH por cada molécula de peróxido de hidrógeno. La descomposición de los contaminantes por la acción de la radiación UV incrementa la eficiencia del tratamiento. Este proceso tiene las siguientes ventajas: el H₂O₂ se puede adquirir fácilmente y, debido a su solubilidad en agua, no muestra problemas de transferencia de masa. El proceso es fácil de operar y la inversión requerida es mínima. Sin embargo, el proceso es poco eficiente en el tratamiento de aguas con alta absorbancia a longitudes de onda menores que 300 nm. El proceso UV/H₂O₂ se ha utilizado en la remoción de contaminantes organoclorados, fenoles, plaguicidas y azocolorantes.

Proceso UV/O₃. El ozono en agua, cuando es expuesto a radiación UV, genera H₂O₂. El H₂O₂, a su vez, se descompone por la acción de la luz UV produciendo radicales •OH. El H₂O₂ reacciona con el O₃ en exceso formando •OH adicionales. Este método es una combinación de los procesos UV/H₂O₂ y O₃/H₂O₂. Si la radiación es menor que 310 nm, el proceso genera más •OH debido a la fotólisis del O₃, lo cual incrementa la eficiencia. El uso de ozono presenta serias desventajas, las cuales fueron mencionadas anteriormente. Este método se ha utilizado en la degradación de hidrocarburos alifáticos clorados y de bifenilos policlorados, así como en la decoloración de los efluentes de la industria del papel.

Proceso foto-Fenton. A diferencia del Fenton, este proceso utiliza irradiación luminosa, con longitudes de onda de 300 nm hasta el rango visible, para generar radicales hidroxilo adicionales a los producidos por el reactivo Fenton, lo que incrementa la eficiencia en la degradación de los contaminantes. Una ventaja es que requiere menores concentraciones de Fe²⁺ y, en caso de utilizar radiación con longitudes de onda menores que 360 nm, se originan radicales •OH debido a la fotólisis del H₂O₂. Sin embargo, sigue requiriendo un medio ácido para poder

llevarse a cabo de manera importante. Este método se ha utilizado en la degradación de fenoles, herbicidas, plaguicidas, colorantes, entre muchos otros.

2.8 PROCESOS UTILIZADOS EN LA ELIMINACIÓN DE COLORANTES.

En esta sección, se presentan algunos estudios donde se efectuó la degradación de colorantes mediante procesos convencionales y procesos avanzados de oxidación.

2.8.1 PROCESOS CONVENCIONALES EN LA ELIMINACIÓN DE COLORANTES.

A continuación, se resumen algunos estudios donde se aplicaron procesos convencionales para la eliminación de colorantes presentes en agua:

Zahrim y Hilal realizaron el tratamiento de una solución altamente concentrada con azocolorante Negro Ácido 210 mediante coagulación/floculación-filtración de arena y nanofiltración. Reportaron que ninguno de los dos métodos utilizados fue capaz de decolorar completamente la solución, pero la calidad obtenida con la nanofiltración fue mejor basada en los resultados de color, colorante residual, pH y carbono orgánico total. El color rojo de la solución filtrada la atribuyó a la formación de complejos estables de ácido sulfónico-aluminio. Estimaron que el rompimiento del filtro de arena ocurre alrededor de 45 minutos después de la coagulación/floculación. Indicaron que para concentraciones de colorantes mayores a 1000 mg/L que la adsorción de las moléculas de colorante a la superficie de la membrana es irreversible (Zahrim, 2013).

En 2019 Kurade et al. inmovilizaron la bacteria (*Brevibacillus laterosporus*) y la levadura (*Galactomyces geotrichum*) en diferentes matrices (alginato de calcio, alcohol de polivinilo, esponja de acero inoxidable y espuma de poliuretano) y los emplearon en la decoloración del colorante rojo Remazol y del efluente de una industria textil. Reportaron que el consorcio microbiano inmovilizado en la esponja de acero inoxidable y en la esponja de poliuretano logró el 100 % de decoloración de 50 mg/L del colorante rojo Remazol en 11 y 15 horas, respectivamente. Cuando se utilizaron el alginato de calcio y el alcohol polivinílico se requirieron 20 y 24 horas, respectivamente, para la decoloración total. En la decoloración del efluente de la industria textil, cuando se utilizaron el alginato de calcio, la esponja de acero

inoxidable y la esponja de poliuretano se obtuvieron decoloraciones mayores al 95 % en 48 horas de tratamiento. Cuando se utilizaron el alginato de calcio y el alcohol polivinílico, el desempeño en la decoloración fue mayor al 76 % cuando fueron utilizados durante 5 ciclos de tratamiento. Empleando un reactor de lecho fijo de flujo ascendente (volumen total 215 mL) empacado con esponja de acero inoxidable en el que se inmovilizaron células del consorcio lograron el 90% de decoloración del efluente de la industria textil trabajando de modo continuo a un flujo de 10 mL/h. La eficiencia se mantuvo en más del 90% cuando el reactor fue utilizado durante 3 ciclos (Kurade, 2019).

De Mattos et al. Describieron la adsorción del azocolorante Amarillo Ácido 42 sobre carbón de antracita. Reportaron que el sistema de adsorción antracita-colorante alcanzó el equilibrio en menos de 10 minutos a temperatura ambiente, con una capacidad máxima de adsorción de 47 mg/g. El proceso inicial tuvo lugar por un proceso de quimisorción seguido por el fenómeno de fisisorción multicapa entre las moléculas de colorante, con un predominio de interacciones electrostáticas. El incremento de temperatura mejoró la capacidad máxima de adsorción indicando que este proceso es endotérmico. Concluyeron que la antracita presenta un mayor potencial para utilizarse como material adsorbente de azocolorantes que el carbón activado (de Mattos, 2019).

Las aguas con colorantes son tratadas mediante diferentes operaciones unitarias (filtración, por ejemplo) y procesos químicos (adsorción, comúnmente en carbón activado) sin embargo, éstos sólo trasladan el contaminante de una fase a otra, la cual también requerirá un tratamiento posterior (Park, 2006).

Los procesos biológicos permiten disminuir la alta carga orgánica de los efluentes, pero son ineficaces en la eliminación del color. Por otro lado, estos tratamientos son muy sensibles a los parámetros de operación tales como pH, temperatura y presencia de tóxicos que pueden inhibir la actividad microbológica.

2.8.2 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN EN LA ELIMINACIÓN DE COLORANTES.

A continuación, se resumen algunos estudios donde se aplican procesos avanzados de oxidación para la eliminación de colorantes presentes en agua:

Sun et al. estudiaron la degradación del colorante Negro Amido 10B en solución acuosa mediante el proceso Fenton. Reportaron que las condiciones iniciales óptimas para la degradación de este colorante fueron pH = 3.50, concentración de peróxido de hidrógeno 0.50 mM, concentración de Fe^{2+} 0.025 mM, concentración de colorante 50 mg/L a una temperatura de 25 °C. Bajo estas condiciones experimentales, se logró el 99.25 % de degradación del colorante después de 60 minutos de reacción. Reportaron que mediante el proceso Fenton fue más fácil destruir el enlace -N=N- que destruir los anillos aromáticos del colorante (Sun, 2007).

Shu et al. investigaron la decoloración de seis azocolorantes (Amarillo Directo 4, Negro Ácido 1, Amarillo Ácido 17, Rojo Ácido 14 y Naranja Ácido 10) mediante los procesos O_3 , UV/ O_3 y UV/ H_2O_2 . Reportaron que los colorantes diazoicos (Amarillo Directo 4 y Negro Ácido 1) fueron más difíciles de decolorar que los monoazoicos (Amarillo Ácido 17, Rojo Ácido 14 y Naranja Ácido 10). Durante los experimentos, observaron que se incrementó la acidez debido a la oxidación y ruptura del enlace $\text{R}^+(\text{SO}_3^-)$. Se comparó la eficiencia energética obtenida en la remoción del 95 % del color. Sus resultados mostraron que el proceso UV/ H_2O_2 usó 5-11 veces más energía que el proceso UV/ O_3 y 265-520 veces más que el proceso de ozonización (Shu y Chang, 2005).

Dias et al. Usaron un catalizador a base de residuos para la degradación del colorante textil Negro Reactivo 5 mediante el proceso foto Fenton heterogéneo. Prepararon el catalizador mediante deposición química de vapor de etanol sobre un lodo rojo, residuo de la industria de aluminio. Encontraron que las fases de hierro en el lodo estaban reducidas y que se formó un recubrimiento de carbono que protegió al catalizador de la lixiviación de hierro. Los experimentos de degradación mediante foto Fenton fueron realizados variando el pH, la concentración de H_2O_2 y la radiación. Los estudios demostraron que a pH bajo se logró el 100% de

decoloración, lo cual disminuyó la toxicidad del contaminante. Los mejores resultados fueron obtenidos en 60 minutos, a pH = 3 y una concentración inicial de 11 mM de H₂O₂. Ellos propusieron un camino de reacción en el cual el H₂O₂ fue activado por sitios Fe²⁺ superficiales del catalizador (obtenido a partir del lodo rojo), en presencia de luz, se produjeron radicales •OH, mediante un proceso tipo foto Fenton heterogéneo, los cuales oxidaron al colorante Negro Reactivo 5 (Dias, 2016).

Los procesos avanzados de oxidación como Fenton y fotoFenton, que se utilizan comúnmente para la eliminación de azocolorantes, tienen como desventajas que generan lodos y requieren la recuperación del catalizador para cumplir con las legislaciones ambientales. La ozonización por su parte es costosa ya que requiere instalaciones especiales y el rendimiento energético de la generación de ozono es muy bajo. Además, el ozono es irritante y tóxico a altas concentraciones.

2.9 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.

La fotocatalisis heterogénea es un Proceso Avanzado de Oxidación que se basa en la absorción de energía radiante (ultravioleta, visible e incluso solar) por un semiconductor (fotocatalizador, generalmente TiO₂). El proceso, mostrado en la Figura 6, inicia con la absorción de un fotón con energía igual o mayor a la brecha de banda del catalizador ocasionando que un electrón (e⁻) sea promovido de la banda de valencia a la banda de conducción dejando un hueco (h⁺) en la primera. Estas especies podrían recombinarse tanto en la superficie (camino a) como en el interior (camino b) del catalizador disipando en el proceso energía en forma de calor. Los electrones y huecos libres, aquellos que logran migrar a la superficie de la partícula de catalizador (caminos c y d), serían capaces de reaccionar con especies previamente adsorbidas: los huecos oxidarían a las especies representadas con la letra A (moléculas de agua, iones hidroxilo, H₂O₂ e incluso moléculas de colorante) mientras que los electrones reducirían a las especies representadas en el esquema con la letra B (iones de metal, oxígeno, H₂O₂ e incluso moléculas de contaminante). Los electrones y huecos, al reaccionar con los iones hidroxilo y/o con las moléculas

de agua o peróxido de hidrogeno producirían los radicales $\bullet\text{OH}$, los cuales degradan la materia orgánica (Hernández, 2008).

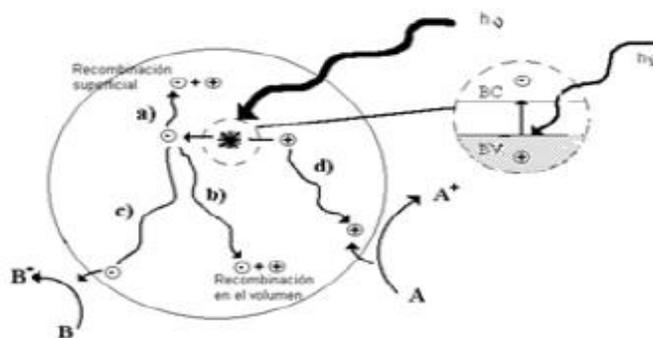


Figura 6: Esquema del proceso de fotocatalisis heterogenea (Hernández, 2008).

La fotocatalisis heterogenea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y se ha empleado en la degradación de fenoles, productos farmacéuticos, cianuros, plaguicidas, azocolorantes, mezclas de contaminantes (Blanco, 2008) y eliminación de iones metálicos, entre otros.

La estabilidad del semiconductor y la baja eficiencia de los procesos fotocatalíticos son serias restricciones para este tipo de procesos.

2.10 PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO FOTOCATALÍTICO.

Un gran número de parámetros influyen en el proceso fotocatalítico y resultan determinantes en la eficiencia global del proceso. Entre ellos se encuentran:

- pH. Generalmente, el proceso fotocatalítico es más eficiente en medio ácido ($3 \leq \text{pH} \leq 5$). El pH afecta las propiedades superficiales del catalizador y la forma química del compuesto a degradar, lo cual altera la velocidad de degradación del contaminante y afecta la floculación del catalizador (Blanco, 2008).
- Características del catalizador. Una alta área superficial, una distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna son características que debe tener un fotocatalizador ideal (Blanco, 2008).

- Concentración de catalizador. En los procesos catalíticos heterogéneos la velocidad de reacción es proporcional a la concentración de catalizador empleada. Sin embargo, en fotocatalisis heterogénea, a un cierto valor de carga de catalizador, la velocidad de reacción disminuye y se hace constante e independiente de la concentración del fotocatalizador, como consecuencia de la disminución del grado de iluminación alcanzado en el interior del reactor (Blanco, 2008).
- Naturaleza y concentración de contaminante. La naturaleza del contaminante a degradar ejerce una fuerte influencia en la cinética de degradación y en el mecanismo de reacción que éste sigue (Blanco, 2008).
- Intensidad de la radiación. La intensidad de la radiación afecta la velocidad de reacción. Si al incrementar la intensidad de la radiación, la velocidad de reacción pasa de un orden parcial de 1 a 0.5 significa que la recombinación de los pares electrón-hueco limita el aprovechamiento de los fotones disponibles mientras que si conduce a un orden cero sugiere que el catalizador no puede generar más pares incluso si se incrementa la intensidad de la radiación (Blanco, 2008).
- Diseño del reactor. El diseño y tipo de reactor influyen en la eficiencia del proceso fotocatalítico, entre éstos se tienen la geometría, la óptica, distribución de luz, tipo de flujo, etcétera (Blanco, 2008).
- Aditivos. Son sustancias que inhiben o aceleran la velocidad de degradación del contaminante. Aniones como cloruros, sulfatos y fosfatos inhiben el proceso. La inhibición se relaciona con la adsorción de dichos iones sobre el catalizador, que compite con la adsorción del contaminante. Por su parte, los agentes oxidantes son necesarios para la degradación del contaminante, ya que participan en la captura de huecos (reacción de oxidación) disminuyendo su recombinación lo a su vez incrementa la velocidad del proceso (Blanco, 2008).

2.11 ELIMINACIÓN DE COLORANTES MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.

A continuación, se resumen algunos estudios donde se utilizó la fotocatalisis heterogénea, con TiO_2 como catalizador, para la eliminación de colorantes presentes en agua:

Miao et al, 2018 estudiaron la degradación del colorante Rojo Brillante Cibacron utilizando TiO_2 (triturado en un molino de bolas a diferentes tiempos), siendo el que se molió por dos horas el que produjo mejores resultados. Por esta razón, éste se utilizó en la degradación de los colorantes: Rojo Brillante Cibacron BR 3B-A, Amarillo Brillante Cibacron 3G-P y Rosa Astron FG, en los cuales su respectivo átomo de cloro está enlazado a un átomo de carbono de diferente conformación. Reportaron que el enlace del cloro con el carbono alifático fue más fácil y más rápido de romper que los enlaces con el benceno y la tiazina. Las velocidades de producción de cloruro, después de 60 minutos, fueron 99.7, 78.1 y 73.2 % para Rosa Astron FG, Amarillo Brillante Cibacron 3G-P y Rojo Brillante Cibacron BR 3B-A, respectivamente. Concluyeron que los cambios en la estructura del TiO_2 fueron los que incrementaron su capacidad fotocatalítica. Reportaron que la molienda en molino de bolas es una forma sencilla de modificar al TiO_2 e incrementar su eficiencia fotocatalítica (Miao, 2018).

Tanaka et al, 2000 utilizaron TiO_2 (anatasa) en suspensión en la degradación de siete azocolorantes (Naranja G, Naranja Ácido 7, New Coccine o Rojo Ácido 18, Negro Ácido 1, Tartrazina, Amarillo Ácido 17 y Rojo Congo). Las condiciones en las que se efectuaron los experimentos fueron: 3000 mg/L de dióxido de titanio y concentración de colorante igual a 1×10^{-4} M. La iluminación fue proporcionada por una lámpara de mercurio de 500 W ($\lambda > 310$ nm). Según sus resultados, la degradación de los colorantes diazoicos fue menor que la de los monoazoicos, excepto para el Negro Ácido 1, lo cual se atribuyó a que los segundos presentaron una mayor adsorción sobre el TiO_2 . Concluyeron que la degradación fotocatalítica de los azocolorantes se efectuó principalmente mediante la oxidación por huecos ($\text{O}^\bullet\text{OH}$) y por reducción a través de los electrones de la banda de conducción y, en

menor grado, por la inyección de electrones del colorante a la banda de conducción (Tanaka, 2000).

Allen et al, 2018 estudiaron el efecto del tratamiento térmico sobre la morfología y la actividad catalítica de nanopolvos de TiO_2 . Los nanopolvos, preparados por hidrólisis de tetraisopropóxido de titanio a temperatura ambiente, fueron secados a 382 K y calcinados a diferentes temperaturas durante una hora. Los análisis Raman exhibieron la presencia de brookita y anatasa a tratamientos térmicos mayores a 772 K mientras que a 872 K se advirtió, además, la fase rutilo. Esta última fue la única que estuvo presente a temperaturas mayores a 1097 K. Los polvos con composición anatasa-brookita mostraron una alta actividad fotocatalítica en la degradación del colorante Naranja de Metilo, sin embargo, ésta disminuyó con el incremento de la temperatura de calcinación. Este comportamiento fue atribuido a (i) la mayor cantidad de anatasa, (ii) la disminución de la fase brookita y (iii) al incremento del tamaño de cristal. La actividad fotocatalítica más alta se observó en la mezcla anatasa-brookita (anatasa en mayor proporción) que presentó mayor cantidad de brookita, mientras que la más baja se obtuvo con la muestra que solo contenía rutilo (Allen, 2018).

(Park et al, 2013) efectuaron una revisión de los estudios de degradación fotocatalítica que utilizaron TiO_2 modificado superficialmente, los cuales están enfocados en aplicaciones de remediación ambiental. La fotocatalisis con TiO_2 , la cual está basada en la transferencia de carga interfacial fotoinducida, ha sido investigada ampliamente durante los últimos 40 años. Un gran número de métodos de modificación de los fotocatalizadores semiconductores han sido desarrollados e investigados para acelerar la fotoconversión, permitir la absorción de radiación visible o para alterar el mecanismo de reacción para controlar los productos e intermediarios. A este respecto, varios métodos de modificación de TiO_2 son clasificados de acuerdo al tipo de modificadores superficiales (carga de metal, dopaje de impurezas, adsorbatos inorgánicos, revestimiento polimérico, sensibilización con colorante, complejación de transferencia de carga). La modificación del TiO_2 no solamente cambia el mecanismo y la cinética bajo

radiación UV, sino que también introduce actividad con radiación visible, la cual está ausente con el TiO_2 puro (Park, 2013).

2.12 CATALIZADORES.

Existen diversos materiales con propiedades aptas para actuar como catalizadores: TiO_2 , ZnO , CdS , óxidos de hierro, WO_3 , ZnS , entre otros. Muchos de ellos son accesibles económicamente y pueden excitarse con radiación de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que llega a la superficie terrestre (longitud de onda mayor a 310 nm), lo cual posibilita el uso de la luz solar. Los fotocatalizadores más estudiados son los óxidos de metal semiconductores, especialmente el TiO_2 que presenta una alta estabilidad química y es apto para trabajar en un amplio rango de pH. Sin embargo, su brecha de banda de 3.2 eV requiere que se utilice radiación ultravioleta para su activación y la recombinación de sus pares electrón-hueco disminuyen la eficiencia en la degradación del contaminante (Anas, 2016; Gnanam, 2014).

El dióxido de titanio absorbe solamente una pequeña fracción de la luz solar (menor al 5% en el caso de la anatasa) y su uso no es práctico a menos que se pueda extender su respuesta al espectro visible (Ayekoe, 2016).

Los óxidos de manganeso son compuestos comunes en el ambiente. Debido a sus propiedades fisicoquímicas, estos óxidos han sido utilizados como adsorbentes, oxidantes y catalizadores (Sihaid 2017; Soejima 2018).

El Mn_2O_3 es susceptible de ser activado con radiación visible y ultravioleta ya que presenta una brecha de banda de 1.43 eV (Zhao, 2018). Debido a que el 46% del espectro solar se ubica en la región visible, el uso de luz solar sería factible para activar estos catalizadores (Aslam, 2018).

La fotocatalisis heterogénea mediada por TiO_2 y Mn_2O_3 son dos alternativas atractivas para el tratamiento de aguas residuales (Garcés, 2004).

Técnicas de caracterización de materiales

A continuación, se exponen las técnicas utilizadas para caracterizar los materiales usados como catalizadores en este estudio.

Difracción de Rayos X

Los Rayos X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda; del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de Rayos X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de la difracción de Rayos X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la Ley de Bragg que relaciona la longitud de onda de los Rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado (McKelvey, 1996):

$$n\lambda = 2d \text{ Sen}\theta$$

Donde:

n = orden de la difracción

d = espaciado entre planos, distancia perpendicular entre dos planos paralelos consecutivos de la misma familia de planos

λ = longitud de onda de la radiación incidente (constante)

θ = Ángulo de Bragg o ángulo de incidencia

Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad. Cuando la interferencia es constructiva se obtiene una respuesta, que se conoce con el nombre de difractograma, que proporciona información para identificar y cuantificar los componentes presentes en los materiales, ya que cada componente tiene un patrón (difractograma) único, es decir, su huella dactilar.

La difracción de Rayos X permite determinar los cristales presentes en un sólido. El principio es que un haz de rayos X penetra en la muestra, y luego es difractado por sus planos cristalinos. El ángulo y la intensidad de la difracción son característicos

de la estructura cristalina. Todas las líneas de difracción sirven para identificar la naturaleza de los cristales.

Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy) es una técnica de caracterización superficial no destructiva que proporciona información morfológica y de composición química de los materiales.

La microscopía electrónica de barrido permite caracterizar una gran variedad de materiales como: nanoestructurados, aleaciones metálicas, polímeros, minerales, fibras, películas delgadas, biomateriales, entre otros. Este estudio no se puede aplicar para realizar análisis en materiales con propiedades magnéticas, a no ser que se fijen apropiadamente en alguna matriz de contención.

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales orgánicos e inorgánicos dando, de forma simultánea, información morfológica y de la composición química del material analizado. Su utilidad radica en la alta resolución (de 20 a 50 Å) y apariencia tridimensional de sus imágenes, producto de su gran profundidad de foco.

Estos microscopios generan la imagen con un haz de electrones y trabajan en condiciones de alto vacío (10^{-6} torr). Las partes esenciales del microscopio son: columna de electrones, consola de controles y sistema de adquisición de imágenes.

En la parte superior de la columna se encuentra el emisor de electrones, donde se genera el haz de electrones, el cual es transportado y dirigido por lentes electromagnéticas, el sistema de deflexión mueve el haz en forma de zigzag para hacer el barrido superficial del material, produciendo señales por la interacción del haz con la muestra. Estas señales (rayos secundarios, rayos retrodispersados y rayos X, entre otros) son colectadas por detectores y cada uno de ellos brindan información específica: los rayos secundarios producen imágenes electrónicas secundarias (SEI, Secondary Electron Image) de la morfología superficial de la muestra, los electrones retrodispersados producen imágenes de electrones

retrodispersados (BEI, Backscattered Electron Image) con diferente brillantez en función de la composición química y topografía de la superficie y los Rayos X mediante espectroscopia de energía dispersiva (EDS, Energy Dispersive Spectroscopy) permite obtener información cualitativa de la composición química de la muestra, realizando un análisis semicuantitativo de los elementos detectados.

Se requieren dos condiciones para analizar muestras en un microscopio electrónico de barrido: que se encuentren libres de humedad y que sean conductoras. Las muestras no conductoras (orgánicas, vidrios, polímeros, entre otras) necesitan una cubierta metálica para lograr su observación generalmente una cubierta de oro, o con carbono cuando se quiere realizar análisis químico por EDS (INeCOL, 2020).

2.13 PARÁMETRO MONITOREADO DURANTE EL TRATAMIENTO FOTOCATALÍTICO DE LOS AZOCOLORANTES.

En este punto, se describe en que consiste la absorbancia, parámetro utilizado para estudiar la degradación del colorante en los experimentos fotocatalíticos.

2.13.1 ABSORBANCIA

El seguimiento del proceso fotocatalítico se efectuó mediante el monitoreo de la absorbancia. La absorbancia se determina mediante la ley de Lambert-Beer que se detalla en los párrafos siguientes.

La ley de Lambert-Beer expresa la relación entre absorbancia de luz monocromática (de longitud de onda fija) y la concentración de una muestra en solución:

$$A = \log I / I_0 = \epsilon * C * l$$

La absorbancia de una solución es directamente proporcional a su concentración – a mayor número de moléculas mayor interacción de la luz con ellas-; también depende de la distancia que recorre la luz por la solución a igual concentración, cuando mayor distancia recorre la luz por la muestra más moléculas encontrará, y de ϵ una constante de proporcionalidad denominada coeficiente de extinción.

Como A es adimensional, las dimensiones de ϵ dependen de **C** y **l**.

La magnitud **I** se expresa siempre en cm, mientras que **C** se hace, siempre que sea posible, en M, con lo que las dimensiones de ϵ resultan ser $M^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Este coeficiente así expresado, en términos de unidades de concentración molar (o un submúltiplo apropiado), se denomina coeficiente de extinción molar (ϵ_M). Cuando, por desconocerse el peso molecular del soluto, la concentración de la disolución se expresa en otras unidades distintas de M, por ejemplo, $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, las dimensiones de ϵ resultan ser distintas, por ejemplo, $\text{g}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$, y al coeficiente así expresado se denomina coeficiente de extinción específico (ϵ_s).

Esta ley se cumple para soluciones diluidas; para valores de **C** altos, ϵ varía con la concentración, debido a fenómenos de dispersión de la luz, agregación de moléculas, cambios del medio, etcétera.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA.

En este capítulo se explicará el desarrollo experimental para la degradación fotocatalítica de los colorantes Negro Ácido 52 y Negro Ácido 210 presentes en agua utilizando óxido de manganeso (Mn_2O_3) y TiO_2 como catalizador.

3.1 MATERIAL Y EQUIPO.

En la Tabla 6 se presentan los reactivos utilizados en los experimentos de degradación de los colorantes Negro Ácido 52 y Negro Ácido 210.

Tabla 6. Reactivos utilizados en la parte experimental.

Reactivo	Fórmula	Peso molecular (P.M). g/mol	Marca
Colorante Negro Ácido 52.	$C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$	461.38	N/A
Colorante Negro Ácido 210.	$C_{34}H_{25}K_2N_{11}O_{11}S_3$	938.02	N/A
Peróxido de hidrógeno.	H_2O_2	34.01	MEYER
Óxido de titanio (TiO_2).	TiO_2	79.90	MEYER
Óxido de manganeso.	MnO	70.94	ALDRICH
Agua destilada	H_2O	18.02	HYCEL

En la Tabla 7 se presenta el equipo utilizado en la parte experimental.

Tabla 7. Equipo utilizado en la degradación de los colorantes Negro Ácido 52 y Negro Ácido 210.

Equipo	Marca
Balanza analítica	CHYO
Espectrofotómetro	HACH
Potenciómetro (medidor de pH)	HANNA
Parrilla agitadora	LMS-1003 Lab Tech
Centrífuga	1127 A & A lab

En la Tabla 8 se describe el equipo utilizado en la degradación de los colorantes Negro Ácido 52 y Negro Ácido 210

Tabla 8. Descripción del equipo utilizado en la parte experimental.

Equipo	Características
	La balanza analítica de laboratorio permite la realización de medidas de masa con una precisión de ± 0.1 mg y un tiempo de estabilización de la medida de 5 segundos.
	El espectrofotómetro DR-3900 ofrece escaneados de longitud de onda de alta velocidad a través del espectro UV y visible, y cuenta con más de 250 métodos preprogramados, que incluyen los métodos de análisis más comunes. Con accesorios opcionales que permiten análisis de gran volumen a través de un cambiador de muestras carrusel y con una exactitud mejorada gracias a un sistema de suministro de muestras que elimina los errores por diferencias ópticas.
	El potenciómetro HANNA es un medidor económico, resistente al agua y portátil utilizado para realizar mediciones de pH en soluciones acuosas. Mide además temperatura, sólidos disueltos totales y conductividad.



La parrilla agitadora permite mantener en agitación constante la muestra y, de este modo, tener una muestra homogénea.



La centrífuga es utilizada para separar los componentes de una mezcla, en este caso para quitar el catalizador de la muestra con colorante.

3.2 PROCEDIMIENTO.

En esta sección, se describen el método seguido para la síntesis del óxido de manganeso, las técnicas para la caracterización de los catalizadores empleados en este estudio y las condiciones a las que se efectuaron los experimentos de degradación fotocatalítica.

3.2.1 SÍNTESIS DE CATALIZADORES

Síntesis de óxido de titanio. El catalizador TiO_2 se empleó tal y como lo suministró el proveedor.

Síntesis de óxido de manganeso. La obtención de los óxidos de manganeso (Mn_xO_y) se efectuó mediante el tratamiento térmico del reactivo MnO (manganosita). Durante el tratamiento, la temperatura se aumentó $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar la temperatura requerida (600, 700, 800 o $900\text{ }^\circ\text{C}$) y se mantuvo en ésta por 120 minutos. El enfriamiento se efectuó a la misma velocidad.

3.2.2 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

Difracción de rayos X. Este análisis fue efectuado en un equipo de Difracción de Rayos X marca Rigaku modelo DMAX 2200, el cual usa la línea K_α (1.5406 \AA) de un ánodo de cobre. Las mediciones fueron realizadas en un intervalo de $5 - 80^\circ$ en las siguientes condiciones: 40 kV, 40 mA, paso de 0.02 y una velocidad de $2^\circ/\text{min}$. El

tamaño de cristal (D) del catalizador se determinó utilizando la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{0.94 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde λ es la longitud de onda de los rayos X, β es la amplitud a la mitad del pico de máxima intensidad y θ es el ángulo de difracción.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Este análisis fue realizado para estudiar la morfología de la muestra. Se efectuó en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo FE-SEM Hitachi S-5500. El análisis por SEM fue acompañado por un análisis químico semicuantitativo por la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) para obtener los elementos presentes en las zonas escaneadas.

3.2.3 SISTEMA EXPERIMENTAL UTILIZADO EN LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE LOS AZOCOLORANTES.

El sistema fotocatalítico consistió en un reactor tipo Batch, con capacidad de 600 mL. Como fuente de radiación se utilizaron una lámpara de luz blanca o una de luz UV con las características que se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Características de las lámparas utilizadas en los experimentos.

Característica	Lámpara luz blanca	Lámpara 1: luz UV	Lámpara 2: luz UV
Voltaje	127 V	130 V	127 V
Frecuencia	60 Hz	60 Hz	60 Hz
Intensidad de corriente	0.362 A	0.15 A	0.15 A
Potencia eléctrica	27 W	10 W	20 W
Otros	60 lm/w (rendimiento luminoso)	FP = 0.39 (Factor de potencia)	FP= 0.5 (Factor de Potencia)

CAPÍTULO 4. RESULTADOS.

En este capítulo, se presentan los diferentes resultados obtenidos durante la realización del estudio.

Espectros de emisión de lámparas.

En la Figura 12 se muestra el espectro de emisión de la lámpara de luz blanca. La mayor parte de la radiación (82.5 %) es emitida en el intervalo de 310.5 a 448.5 nm. Sin embargo, únicamente el 63.2 % de la radiación podría ser aprovechada para activar al catalizador TiO_2 (radiación con longitudes de onda menores a 388 nm). Por otro lado, el 97.8 % de la radiación emitida por la lámpara podría excitar al catalizador Mn_2O_3 .

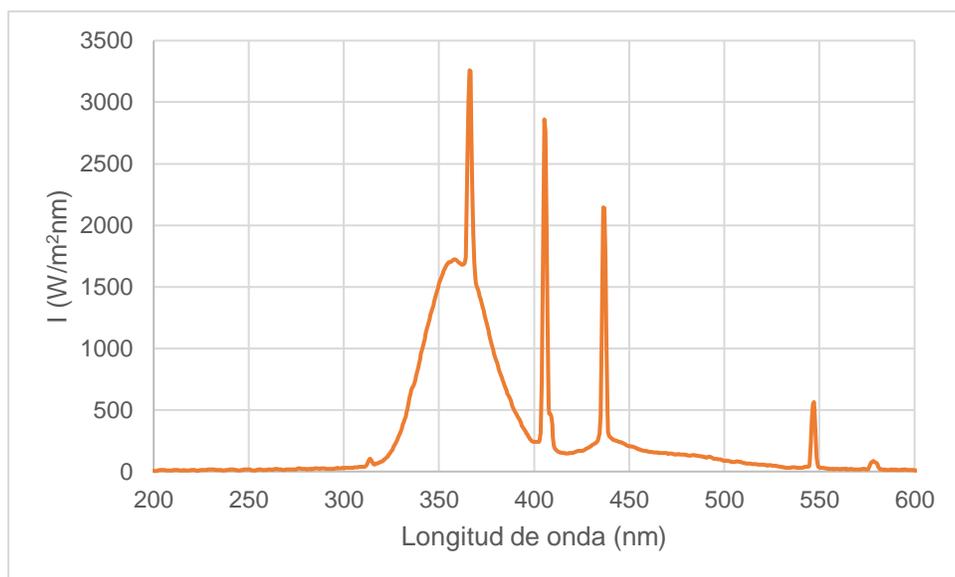


Figura 7: Espectro de emisión de la lámpara de luz blanca.

En la Figura 13 se muestra el espectro de emisión de la lámpara UV, identificada como lámpara 2 en la metodología. Se determinó que el 90.4 % de la radiación emitida se localiza en el intervalo de 311 a 410.5 nm. Sin embargo, sólo la radiación con longitud de onda menor a 388 nm será útil para excitar al TiO_2 , es decir, el 83.1%. Si se utiliza el Mn_2O_3 como catalizador, el 98.2% de la radiación sería capaz de activarlo.

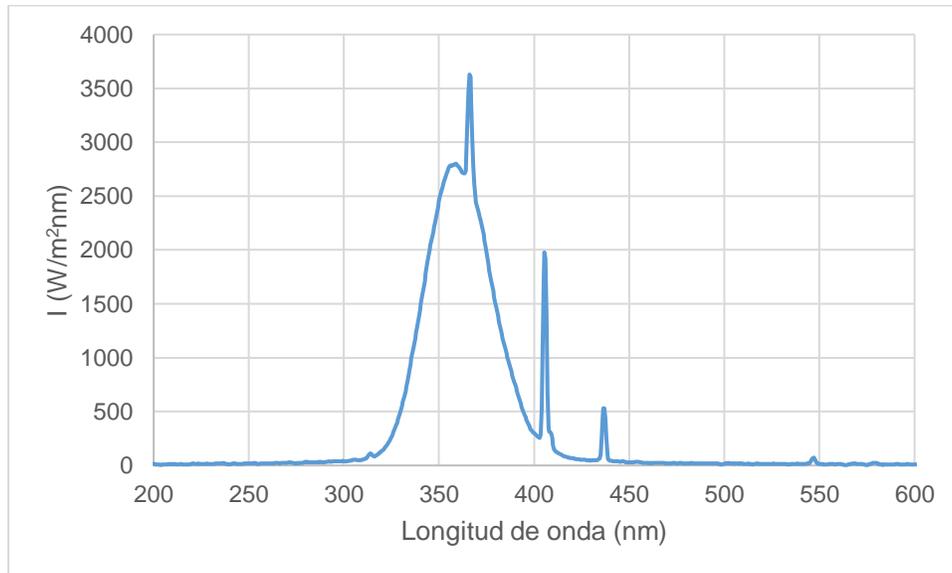


Figura 8: Espectro de emisión de la lámpara 2 (radiación UV)

4.1 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

En la Figura 12 se muestra el difractograma de la muestra de óxido de titanio. La comparación del difractograma de la muestra con el estándar basado en el Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS-21-1272), revela la presencia de TiO_2 en fase anatasa con estructura tetragonal. Los picos ubicados a 25.32° , 36.96° , 37.82° , 38.6° , 48.06° , 53.92° , 55.08° , 62.14° , 62.72° , 68.78° , 70.30° , 75.06° y 76.04° pueden ser atribuidos a los planos de Miller (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (213), (204), (116), (220), (215) y (301), respectivamente.

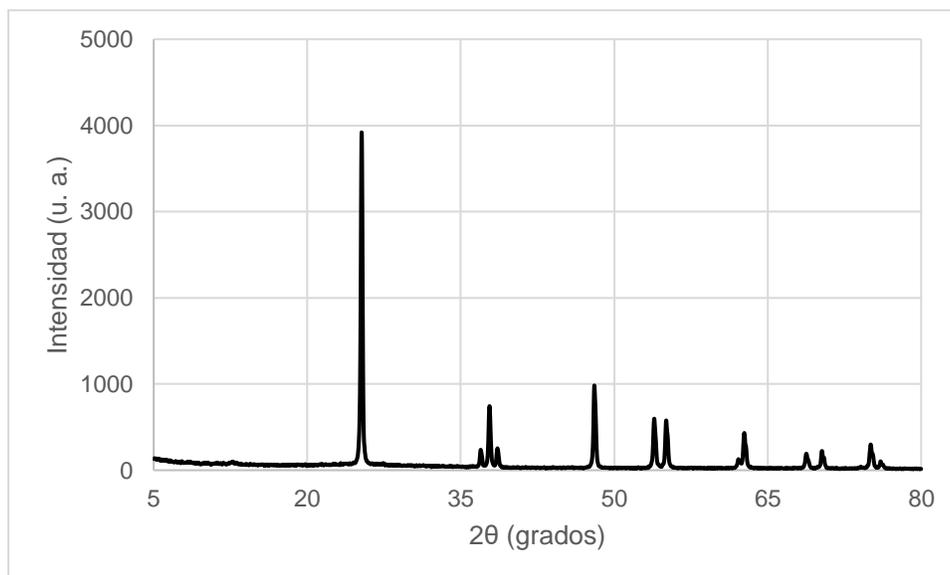


Figura 9: Difractograma del catalizador TiO_2 .

El tamaño promedio de cristal fue determinado sustituyendo los datos, del pico de máxima difracción, en la ecuación de Scherrer. Los datos, en este caso, son $\beta = 0.0036$ rad, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ y $2\theta = 25.32$ ($\theta = 12.66$).

$$D = \frac{0.94 \lambda}{\beta \cos \theta} = \frac{0.94 (1.5406 \text{ \AA})}{(0.0036) \cos(12.66)} = 413.76 \text{ \AA} = 41.38 \text{ nm}$$

El tamaño de cristal de anatasa es de, aproximadamente, 41.40 nm.

En la Figura 13 se muestra la micrografía del catalizador TiO_2 . Se observan partículas de diferentes morfologías (esféricas, esferoidales, prismas rectangulares con bordes redondeados, entre otras) y tamaños (desde 30 hasta 250 nm) que se juntan en forma de racimo. Las dimensiones de las partículas fueron estimadas utilizando un programa editor de imágenes, reportándose la de mayor tamaño. También, se advierte una estructura porosa formada por el entrelazamiento de diferentes aglomerados de partículas de óxido de titanio.

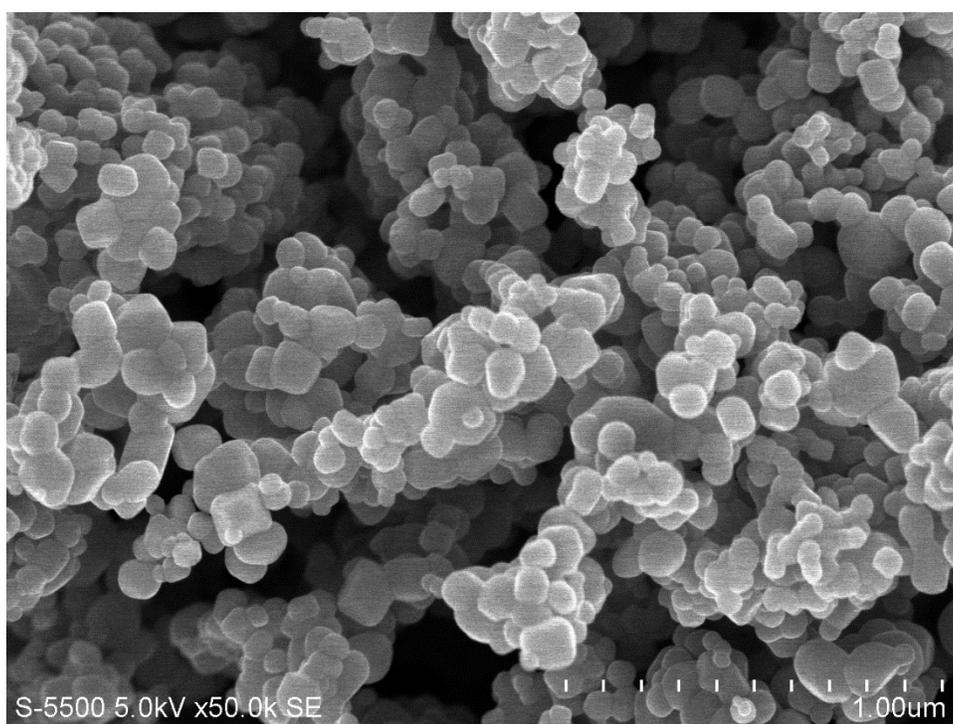


Figura 10: Micrografía de TiO_2 aumentada 50000X.

La composición química del catalizador fue determinada por Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS). En la Figura 14 se muestra las señales que corresponden al titanio y oxígeno. La presencia de carbono se debe a las rejillas que se utilizaron en el análisis de las muestras.

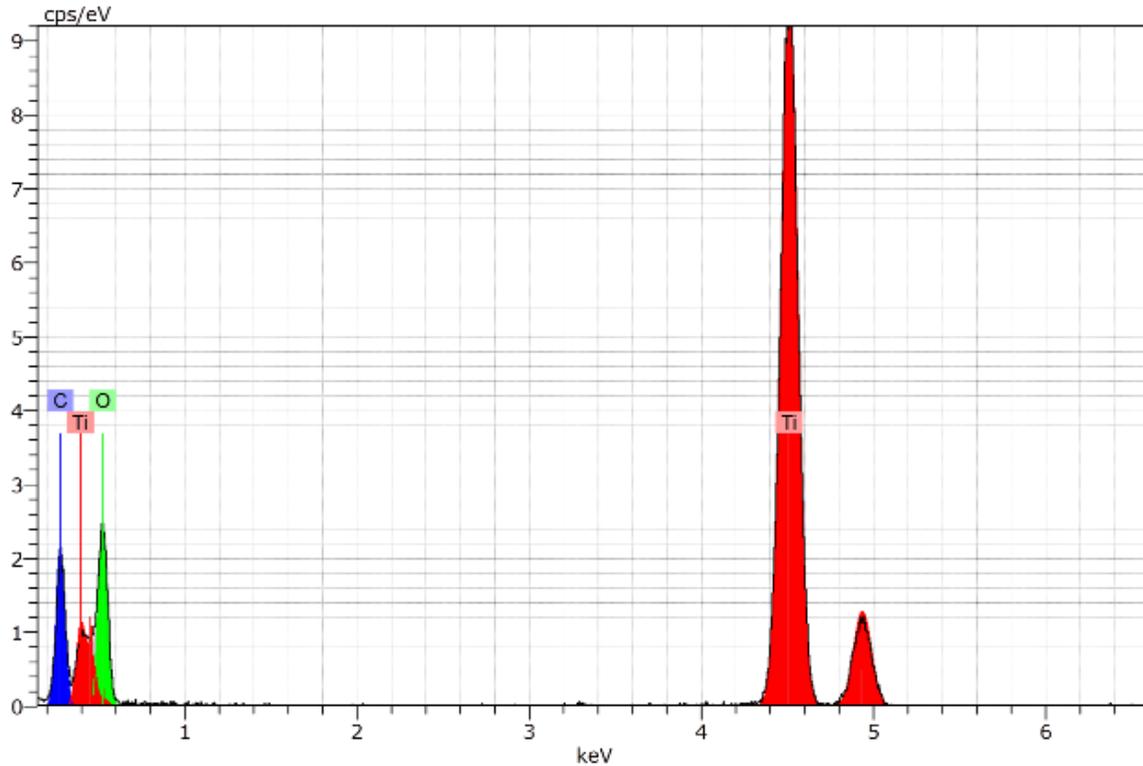


Figura 11: Composición química del catalizador (TiO_2) determinada mediante EDS.

En la Figura 15 se muestra el difractograma del MnO calcinado a $600\text{ }^\circ\text{C}$. La comparación del difractograma de la muestra con el estándar basado en el Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS-24-0508), revela la presencia de bixbyta (Mn_2O_3) con estructura ortorrómbica. Los picos ubicados a 23.10° , 32.90° , 35.64° , 38.20° , 40.60° , 45.12° , 47.22° , 49.28° , 53.24° , 55.12° , 56.94° , 60.56° , 64.02° , 65.72° , 67.40° , 69.04° y 73.90° pueden ser atribuidos a los planos de Miller (211), (222), (312), (400), (411), (323), (224), (413), (521), (044), (334), (523), (145), (622), (631), (444) y (721), respectivamente.

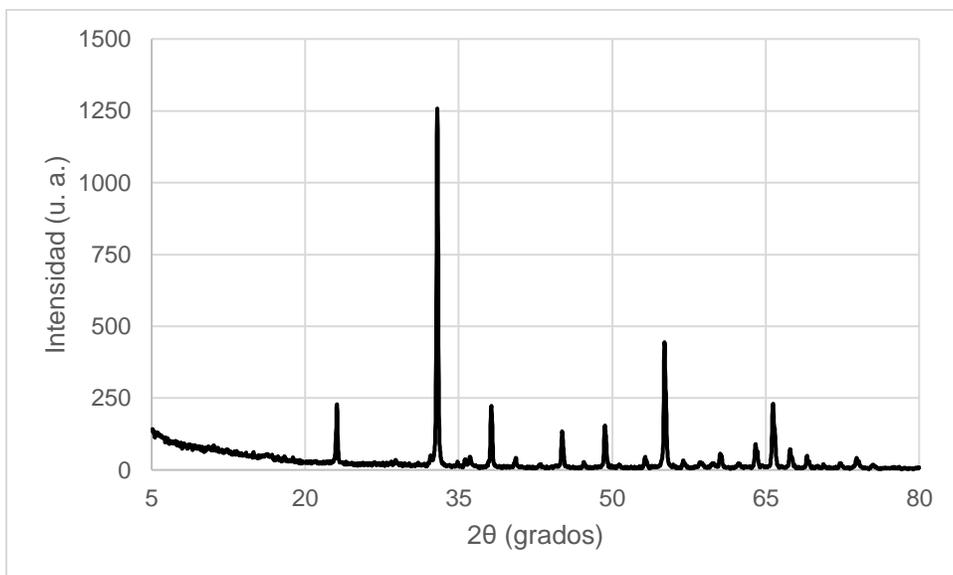


Figura 12: Difractograma del catalizador Mn_2O_3 .

El tamaño promedio de cristal fue determinado sustituyendo los datos, del pico de máxima difracción, en la ecuación de Scherrer. Los datos, en este caso, son $\beta = 0.0034$ rad, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ y $2\theta = 32.90$ ($\theta = 16.45$).

$$D = \frac{0.94 \lambda}{\beta \cos \theta} = \frac{0.94 (1.5406 \text{ \AA})}{(0.0034) \cos(16.45)} = 444.09 \text{ \AA} = 44.41 \text{ nm}$$

El tamaño de cristal de bixbyta es de, aproximadamente, 44.41 nm.

En la Figura 16 se muestra la micrografía del catalizador Mn_2O_3 . Se observan partículas con morfología irregular, superficie rugosa y de diferentes tamaños (desde 50 hasta 850 nm). También, se advierten varias grietas en el material.

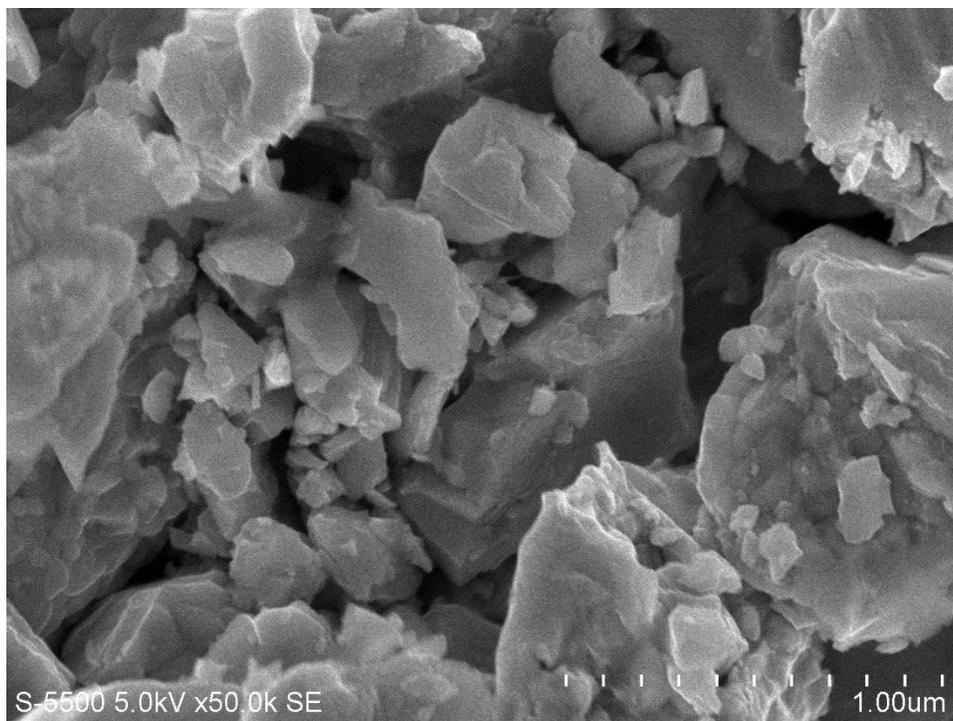


Figura 13: Micrografía de Mn_2O_3 aumentada 50000X.

La composición química del catalizador fue determinada por Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS). En la Figura 17 se muestra las señales que corresponden al manganeso y oxígeno. La presencia de carbono se debe a las rejillas que se utilizaron en el análisis de las muestras.

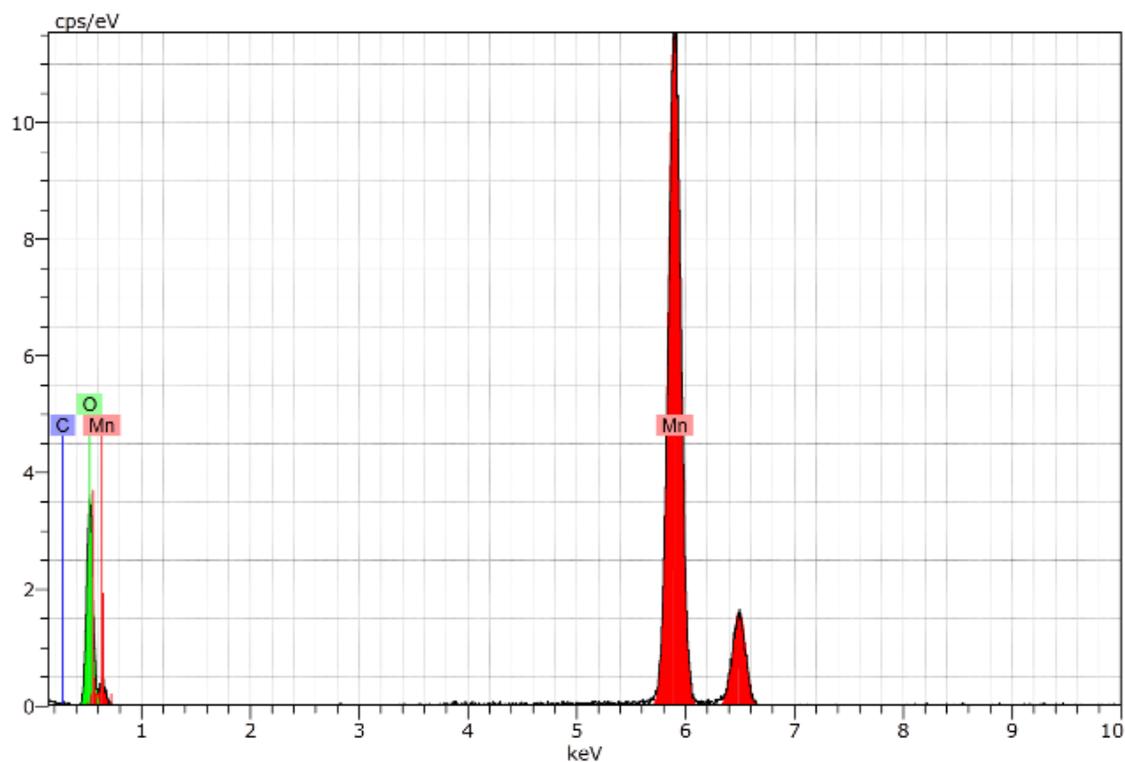


Figura 14: Composición química del catalizador (Mn_2O_3) determinada mediante EDS.

4.2 PRUEBAS FOTOCATALÍTICAS REALIZADAS PARA OBTENER LAS CONDICIONES ÓPTIMAS PARA LA DEGRADACIÓN DEL AZOCOLORANTE NA210.

Distintos factores (concentración de contaminante, concentración de catalizador, concentración de peróxido de hidrógeno, intensidad de la radiación y pH) influyen en la degradación fotocatalítica de los contaminantes (azocolorantes NA52 y NA210).

La degradación fotocatalítica del colorante Negro Ácido 52, utilizando TiO_2 como catalizador, fue realizada por Figueroa en 2018 (Figueroa, 2018), quien trabajando a las siguientes condiciones: 0.1 mM NA52, 100 mg/L TiO_2 , 19.2 mM H_2O_2 , pH = 3.0 y utilizando como fuente de radiación la lámpara 1 obtuvo una decoloración del 72 % y 92 % después de 120 y 180 minutos de tratamiento, respectivamente.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en la degradación fotocatalítica del azocolorante Negro Ácido 210 cuando se modifican diferentes factores.

4.2.1 DEGRADACIÓN DEL AZOCOLORANTE NEGRO ÁCIDO 210 EMPLEANDO DIFERENTES CONCENTRACIONES DE NA210 Y TiO₂ COMO CATALIZADOR.

Se realizaron pruebas a diferentes concentraciones de NA210 (0.05 y 0.10 mM), manteniendo constantes las concentraciones de TiO₂ (100 mg/L) y de H₂O₂ (19.6 mM) a pH = 3, utilizando la lámpara 1. En la Figura 18 se observa que, después de 90 minutos de tratamiento, los porcentajes de decoloración y mineralización fueron del 100 y 56 %, respectivamente, cuando se utilizó una concentración de 0.05 mM. En ese lapso de tiempo, la degradación fue del 20% y la mineralización del 27.65%, con 0.10 mM de NA210. Mientras se mantiene fija la cantidad de catalizador, el porcentaje de degradación disminuye cuando se incrementa la concentración inicial de colorante, lo cual puede atribuirse a una mayor cantidad de moléculas de colorante, y/o subproductos, adsorbidas sobre la superficie del catalizador que impide que los fotones lleguen a la superficie del TiO₂ disminuyendo la generación de radicales hidroxilo y la eficiencia fotocatalítica. En los experimentos posteriores se utilizó una concentración de NA210 de 0.10 mM por considerar que se ajusta más a las concentraciones encontradas en las aguas residuales textiles.

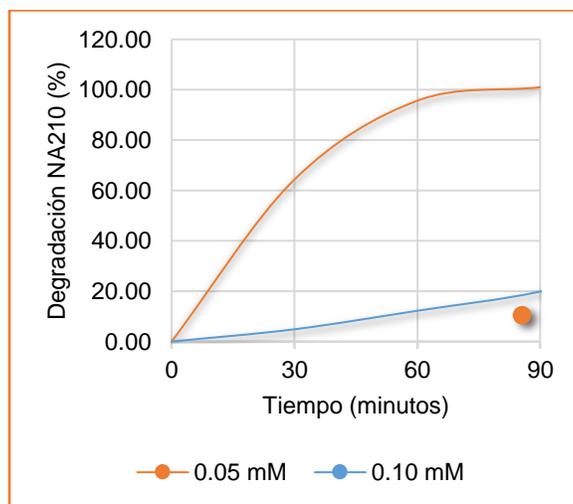


Figura 15: Experimentos realizados a diferentes concentraciones de colorante, [TiO₂] = 100 mg/L, [H₂O₂] = 19.6 mM y pH = 3.0 utilizando lámpara UV con FP. de 0.39.

4.2.2 DEGRADACIÓN DEL AZOCOLORANTE NEGRO ÁCIDO 210 EMPLEANDO DIFERENTES INTENSIDADES DE RADIACIÓN Y TiO_2 COMO CATALIZADOR.

En la Figura 19 se muestran los resultados de la degradación fotocatalítica cuando se utilizaron distintas lámparas UV, cuyas características fueron mencionadas anteriormente en la Tabla 7, permaneciendo constantes las concentraciones de NA210 (0.10 mM), TiO_2 (100 mg/L) y H_2O_2 (19.6 mM) a $\text{pH} = 3$. A los 120 minutos, la decoloración fue del 33% mientras que la mineralización fue del 28% cuando se usó la lámpara 1. Los porcentajes de decoloración y mineralización aumentaron considerablemente cuando se empleó la lámpara 2 ya que estos valores fueron del 99 y 90%, respectivamente. El comportamiento mostrado en la Figura 19 se atribuye a una mayor intensidad de la luz emitida por la lámpara 2 ya que se ha demostrado que a valores bajos de intensidad un aumento en ésta ocasiona un incremento en la velocidad de decoloración.

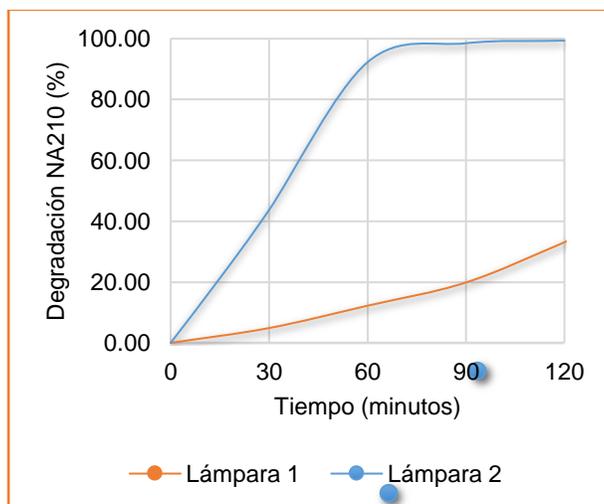


Figura 16: Experimentos realizados a diferentes concentraciones de colorante, $[\text{TiO}_2] = 100 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 19.6 \text{ mM}$ y $\text{pH} = 3.0$ utilizando diferentes lámparas UV.

4.2.3 DEGRADACIÓN DEL AZOCOLORANTE NEGRO ÁCIDO 210 EMPLEANDO DIFERENTES CONCENTRACIONES DE TiO_2 COMO CATALIZADOR.

En la Figura 20 se muestran los resultados del tratamiento fotocatalítico del azocolorante cuando se emplearon diferentes concentraciones de dióxido de titanio y permanecieron constantes las concentraciones de NA210 (0.10 mM) y de H_2O_2 (19.6 mM) a $\text{pH} = 3$. Después de 120 minutos de reacción, con 50, 100 y 200 mg/L de TiO_2 los porcentajes de decoloración fueron de 84, 99 y 99%, respectivamente. Por su parte, los valores de mineralización fueron 27, 90 y 53% cuando las concentraciones de catalizador se incrementaron. La cantidad de catalizador incrementa el número de sitios activos sobre la superficie del catalizador produciendo una mayor cantidad de radicales $\cdot\text{OH}$ capaces de participar en la degradación del colorante. Más allá de cierta cantidad de catalizador, la solución se torna turbia lo que obstruye la radiación UV y, en consecuencia, el porcentaje de degradación del colorante disminuye.

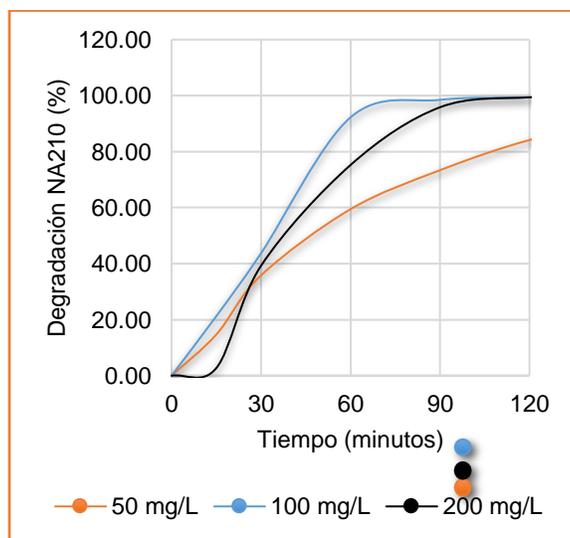


Figura 17: Experimentos realizados a diferentes concentraciones de catalizador, $[\text{NA210}] = 0.1 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 19.6 \text{ mM}$ y $\text{pH} = 3.0$ utilizando lámpara UV con FP. de 0.5.

4.2.4 DEGRADACIÓN DEL AZOCOLORANTE NEGRO ÁCIDO 210 EMPLEANDO DIFERENTES CONCENTRACIONES DE H₂O₂ Y TiO₂ COMO CATALIZADOR.

En la Figura 21 se muestra la degradación del colorante cuando se variaron las concentraciones de peróxido de hidrógeno, manteniendo el colorante en 0.10 mM, el catalizador en 200 mg/L y el pH en 3. Después de 120 minutos, se lograron decoloraciones del 97.86, 98.64 y 98.57 cuando se emplearon, respectivamente, 9.8, 19.6 y 39.2 mM de peróxido de hidrógeno. Los porcentajes de mineralización fueron 88, 66 y 68% para esas mismas concentraciones de H₂O₂. Este comportamiento se puede atribuir a una competencia entre el colorante y el oxidante por los sitios activos en la superficie del catalizador, así como a la ocurrencia de reacciones improductivas entre los radicales generados.

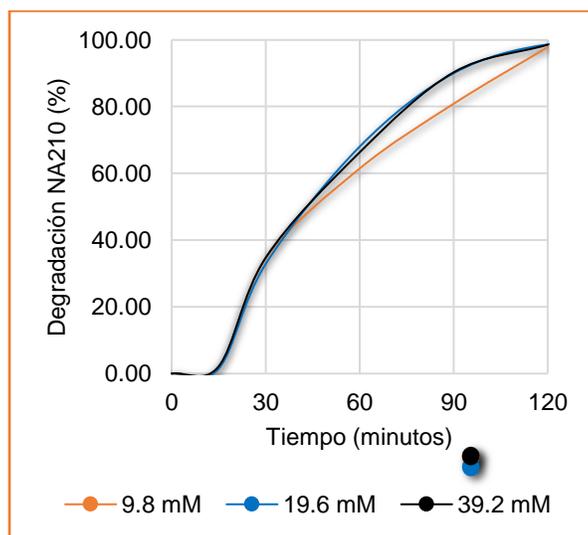


Figura 18: Experimentos realizados a diferentes concentraciones de H₂O₂, [NA210] = 0.1 mM, [TiO₂] = 200 mg/L y pH = 3.0 utilizando lámpara UV con FP. de 0.5.

Las condiciones óptimas para degradar al colorante NA210 a 0.10 mM fueron [TiO₂] = 100 mg/L, [H₂O₂] = 19.6 mM y pH = 3, utilizando la lámpara UV con factor de potencia de 0.5, lográndose, en dos horas de tratamiento, una decoloración y mineralización del 99 y 90%, respectivamente.

4.3 DEGRADACIÓN DEL AZOCOLORANTE NEGRO ÁCIDO 52 UTILIZANDO COMO CATALIZADOR ÓXIDOS DE MANGANESO.

En esta sección, se muestran los resultados de la degradación fotocatalítica del colorante Negro Ácido 52 con óxidos de manganeso obtenidos a diferentes temperaturas de calcinación, empleando radiación visible y/o UV.

4.3.1 DEGRADACIÓN DEL AZOCOLORANTE NA52 UTILIZANDO Mn_xO_y , CALCINADOS A DIFERENTES TEMPERATURAS, Y RADIACIÓN VISIBLE.

En la Figura 22 se ilustran los resultados de la degradación del NA52 con los diferentes catalizadores, cuando se empleó radiación visible. Se muestra en la figura que los porcentajes de degradación del colorante son muy similares. Las velocidades de degradación del colorante son mayores cuando se utilizaron los óxidos de manganeso calcinados a 600 y 800 °C. Sin embargo, la bixbyta, obtenida mediante el tratamiento térmico a 600 °C, fue más eficiente ya que en 180 minutos de tratamiento se logró una degradación de 65.9% del azocolorante. El comportamiento mostrado en la gráfica fue atribuido al rompimiento de los enlaces del grupo cromóforo (-N=N-) del NA52.

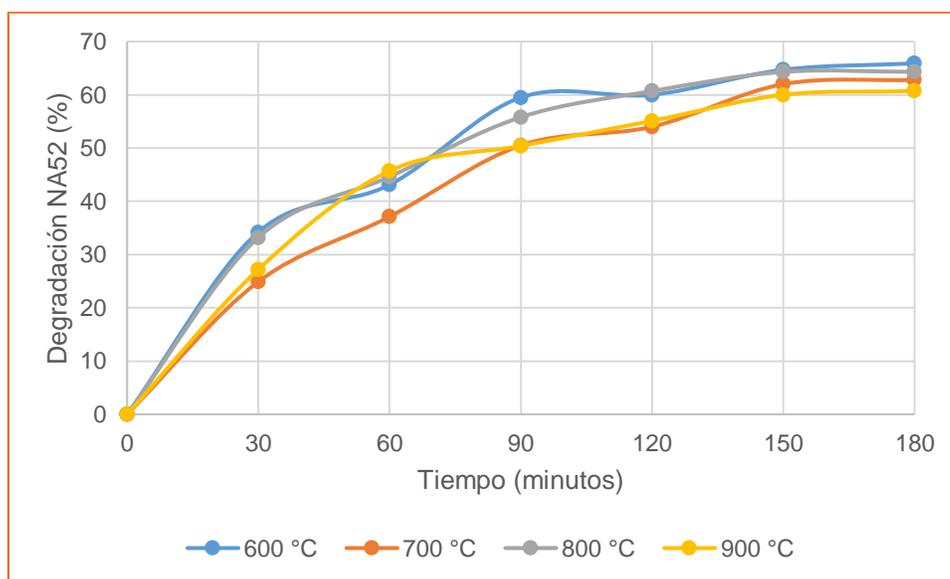


Figura 19: Degradación del NA52 con radiación visible y Mn_xO_y obtenidos a diferentes temperaturas: (a) 600, (b) 700, (c) 800 y (d) 900°C.

4.3.2 DEGRADACIÓN DEL AZOCOLORANTE NEGRO ÁCIDO 52 UTILIZANDO Mn_2O_3 COMO CATALIZADOR Y RADIACIÓN VISIBLE Y UV

En la Figura 23, se presentan los resultados alcanzados con diferentes fuentes de radiación (UV o visible). Cuando se empleó la bixbyta, los porcentajes de degradación del NA52, después de 180 minutos, fueron del 66.4 y 65.9% cuando se utilizaron las lámparas UV y de luz blanca, respectivamente. La diferencia entre estos porcentajes de degradación fue insignificante. Sin embargo, los porcentajes de degradación obtenidos durante los primeros 150 minutos de reacción, fueron mejores cuando se empleó la radiación visible. Este comportamiento podría estar relacionado con una menor velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco, lo que les permitiría participar en reacciones de óxido-reducción o en la generación de radicales hidroxilos.

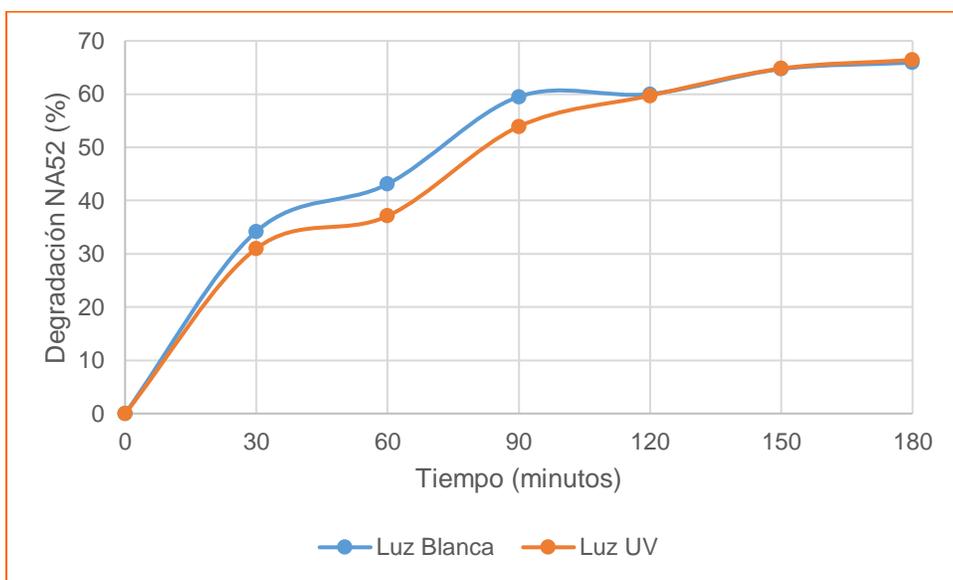


Figura 20: Degradación del NA52 con Mn_2O_3 empleando (a) luz UV y (b) luz blanca.

4.4. DEGRADACIÓN DEL AZOCOLORANTE NEGRO ÁCIDO 210 UTILIZANDO Mn_2O_3 COMO CATALIZADOR Y RADIACIÓN VISIBLE Y UV.

Se realizaron pruebas de degradación fotocatalítica del colorante Negro Ácido 210 a una concentración inicial de 0.05 mM. Como se observa en la Figura 24, la degradación fotocatalítica del colorante NA210, cuando se emplea bixbyta como catalizador, fue mayor cuando se utilizó la lámpara de luz blanca como fuente de radiación.

Después de 90 minutos de tratamiento, bajo las mismas condiciones experimentales, cuando se utilizaron luz UV y luz blanca se lograron decoloraciones del 15 y 22 %, respectivamente.

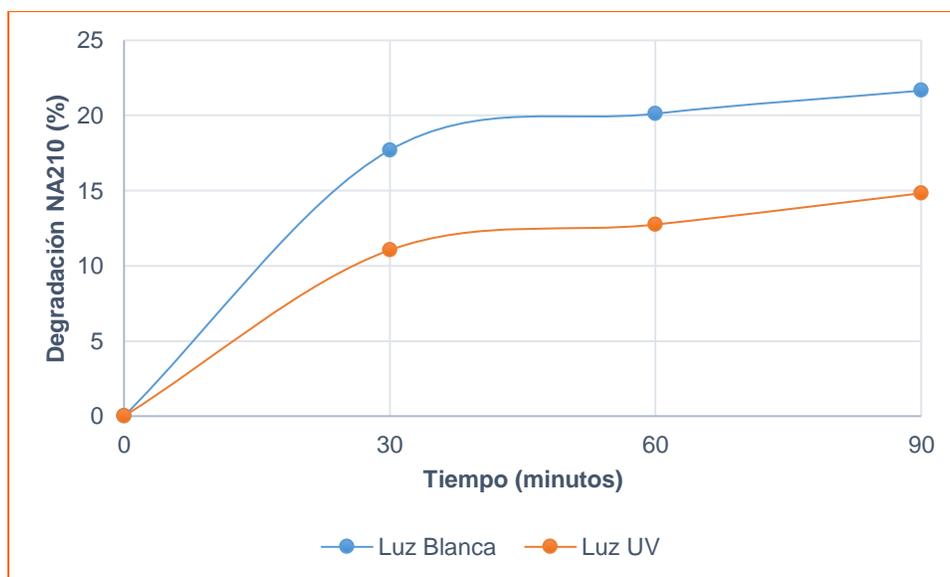


Figura 21: Degradación del NA210 con Mn_2O_3 empleando (a) luz UV y (b) luz blanca.

Vergara et al. efectuaron la degradación del colorante Negro Ácido 52 mediante un plasma generado a presión atmosférica que empleaba sulfato ferroso como catalizador. El plasma fue generado en una fuente de corriente directa a 1000 V y 0.040 A. Las condiciones iniciales del tratamiento fueron 0.10 mM NA52, 0.75 mM $FeSO_4$ y $pH = 2.27$, en un volumen inicial de 100 mL. A esas condiciones lograron una decoloración del 96 % después de 60 minutos de tratamiento (Vergara, 2017).

Vergara et al. realizaron la degradación del colorante NA210 mediante un plasma generado a presión atmosférica. El plasma generado tenía una potencia de 80 W. Las condiciones experimentales iniciales fueron concentración NA210 = 0.5 mM, 1.0 mM Fe²⁺ y pH = 8.27, en un volumen de 250 mL. Reportaron una decoloración del 99.85 % después de 180 minutos de tratamiento (Vergara, 2019).

La ecuación, mostrada abajo, fue empleada para determinar el rendimiento energético de los tratamientos fotocatalíticos realizados en esta tesis.

$$G_{50} = 1.8 * 10^6 \frac{C_0 V_0 M}{P t_{50}}$$

Donde:

G_{50} = Rendimiento energético (g/kWh).

C_0 = Concentración inicial del contaminante (M)

V_0 = Volumen inicial de la solución (L).

M = Peso molecular del contaminante (g/mol).

P = Potencia eléctrica (W).

t_{50} = tiempo requerido para 50 % de conversión del contaminante (s).

En la tabla siguiente se muestran los valores de rendimiento energético obtenidos en este trabajo y en otros estudios relacionados.

Tabla 10. Comparación de valores de rendimiento energético alcanzados en este trabajo y otros estudios relacionados.

Colorante estudiado	Proceso avanzado de oxidación	Rendimiento energético (g/kWh)	Referencia
NA52	Plasma y FeSO ₄	3.08	Vergara, 2017
NA52	Fotocatálisis con TiO ₂ y radiación UV (lámpara 1)	1.38	Figueroa, 2018
NA52	Fotocatálisis con Mn ₂ O ₃ y radiación UV (lámpara 2)	0.43	Esta tesis
NA52	Fotocatálisis con Mn ₂ O ₃ y radiación visible	0.36	Esta tesis
NA210	Plasma y Fe ²⁺	1.93	Vergara, 2019
NA210	Fotocatálisis con TiO ₂ y radiación UV (lámpara 2)	2.01	Esta tesis
NA210	Fotocatálisis con Mn ₂ O ₃ y radiación UV (lámpara 2)	0.23 (estimado)	Esta tesis
NA210	Fotocatálisis con Mn ₂ O ₃ y radiación visible	0.25 (estimado)	Esta tesis

En la tabla, se observa que el rendimiento energético obtenido en la degradación del colorante NA210 empleando TiO₂ y radiación UV es comparable al reportado por Vergara et al. (Vergara, 2019). Por otro lado, los rendimientos energéticos logrados en la degradación de ambos colorantes con Mn₂O₃ como catalizador son muy bajos, sin importar el tipo de radiación utilizada. Sus pobres desempeños catalíticos son atribuidos a su baja área superficial y heterogénea distribución, a consecuencia del método utilizado en su síntesis.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

En este capítulo se muestran las conclusiones obtenidas a lo largo de este estudio y se dan algunas recomendaciones para mejorar y dar continuidad a la investigación.

Conclusiones

La caracterización de los catalizadores confirmó que los catalizadores utilizados correspondían al TiO_2 (fase anatasa) y Mn_2O_3 (bixbyta) con tamaños de cristal de 41 y 44 nm, respectivamente.

Las partículas de TiO_2 son más uniformes y presentan una menor variación en su tamaño que las del Mn_2O_3 .

Las condiciones óptimas para degradar al colorante NA210 a 0.10 mM fueron $[\text{TiO}_2] = 100 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 19.6 \text{ mM}$ y $\text{pH} = 3.0$, utilizando la lámpara UV con factor de potencia de 0.5, lográndose, en dos horas de tratamiento, una decoloración y mineralización del 99 y 90%, respectivamente.

La transformación de la mayoría del colorante NA210 en CO_2 disminuye la presencia de compuestos intermediarios que pudieran ser más dañinos que el propio azocolorante.

Los estudios de degradación fotocatalítica realizados con radiación visible y óxidos de manganeso calcinados a diferentes temperaturas permitieron determinar que la bixbyta, obtenida mediante el tratamiento térmico del MnO a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, proporcionó los mayores porcentajes de degradación del NA52 (66% en tres horas de tratamiento).

En comparación con los catalizadores de óxido de manganeso, la bixbyta se obtuvo con un menor consumo de energía siendo, por tanto, más eficiente en la degradación del colorante NA52.

Las pruebas realizadas con bixbyta indicaron que, después de 180 minutos de tratamiento, los porcentajes de degradación del colorante NA52 fueron similares cuando se utilizaron radiación UV y Vis. El sistema que emplea radiación visible

mostró una mayor eficiencia debido a que utilizó menos energía para activar al catalizador. La mayor eficiencia del proceso podría atribuirse a una menor velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco.

Los porcentajes de degradación del colorante NA210 (0.05 mM) con bixbyta, después de 90 minutos de tratamiento, fueron del 22 y 15 % cuando se utilizaron radiación visible y UV, respectivamente.

En condiciones experimentales similares el colorante NA52 fue más fácil de eliminar que el NA210.

El TiO_2 presentó un mayor desempeño fotocatalítico que el Mn_2O_3 , cuando se empleó radiación UV.

El desempeño fotocatalítico del Mn_2O_3 fue mayor con radiación visible que con UV.

Se determinó que la fotocatalisis heterogénea, con TiO_2 como catalizador, es una opción para el tratamiento de aguas que contienen los azocolorantes Negro Ácido 52 y Negro Ácido 210.

CAPITULO 6. RECOMENDACIONES

Efectuar la caracterización mediante difracción de Rayos X de los materiales obtenidos por medio de la calcinación de la manganosita a 700, 800 y 900 °C para verificar la formación de sólidos cristalinos, identificar los compuestos sintetizados y determinar el tamaño de cristal. También, analizar mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva de Rayos X (EDS) las características texturales y la uniformidad de las muestras.

Sintetizar óxidos de manganeso (bixbyta) mediante síntesis hidrotérmica y caracterizarlos para examinar la uniformidad y las características texturales del material.

Monitorear la degradación fotocatalítica de los azocolorantes a través de la demanda química con el fin de determinar la calidad del agua tratada.

Verificar el grado de mineralización de los contaminantes por medio de carbono orgánico total con el fin de confirmar que éstos no se estén transformado en compuestos intermediarios, los cuales en algunos casos son más tóxicos que el contaminante original.

Realizar bioensayos con organismos acuáticos o mediante la geminación de semillas para evaluar la toxicidad del agua en diferentes tiempos de tratamiento fotocatalítico.

CAPÍTULO 7. REFERENCIAS.

1. Allen, N. S., Mahdjoub, N., Vishnyakov, V., Kelly, P. J. y Kriek, R. J. (2018). The effect of crystalline phase (anatase, brookite and rutile) and size on the photocatalytic activity of calcined polymorphic titanium dioxide (TiO₂). *Polymer Degradation and Stability*, 150, 31-36.
2. Anas, M., Han, D. S., Mahmoud, K., Park, H. y Abdel-Wahab A. (2016). Photocatalytic degradation of organic dye using titanium dioxide modified with metal and non-metal deposition. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 41, 209 – 218.
3. Aslam, M., Tariq Qamar, M., Ur Rehman, A., Tahir Soomro, M., Ali, S., Ismail, I. M. I. y Hameed, A. (2018). The evaluation of the photocatalytic activity of magnetic polymorphs of Fe₂O₃ in natural sunlight exposure: a comparison of photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 451, 128-140.
4. Ayekoe, P. Y., Robert, D. y Gone, D. L. (2016). Preparation of effective TiO₂/Bi₂O₃ photocatalysts for water treatment. *Environ Chem Lett*, 14, 387 – 393.
5. Blanco Gálvez, J., Malato Rodríguez, S., Estrada Gasca, C. A., Bandala, E. R., Gelover, S. y Leal, T. (2008). Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: ESTADO DEL ARTE. Miguel A. Blesa (ed.), *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*, Red CYTED viii-g, Buenos Aires, 51-76.
6. Chacón, J. M., Leal, M. T., Sánchez, M., y Bandala, E. R. (2006). Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process. *Dyes and pigments*, 69(3), 144–150.
7. Comisión Nacional del Agua. (2018). Estadísticas del agua en México, Edición 2018. *Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales*.
8. De Mattos, N. R., Rodrigues de Oliveira, C., Brogliato Camargo, L. G., Rocha da Silva, R. S. y Lassarote Lavall, R. (2019). Azo dye adsorption on anthracite: A view of thermodynamics, kinetics and cosmotropic effects. *Separation and Purification Technology*, 209, 806-814.
9. Días, F. F., Oliveira, A. A. S., Arcanjo, A. P., Moura, F. C. C. y Pacheco, J. G. A. (2016). Residue-based iron catalyst for the degradation of textile dye via heterogeneous photo-Fenton. *Applied Catalysis B: Environmental*, 186, 136-142.
10. Doménech, X., Jardim, W. F. y Litter M. I. (2001). Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Miguel A. Blesa (ed.), *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*, Red CYTED viii-g, Buenos Aires, 3-26.
11. El-Sharkawy, E. A., Solimanb, A. Y., y Al-Amer, K. M. (2007). Comparative study for the removal of methylene blue via adsorption and photocatalytic degradation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 310, 498–508.

12. Figueroa Espín, E. E. (2018). Degradación fotocatalítica del colorante Negro Ácido 52, empleando TiO₂/SBA-15 como catalizador (tesis de licenciatura). Escuela de Estudios Superiores de Xalostoc-UAEM, Ayala, Morelos.
13. Garcés Giraldo, L. F., Mejía Franco, E. A. y Santamaría Arango, J. J. (2004). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación*, 1(1), 83-92.
14. Gnanam, S. y Rajendran, V. (2014). Novel morphologies, sizes, optical and antibacterial activity of organic acids assisted manganese sesquioxide (α -Mn₂O₃) nanostructures via precipitation route. *Journal of Alloys and Compounds*, 617, 975 – 978.
15. Hernández Enríquez, J. M., García Serrano, L. A., Zeifert Soares, B. H., García Alamilla R. y Zermeño Resendiz, B. B., Del Ángel Sánchez, T. y Cueto Hernández, A. (2008). Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de N-TiO₂ – Anatasa. *Superficies y Vacío*, 21(4), 1-5.
16. Instituto de Ecología, A. C.-INeCOL. (Consultado 24 agosto 2020). Microscopia electrónica de barrido y microanálisis de elementos del clúster científico y tecnológico biomimic. <https://www.inecol.mx/inecol/index.php/es/transparencia-inecol/17-ciencia-hoy/723-microscopia-electronica-de-barrido-y-microanalisis-de-elementos-del-cluster-cientifico-y-tecnologicobiomimic#:~:text=El%20microscopio%20electr%C3%B3nico%20de%20barrido,y%20simult%C3%A1neamente%20del%20material%20analizado>.
17. Kurade, M. B., Waghmode, T. R., Xiong, J.-Q., Govindwar, S. P. y Jeon, B.-H. (2019). Decolorization of textile industry effluent using immobilized consortium cells in upflow fixed bed reactor. *Journal of Cleaner Production*, 213, 884-891.
18. Marcano, D. (2018). Introducción a la Química de los colorantes. Colección Divulgación Científica y Tecnológica. Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales, Caracas, Venezuela, 1-254.
19. McKelvey, J. P. (1996). Física del estado sólido y de semiconductores. Limusa Noriega Editores.
20. Metcalf y Eddy, INC. (1996). Ingeniería de aguas residuales. Tratamiento, vertido y reutilización. Ed. McGraw-Hill.
21. Miao, J., Zhang, R. y Zhang, L. (2018). Photocatalytic degradations of three dyes with different chemical structures using ball-milled TiO₂. *Materials Research Bulletin*, 97, 109-114.
22. Park, C., Lee, B., Han, E.-J., Lee, J. y Kim, S. (2006). Decolorization of acid black 52 by fungal immobilization. *Enzyme and Microbial Technology*, 39, 371-374.
23. Park, H., Park, Y., Kim, W. y Choi W. (2013). Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 15, 1-20.
24. Salas Colotta, G. (2003). Tratamiento físico-químico de aguas residuales de la industria textil. *Rev. Per. Quím. Ing. Quím.*, 5(2), 73-80.

25. Shu, H.-Y. y Chang, M.-C. (2005). Decolorization effects of six azo dyes by O₃, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes. *Dyes and Pigments*, 65, 25-31.
26. Sihaid, Z., Puleo, F., García-Vargas, J. M., Retaillieu, L., Descorme, C., Liotta, L. F., Valverde, J. L., Gil, S. y Giroir-Fendler, A. (2017). Manganese oxide-based catalysts for toluene oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 209, 689-700.
27. Sistema Nacional de Información del Agua (SINA), CONAGUA, consultado en enero de 2020.
28. Soejima, T., Nishizawa, K. y Isoda, R. (2018). Monodisperse manganese oxide nanoparticles: Synthesis, characterization, and chemical reactivity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 510, 272-279.
29. Sun, J.-H., Sun, S.-P., Wang, G.-L. y Qiao, L.-P. (2007). Degradation of azo dye Amino black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process. *Dyes and Pigments*, 74, 647-652.
30. Tanaka, K., Padermpole, K. y Hisanaga, T. (2000). Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. *Wat. Res.*, 34(1), 327 – 333.
31. Torres Arenas, A. J. (2018). Aplicación de plasmas tipo corona para la degradación de aguas con colorantes orgánicos azo (tesis de licenciatura). Universidad Autónoma del Estado de México, Estado de México, México.
32. Vergara-Sánchez, J., Torres-Segundo, C., Montiel-Palacios, E., Gómez-Díaz, A., Reyes-Romero, P. G., Martínez-Valencia, H. (2017). Degradation of textile AB52 in an aqueous solution by applying a plasma at atmospheric pressure. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 45(3), 479-484. DOI: 10.1109/TPS.2017.2663845.
33. Vergara-Sánchez, J., Torres-Segundo, C., Montiel-Palacios, E., Gómez-Díaz, A., Reyes-Romero, P. G., Martínez-Valencia, H. (2019). Elimination of AB210 dye in residual textile water by glow-discharge plasma application. *Desalination and Water Treatment*, 150, 361-366. DOI: 10.5004/dwt.2019.23749.
34. Volzone, C., Galegos, N. G. y Stáble Franco, M. (2013). Purificación de sistemas equivalentes a efluentes coloreados de curtiembres utilizando minerales arcillosos. *Segundas Jornadas de Investigación y Transferencia de la Facultad de Ingeniería-UNLP*. (624-628). La Plata, Argentina.
35. Zahrim, A. Y. y Hilal, N. (2013). Treatment of highly concentrated dye solution by coagulation/flocculation-sand filtration and nanofiltration. *Water Resources and Industry*, 3, 23-34.
36. Zhao, J., Zhao, Z., Li, N., Nan, J., Yu, R. y Du, J. (2018). Visible-light-driven photocatalytic degradation of ciprofloxacin by a ternary Mn₂O₃/Mn₃O₄/MnO₂ valence state heterojunction. *Chemical Engineering Journal*, 353, 805 – 813.
37. Zuleta Correa, A. (2013). Evaluación del proceso de degradación de un colorante sintético tipo azo mediante un sistema de fermentación en estado sólido (tesis de maestría). Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia.