



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

ESCUELA DE ESTUDIOS SUPERIORES DE XALOSTOC

**Mineralización de los colorantes textiles RhB y ND39 mediante una
Descarga Corona**

T E S I S

Que Presenta:

Héctor Huertos Castillo

Para obtener el título de:

INGENIERO QUÍMICO

Directores:

Dr. César Torres Segundo

Dra. Josefina Vergara Sánchez

Ayala, Morelos a 24 de marzo del 2021.

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

Por medio del presente, los revisores de la tesis que lleva por título **Mineralización de los colorantes textiles RhB y ND39 mediante una Descarga Corona**, que ha realizado el pasante de la Licenciatura en **Ingeniería Química, Héctor Huertos Castillo**, otorgamos nuestro voto de aprobación para su impresión por haberse realizado las correcciones consideradas pertinentes de nuestra parte.

Atentamente
Por una humanidad culta
Una universidad de excelencia

Dr. César Torres Segundo

Dra. Josefina Vergara Sánchez

Dr. Esteban Montiel Palacios

M.I. María Lucrecia Díaz Flores

Dr. Hermes Rebolloza Hernández

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

CESAR TORRES SEGUNDO | Fecha:2021-03-24 10:48:51 | Firmante

RLC8SZGnZngPnIS/Rt+FdhnlcW90I3eHwx35XzLu1tqMgEG2YINS7u0hbaOPrJpTFux3MvW1+Wfh2+rds156M141tn5XZASQ/Y+mx0h/67eJWVf8ZT2cRE/eH2a41HGjQIOL7G04SBM15Dcbqrl3kXj0FyOhnt9qwh6Hoccg9bvSSnGR5BFz3yKSyOgU6gbUzPiDpttzbp1CQh5TmUajmOjUR18MNAqekHH5As+um06By8UHkTscetOyvPFqEq9cwy2omnOA3SDf9g2uq/WSH7UoNvtdwx38qyiDsS3BbayUzR6Q2Z/boYKZbl8RbViaer4AvyYzjYqyGarb97Xw==

JOSEFINA VERGARA SANCHEZ | Fecha:2021-03-26 11:43:16 | Firmante

o5oYKzCTb5Cz5DDvSeJ9IPe3TUuWgB9OF75x05vi+YcmxXvnmB2ZAm9AUet2tMpQBofYJIP8ELAkim70lemmYQZ7kB2fvZsnCdrAZjBpB7CKetf914emNzO3w91PTektBT6rPcFoYcTc6/ZiuXrLWtfvOpRikKp0fn5jamZl3rpRYnYRH2GcofWJh6BNg5HtjKplEGCWcPxxvXTeS6l1COK/ZsnujFyJZCIE5SD2vXmC8EdFAWituwW3FiFW2QxvBlGqV2/AdwHwwb7BVR6Pj9fPw6wYUkW9xoSxLRTKFI43THOTJQUw8g6EPQEkAa+BBGp1yk43v1YQUT7yFvXpA==

MARIA LUCRECIA DIAZ FLORES | Fecha:2021-03-26 15:44:46 | Firmante

N3uPTwkWH3MVg17wYaOI/RLj2As6zWFjGfcOarSdGfE#8nn/xXAW4qCDY5I7KL+vv314RIZufbKQPvz8spb48y4jRW3/E8MEWPsN68Xuq1V7lbs42D1JrCDs0XY9/1xftDy0Z4egx8tVivZriepplpO8WjfxLQKpoAjNjL2k4HP0xah84uxGRrDU6FwAtZjvJzoA5mFT515DFgpMiteD+mdTtn31DXXHpCmzm8Sw2reHoskgGPGCE5TFq0Gw2NgDHoMPLN72mYvJlpNHsNCa3UI+KhGcFDI79bleHNn5rjODFRM0JyDHzUXASwQH2LPoJaGgXG3pvxeH+i3w==

ESTEBAN MONTIEL PALACIOS | Fecha:2021-03-26 19:51:13 | Firmante

k0nXnmF1ssBYm8PxfS2vtWdsKvS1gisPTJUEMeg1OGxB74TRFh4AAtojXOovk1nqm1Wp310tzclITJwU7t6RW20N6mSqNORXZ1mSPxcMFQki3B6mLI8GdcrNMv8ODYH8+AWs012CW2XmF6420JeR1hno3sK1TVLuZmYWZoSD4ACjLJaRrEha0UhpJXv7a34QoqVHHLyKJOUppdGZdX2sfxwbsZ08Mjcjsq1AmHy4/MNkKl96VV/9qT76U47EqkXdug7u87ri1+fgXdg3FMKNwo59EpbRskvQMHTKWQenXiPXUklvux7eNSFsDOWHhen7GbXt9oJ8kiYBR/erwXEw==

HERMES REBOLLOZA HERNANDEZ | Fecha:2021-04-12 16:17:15 | Firmante

Fd+5NhuyBedqoyRP/R8ITpKMbMZ+CTKs5dHXAnAGffdOAZUCNRQZ8+u0Ax214XPh2cfxEYA0jWaqKajj31MkPlzlb/SinEvy5vSMIF/yrqzTdHmzJ5h5KXruR+yTWS02+x/vy710Dc5ogoAz6x0cSiFLKv4iGTMVLtBn4bkJDH4xRzP2vo0Xkn9PXUKngu5zYsHP/caziyL2LRNt8Osmr/wykrYyF84wq8xHlH80lolEDGac1KHtt1WelUm6oaH7LqW+43V2lr9rbB61yNI/Tw0ke8rT6ZmFsVnNIOWxRM8DfjG4897TVLnE9PAiKrnNIPb101JahSMwmPw==

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



aZFedS

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/3dU3Q0wkbllIP8jNvGvZ1wWjhneww40f>

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por guiarme y por dejarme llegar hasta este punto en mi vida, por todo lo que me ha dado y por todo lo que sé que llegará, por tener cada día la oportunidad de seguir creciendo personal y profesionalmente.

A quienes siempre han estado ahí, mi familia, a quienes debo lo que soy y todo lo bueno que pueda llegar a ser, las personas más importantes en mi vida y que son en realidad quienes merecen todo el crédito de cada logro. Papá, Mamá: gracias por no haber dejado de brindarme su apoyo, espero que algún día pueda hacerlos sentir tan orgullosos de mí como yo me siento de ellos porque sean mis padres. Hermanos: sin ustedes esto no sería posible, gracias por el esfuerzo y por el trabajo y gracias por cada momento en que me han apoyado.

A la Universidad Autónoma del Estado de Morelos por permitirme realizar mis estudios de licenciatura. Gracias en especial a la Escuela de Estudios Superiores de Xalostoc por prepararme profesionalmente, por ser como un segundo hogar y porque dentro de sus paredes conocí a grandes personas a las cuales puedo llamar amigos, gracias a toda la gente que ahí labora y hace posible que las cosas funcionen.

Al Laboratorio de Análisis y Sustentabilidad Ambiental por darme las facilidades para la realización de este proyecto, gracias a todo el equipo de trabajo, a quienes me ayudaron cuando necesitaba saber algún detalle del equipo y a quienes hicieron más amena la estancia dentro de sus instalaciones.

Al Dr. César Torres Segundo, gracias por su paciencia, gracias por su ayuda y muchas gracias por haberme permitido formar parte de su equipo de trabajo; le agradezco el haberme abierto las puertas de su oficina y darme la oportunidad de ampliar mi aprendizaje más allá del salón de clases, abriendo un abanico de posibilidades que no habría conocido de no haber trabajado con Usted.

A la Dra. Josefina Vergara Sánchez, gracias por su apoyo para la realización del presente trabajo, gracias por las horas de clase y gracias por todas las enseñanzas dentro y fuera de las aulas.

Al Dr. Esteban Montiel Palacios, gracias por su apoyo en el laboratorio y por siempre estar abierto para resolver mis dudas acerca del proyecto y para darme algún consejo.

Gracias a la beca del proyecto PRODEP UAEMOR-CA-161 [511-6/18-8304] por el apoyo sin el cual no habría sido posible el desarrollo de este trabajo.

RESUMEN

La contaminación del medio ambiente es uno de los problemas más graves que enfrenta el mundo moderno, debido al extremo desarrollo en agricultura, medicina, fuentes de energía y la industria química. Los contaminantes liberados en el aire, el agua y el suelo provocan efectos adversos afectando a los humanos, animales y plantas.

Los efluentes de muchas de las industrias presentan una alta coloración y la disposición de estas aguas en los cuerpos receptores de agua causa daño al ambiente debido a que los colorantes sintéticos tiene un uso extensivo en la industria textil, de papel y de imprenta. Los tintes pueden afectar significativamente la actividad fotosintética en la vida acuática porque reduce la penetración de la luz y también pueden ser tóxicos algunas formas de vida acuática debido a la presencia de compuestos aromáticos, metales pesados y compuestos clorados entre otros.

Existe una amplia variedad de operaciones físicas y procesos químicos y biológicos para el tratamiento de las aguas que presentan contaminación debido a la presencia de tintes y colorantes. De estas tecnologías, los procesos avanzados de oxidación (PAO's) han presentado un índice alto de degradación y remoción de los contaminantes. Entre estos PAO's destaca el tratamiento mediante plasma frío.

Los plasmas fríos presentan una alta reactividad química debido a la presencia de iones, radicales libres y partículas con altos niveles de energía, estos producen una amplia cantidad de especies reactivas que propician la oxidación de los contaminantes presentes en agua.

En el presente trabajo se estudia la mineralización de los colorantes Rodamina B (RhB) y Naranja Directa 39 (ND39) mediante la interacción con un plasma frío a presión atmosférica, utilizando limadura de hierro como catalizador. Los resultados del tratamiento se presentan tomando como referencia la variación en las pruebas de espectro de absorción en el intervalo UV/vis, carbono orgánico total (COT) y demanda química de oxígeno (DQO) realizadas durante el tiempo de cada tratamiento y se complementa con mediciones de pH y conductividad eléctrica.

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	8
1.1 Introducción	8
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO	10
2.1 Antecedentes.....	10
2.2 Contaminación	11
2.3 Contaminación del agua.....	12
2.4 Efluentes residuales de la industria textil.....	14
2.5 Colorantes.....	15
2.6 Composición de los colorantes.....	16
2.7 Clasificación de los colorantes textiles.....	17
2.8 Categorías de aplicación industrial.....	18
2.8.1 Colorantes ácidos	18
2.8.2 Colorantes básicos.....	18
2.8.3 Colorantes directos	19
2.8.4 Colorantes a la tina	20
2.8.5 Colorantes dispersos	21
2.8.6 Colorantes al azufre.....	21
2.9 Características del colorante Rodamina B (RhB).....	22
2.10 Características del colorante Naranja Directa 39 (ND39)	22
2.11 Importancia del tratamiento de las aguas residuales de la industria textil.....	23
2.12 Tratamiento de aguas residuales	24
2.12.1 Operaciones físicas.....	25
2.12.2 Procesos químicos	26
2.12.3 Procesos biológicos.....	28
2.12.4 Tratamiento primario.....	29
2.12.5 Tratamiento secundario	30
2.12.6 Tratamiento terciario	31
2.13 Procesos avanzados de oxidación	32
2.14 Plasma	34
2.15 Tipos de plasmas	35

2.15.1 Plasma térmico	35
2.15.2 Plasma no térmico.....	35
2.16 Generación de un plasma no térmico.....	36
2.17 Descarga Corona.....	37
2.18 Generación de un plasma Corona	38
2.19 Catálisis en el plasma.....	39
2.20 Descripción del problema.....	39
CAPÍTULO III. SISTEMA EXPERIMENTAL.....	41
3.1 Sistema de tratamiento.....	41
3.2 Reactor de plasma.....	41
CAPITULO IV. METODOLOGÍA	43
4.1 Curva de calibración	43
4.2 Tratamiento de la muestra.....	44
CAPÍTULO V. RESULTADOS	47
5.1 Curvas de Calibración.....	47
5.2 pH y conductividad eléctrica	48
5.3 Espectros de absorción, COT y DQO	49
5.4 Proceso de decoloración	50
5.5 Valor de rendimiento energético	51
CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES.....	52
6.1 Conclusiones.....	52
REFERENCIAS	53

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción.

La industria textil genera y desecha una gran cantidad de contaminantes a los cuerpos de agua, entre estos contaminantes se encuentran los colorantes utilizados en sus procesos. Entre la amplia variedad de los colorantes utilizados se encuentran el colorante Rodamina B, y el colorante Naranja directa 39.

Dentro de los métodos de tratamiento se encuentran los procesos avanzados de oxidación, entre los cuales se encuentra la descarga de tipo Corona, esta ha mostrado su efectividad en el tratamiento de distintos contaminantes, entre ellos colorantes de uso industrial [1].

El trabajo se centra en el estudio de la mineralización de los colorantes RhB y ND39 mediante una descarga de tipo Corona utilizando hierro como catalizador obteniendo las condiciones necesarias para la degradación de este, tales como pH, temperatura, concentración del contaminante y catalizador. Se utilizó un reactor tipo Batch para realizar la descarga Corona sobre la muestra y los resultados de mineralización se obtuvieron a partir de mediciones de carbono orgánico total (COT) presentes al inicio y final del tratamiento.

El estudio se llevó a cabo en el Laboratorio de Análisis y Sustentabilidad Ambiental de la Escuela de Estudios Superiores de Xalostoc (EESX), que pertenece a la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM).

Hipótesis.

Por medio de una descarga de tipo Corona es posible lograr la mineralización de los colorantes RhB y ND39.

Objetivo general.

Estudiar el proceso de degradación de los colorantes textiles Rodamina B y Naranja Directa 39 bajo tratamiento por descarga Corona.

Objetivos específicos.

- Realizar una búsqueda bibliográfica sobre el tratamiento por plasma y su aplicación en la degradación de colorantes en agua.
- Revisar y analizar los resultados obtenidos del tratamiento.
- Comparar la efectividad del proceso de degradación del plasma para ambos colorantes.

CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

2.1 Antecedentes.

Uno de los principales problemas en la actualidad es la contaminación del agua, la cada vez menor disponibilidad de esta hace imprescindible buscar alternativas para realizar los tratamientos de los efluentes que garanticen la remoción de los distintos compuestos que se desechan en los cuerpos de agua, esto con el fin de poder reintroducirla al medio tanto para su reutilización en el sector productivo como para disminuir el impacto ambiental que genera [2].

A pesar de ser un recurso renovable, el agua presenta una disponibilidad finita, solo el 2.5% del agua disponible es agua dulce y de esta el 80% se encuentra congelada en los polos y glaciares del mundo. Esto provoca que solo en 20% del agua dulce se encuentre disponible para el uso industrial, doméstico y agropecuario (figura 2.1) [2].



Figura 2.1 La cantidad de agua disponible para uso industrial y doméstico se encuentra limitada.

Hoy en día existen diversos factores que afectan la disponibilidad de este recurso, entre los principales se pueden mencionar el crecimiento de la población a una tasa más acelerada, la expansión de las zonas urbanas y la creciente industrialización [3].

La industria genera grandes cantidades de contaminantes que son liberados en el aire, el agua y los suelos, lo cual propicia un cambio en los ecosistemas. Las aguas residuales industriales, representan un gran volumen del total de las aguas residuales en México, en el año 2017, la industria trató $83.7 \text{ m}^3/\text{s}$ de aguas residuales, en 3 025 plantas en operación a escala nacional

[4]. Sin embargo, se estima que la mayoría de las aguas residuales desechadas por la industria no pasan por un tratamiento previo a su liberación en cuerpos receptores tales como ríos, lagos o mares, afectando la vida de la flora y fauna presente en los mismos. Se calcula que en el año mencionado la descarga de aguas residuales no municipales, incluyendo la industria, alcanzó un volumen de $218.1 \text{ m}^3/\text{s}$ [4].

La contaminación del agua es una alteración de su estado original de pureza que se da por la incorporación de materia extraña de modo directo o indirecto, esto provoca que deje de ser apta para los diversos usos como el consumo humano, la industria, agricultura y la vida natural. Se puede presentar de varias formas, alterando las características físicas y químicas en los cuerpos receptores, estas pueden incluir cambios en el color, olor, sabor, turbidez y presencia de materia orgánica, así como contenido de sustancias nocivas, metales tóxicos y pesados, plaguicidas, residuos radioactivos, sólidos disueltos totales altos y ácidos [5].

El agua puede contaminarse de distintas formas, una forma de clasificar el tipo de contaminación es separando la contaminación que el agua adquiere a través de su ciclo y la contaminación debida a las actividades humanas. Entre las actividades humanas que generan contaminación en el agua, la industria ocupa un foco de atención muy importante [2].

2.2 Contaminación.

El término contaminación se define como la "liberación de una sustancia en el medio ambiente desde cualquier proceso, la cual es capaz de causar daño al hombre o a cualquier otro organismo vivo soportado por el medio ambiente", o como la "introducción de sustancias o energía en el medio ambiente, los cuales son responsables de causar riesgos a la salud humana, daño a las fuentes de vida y los sistemas ecológicos, daño a la estructura, comodidades, o interferencia con el justo uso del ambiente". Algunos tipos significantes de contaminación del ambiente son la contaminación de aire, contaminación del agua (figura 2.2), contaminación del suelo, contaminación por ruido, contaminación térmica, contaminación radiactiva, entre otras [1].



Figura 2.2 La industria es una de las principales fuentes de contaminación.

2.3 Contaminación del agua.

Los efectos de la contaminación del agua en el ambiente y la salud humana son problemas relevantes por lo tanto es de vital importancia encontrar soluciones que eliminen o disminuyan su impacto negativo.

El menor cambio en las propiedades biológicas, físicas o químicas del agua es llamado contaminación del agua. Esta puede ser de dos tipos [1]: contaminación de aguas superficiales y contaminación de aguas subterráneas.

- Contaminación de aguas superficiales.
- Contaminación de aguas subterráneas.

Las fuentes de contaminación de aguas superficiales pueden dividirse en dos: fuentes puntuales y fuentes no puntuales, un ejemplo de la contaminación de aguas superficiales se muestra en la figura 2.3. Cualquier punto de emisión discernible, confinado y discreto desde el cual los contaminantes son o pueden ser descargados, son fuentes puntuales. Las fuentes no puntuales comúnmente son el resultado de pequeñas cantidades de contaminantes recogidos de un gran espacio, esto se refiere a contaminación difusa que no se origina en un suministro único. Cuando los contaminantes que están en el suelo entran a los cuerpos de agua debajo de la tierra, se convierten en la causa de contaminación de aguas subterráneas.



Figura 2.3 Contaminación de aguas superficiales.

A pesar de que el agua cubre casi tres cuartas partes de la superficie de la Tierra, solo el 0.002 % está disponible para el consumo humano. La escasez de agua dulce se ha convertido en un problema que requiere de atención mundial urgente. Se ha estimado que para el año 2025, alrededor de dos mil millones de personas enfrentarán escasez de agua y alrededor de la mitad de la población del mundo vivirán en áreas de alta escasez hídrica. Por lo tanto, la reutilización del agua está convirtiéndose en un asunto esencial en las áreas del mundo que están experimentando o probablemente enfrentarán estrés hídrico en el futuro cercano [6].

A escala global, la contaminación ambiental y la escasez de fuentes de energía limpias han atraído la atención de los científicos para desarrollar una química verde amigable con el ambiente enfocada para diferentes materiales y procesos. Las aguas residuales de diversas industrias son problemas importantes y de gran preocupación para los ecosistemas de la Tierra. Estas descargas consisten en contaminantes orgánicos, los cuales son en su mayoría tóxicos para varios microorganismos, la vida acuática y los seres humanos; y por lo tanto, destruir dichas propiedades nocivas es causa de genuina preocupación [7].

Los diferentes tipos de contaminantes que pueden encontrarse en el agua, tales como los contaminantes químicos, microbiológicos, contaminantes que consumen oxígeno y la materia en suspensión o inmiscible, se describen en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Tipos de contaminantes.

Tipos de contaminantes.	Descripción.
Químicos.	Productos químicos como metales, disolventes, plaguicidas, detergentes, aceites y combustibles se pueden acumular en el agua.

Microbiológicos.	Gran cantidad de microorganismos patógenos (bacterias, virus y protozoos) pueden contaminar el agua. Algunas enfermedades como el cólera o la malaria tienen su origen en el agua.
Contaminantes que consumen oxígeno.	Exceso de materiales biodegradables.
Materia en suspensión y sustancias inmiscibles.	Indica la cantidad de sólidos (medidos en miligramos por litro <i>mg/l</i>) presentes, en suspensión y que pueden ser separados por medios mecánicos. Son inmiscibles si en alguna proporción no son capaces de formar una fase homogénea por ejemplo agua y aceite son sustancias inmiscibles.

2.4 Efluentes residuales de la industria textil.

A nivel mundial, la contaminación ambiental se ha convertido en una amenaza para la supervivencia de la vida en la Tierra y, aunque todos los tipos de contaminación son en su conjunto la causa de efectos adversos en el ambiente, el agua residual proveniente de diferentes segmentos de la sociedad es una de las causas principales [8]. Una fuente importante de la contaminación del agua es la presencia de colorantes que provienen principalmente de la industria textil y el resto viene de la industria de colorantes, pigmentos, pieles, alimentos y papel, entre otras. El agua residual que genera la industria textil está catalogada como uno de los efluentes más contaminados de casi todos los sectores industriales [9]. Se estima que, del total de la producción mundial de colorantes, una cantidad entre el 1 y el 20 % se pierden durante los procesos de síntesis y teñido. Estos efluentes textiles contienen una enorme cantidad de colorantes azoicos, antraquinónicos y heteropoliaromáticos [10]. La descarga de altas concentraciones de colorantes en el ecosistema provoca contaminación estética, eutrofización y perturbaciones en la vida acuática [11].

La remoción de los colorantes de las aguas residuales ha estado recibiendo mucha atención durante las últimas décadas en las que se han adoptado diferentes técnicas tradicionales de manera efectiva. Estas técnicas incluyen tratamientos químicos, físicos y biológicos y también algunas que están basadas en la alta energía de la luz ultravioleta. Sin embargo,

algunas de estas técnicas solo transforman los componentes orgánicos de una fase a otra que requiere un tratamiento extra para evitar la contaminación secundaria.

2.5 Colorantes.

Un colorante se define comúnmente como una sustancia capaz de teñir y dar un nuevo color a un tejido, alimento, etc. La industria textil ha existido por más de 4000 años, durante la mayor parte de ese tiempo los colorantes utilizados eran obtenidos de fuentes naturales, esto ha cambiado drásticamente en los últimos 150 años [12]. Este gran cambio vino siguiendo el descubrimiento de la malveína (también conocida como anilina morada o púrpura de Perkin), que fue descubierto en 1856 por William Henry Perkin mientras trataba de encontrar una ruta para sintetizar quinina, una droga que se utiliza para curar la malaria [13]. La malveína, cuya estructura molecular se muestra en la figura 2.4, es el primer colorante que se produjo de manera sintética.

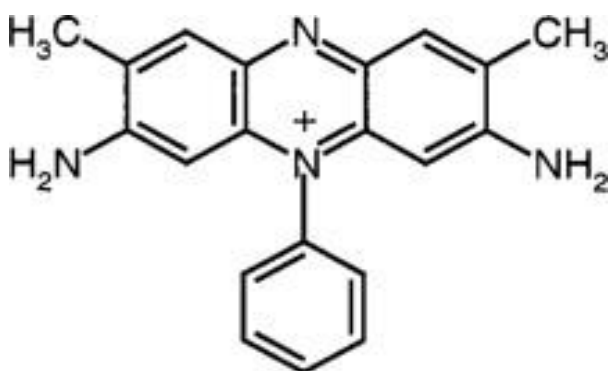


Figura 2.4 Estructura molecular de la malveína.

Los colorantes se caracterizan por su capacidad de absorber radiación de luz en el espectro visible (de 380 a 720 nm). La transformación de luz blanca a luz de color por reflexión en un cuerpo o mediante transmisión o difusión resulta de la absorción selectiva de energía que realizan ciertos grupos de átomos llamados grupos cromóforos. La mayor o menor intensidad de coloración de las diferentes sustancias está ligada a su composición química [14].

Antes de la mitad del siglo XIX, los colorantes eran obtenidos a partir de materiales naturales como las plantas, insectos y minerales [15]. Los colorantes naturales son generalmente menos alergénicos y tóxicos que los colorantes de origen sintético y generan aguas residuales que pueden ser tratadas mediante procesos biológicos [16].

La industria de los colorantes produce alrededor de setenta millones de toneladas de colorantes sintéticos al año alrededor del mundo (figura 2.5), cerca del 10 % de estos tintes son descargados al ambiente en los efluentes después del teñido y procesado [17]. La producción de colorantes puede asumirse con un crecimiento a la par del incremento en la producción de la industria textil [18].



Figura 2.5 La mayoría de los colorantes utilizados en la industria son de origen sintético.

2.6 Composición de los colorantes.

Los colorantes son compuestos orgánicos con tres grupos esenciales en sus moléculas: el cromóforo, el auxocromo y la matriz [19]. El sitio activo del colorante es el cromóforo, se puede resumir como la localización espacial de átomos que absorben la energía luminosa. Moléculas que contienen grupos cromóforos son usados extensivamente en prácticas de cirugías, con los colorantes sintéticos ganando popularidad sobre accesorios ópticos endógenos [20].

Los grupos cromóforos más comunes son los nitros ($-NO_2$), azo ($-N=N-$), nitroso ($-N=O$), tiocarbonilo ($-C=S$) y carbonilo ($-C=O$) además de los alquenos ($-C=C$). La absorción de las ondas electromagnéticas por el cromóforo se debe a la excitación de los electrones de la molécula [19]. La molécula cromófora solo tiene posibilidades de coloración con la adición de otro grupo de átomos llamados auxocromos [21]. Los grupos auxocromos permiten la fijación y pueden cambiar la coloración del colorante, estos pueden ser ácidos ($COOH$, SO_3 y OH) o bases (NH_2 , NHR y NR_2). El resto de los átomos de los colorantes corresponden a la matriz, esta es la tercera parte del colorante y generalmente se compone de grupos conjugados

de estructuras aromáticas (anillos bencénicos, antraceno, perileno, etc.) [19]. En la figura 2.6 se señalan los principales grupos dentro de la estructura de los colorantes.

Existen alrededor de 8000 colorantes sintéticos que son químicamente distintos, todos ellos enlistados en el Colour Index Internacional, bajo 40000 nombres comerciales. Cada colorante es clasificado bajo un nombre código que indica su clase, color y un número de orden.

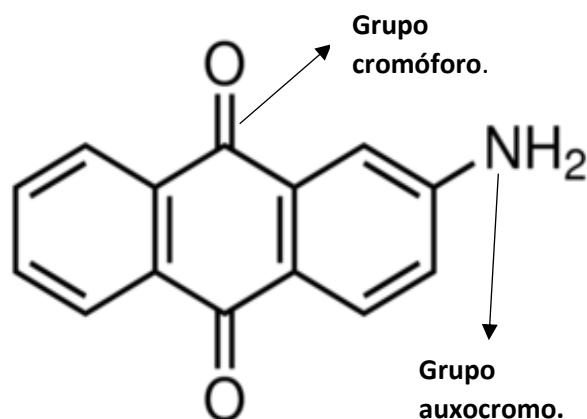


Figura 2.6 Estructura base de los colorantes antraquinónicos, se señalan los grupos principales de los colorantes.

2.7 Clasificación de los colorantes textiles.

Antes del descubrimiento de los colorantes sintéticos existía un número limitado de colorantes naturales. Por lo tanto, su clasificación se ha vuelto obligatoria debido al incremento en la producción global anual, esta se estima en varias decenas de millones de toneladas [22].

Los colorantes textiles pueden ser clasificados en el Colour Index de acuerdo con la estructura de su grupo cromóforo, su color y su método de aplicación. Dependiendo de su grupo cromóforo, los colorantes pueden ser clasificados en varias clases. Ejemplo de esto son los trifenilmetanos, colorantes tipo azo, difenilmetanos, oxazinas, xantenos, entre otros [23].

2.8 Categorías de aplicación industrial.

2.8.1 Colorantes ácidos.

Como el nombre lo indica, son "ácidos", la molécula de estos colorantes presenta uno o más grupos funcionales ácidos (SO_3H y $COOH$) [24]. Su naturaleza ácida explica su afinidad por las fibras con grupos funcionales básicos, un ejemplo de esto son las poliamidas [21]. En la figura 2.7 se muestra la estructura molecular del colorante Negro Ácido 234, un ejemplo de este tipo de colorantes [24].

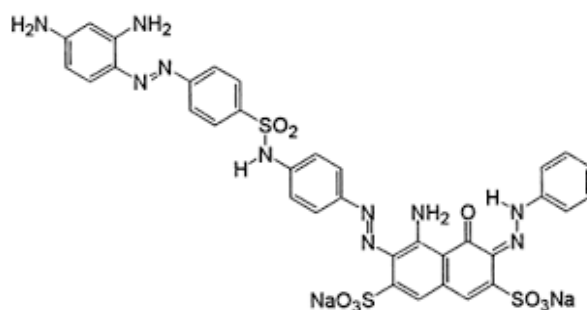


Figura 2.7 Estructura molecular del colorante Negro Ácido 234.

El uso de estos colorantes se extiende principalmente dentro de la industria textil, farmacéutica, de impresión, peletera, de teñido, papelera y otros muchos campos debido a que presenta colores brillantes y una alta solubilidad [25].

El uso de los colorantes ácidos constituye entre el 30 y 40 % del consumo total de colorantes, y son usados extensivamente en materiales como el nylon, algodón y lana [26]. Generalmente son aplicados en un medio de pH ácido [24].

2.8.2 Colorantes básicos.

Los colorantes básicos pueden contener la carga positiva localizada en un grupo amonio o la carga deslocalizada en catión encontrado en colorantes como los triarilmetanos, xantenos y acridinas [27]. Un ejemplo es el colorante Azul Básico 26 (figura 2.8).

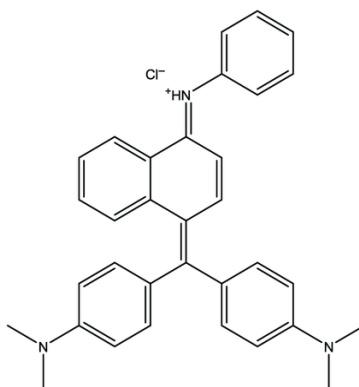


Figura 2.8 Estructura molecular del colorante Azul Básico 26.

Estos colorantes deben de ser aplicados junto con un retardante debido a que presentan una pobre propiedad de migración en el punto de ebullición. Cuando se utilizan retardantes el control cuidadoso es necesario debido a que sus sitios aniónicos no se encuentran bloqueados lo cual puede restringir la captación del colorante generando dificultad para lograr sombras oscuras [28]. El colorante Azul Básico 26 es un ejemplo de este tipo de colorantes [29].

Los colorantes básicos son usualmente aplicados en materiales como el papel, acrílicos y sustratos de nylon, pero también pueden ser utilizados en sustratos modificados de poliéster. Estos colorantes contienen un grupo de amina cuaternaria que muy a menudo forma una parte integral de la fórmula, aunque no es sistemático. En algunos casos el nitrógeno puede ser reemplazado por un oxígeno cargado positivamente o por un átomo de azufre [30].

Los colorantes básicos son solubles en agua y producen cationes de colores dentro de la solución, estos cationes son electrostáticamente atraídos por sustratos con carga negativa [30].

2.8.3 Colorantes directos.

Los colorantes directos presentan una fuerte afinidad por las fibras de celulosa [31], se utiliza principalmente en productos de papel, estos colorantes tienen una apariencia de solidez durante el lavado [32].

La clasificación de los colorantes directos puede hacerse de acuerdo con muchos parámetros tales como su grupo cromóforo, sus propiedades de solidez o sus características de aplicación. Los grupos cromóforos de los colorantes directos incluyen compuesto de tipo azo, estilbena,

oxacina y ftalocianina, y también algunos con tiazol y colorantes azoicos con complejos de cobre [33]. El Negro Directo 38 es un ejemplo de este tipo de colorantes (figura 2.9) [34].

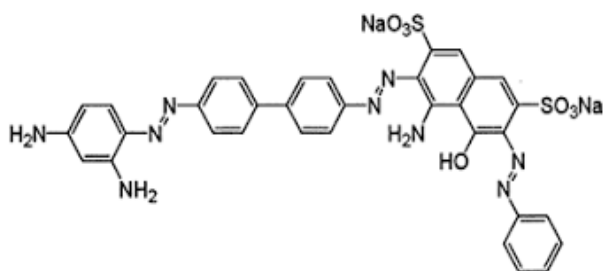


Figura 2.9 Estructura molecular del colorante Negro Directo 38.

Los colorantes aniónicos de tipo azo constituyen la mayor parte de los colorantes directos. Se puede hacer una clasificación de colorantes con el grupo cromóforo azo dependiendo de la cantidad en que estos se presentan en la fórmula separándolos en colorantes monoazo, diazo, triazo, tetraazo y trifenodioxacina [35].

2.8.4 Colorantes a la tina.

Los colorantes a la tina son conocidos por poseer una mayor solidez de color, excelentes propiedades de luz y propiedades de solidez en la humedad [36]. Estos colorantes son principalmente solubles en agua caliente y algunos son solubles en la presencia de pequeñas cantidades de Na_2CO_3 . Esta clase de colorantes son destinados a su aplicación en fibras celulósicas debido a su afinidad por estas [37]. El color índigo (figura 2.10) pertenece a la familia genérica de los colorantes a la tina [38].

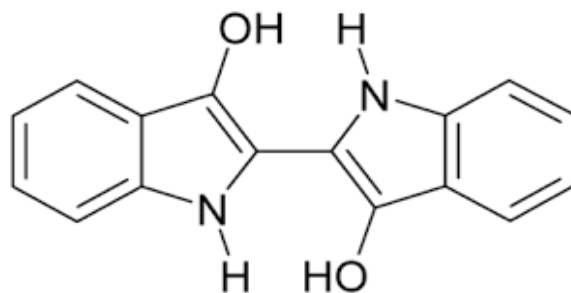


Figura 2.10 Estructura molecular del colorante Azul a la tina 1 (Índigo sintético).

El colorante a la tina natural más importante es el Índigo o indigotina el cual se encuentra en su forma de glucósido indicán, en varias especies de la planta de índigo indigofera.

2.8.5 Colorantes dispersos.

La mayor parte de los colorantes dispersos tienen bases de estructuras azoicas, sin embargo, los colores azules y violetas son a menudo obtenidos a partir de derivados de la antraquinona [39]. Estos colorantes son frecuentemente insolubles o escasamente solubles en agua, presentan un carácter no iónico y son aplicados a fibras hidrofóbicas a partir de una dispersión acuosa [40]. Son predominantemente utilizados en poliéster, pero se han encontrado aplicaciones en nylon, acetato de celulosa y fibras acrílicas, a pesar de que algunas de las propiedades de solidez de estos colorantes son pobres en este tipo de sustratos [41]. Estos colorantes se encuentran entre los colorantes más persistentes debido a su naturaleza recalcitrante y a su comportamiento no biodegradable [42]. El colorante Rojo Disperso 60 (figura 2.11) es un ejemplo de este tipo de colorantes.

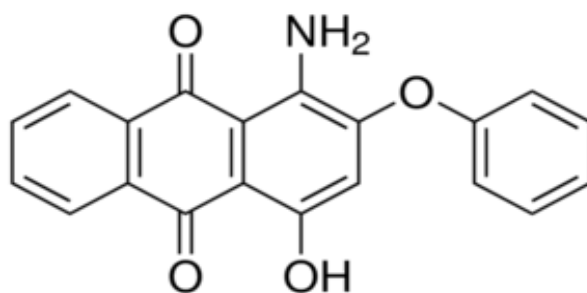


Figura 2.11 Estructura molecular del colorante Rojo Disperso 60.

Los colorantes dispersos se clasifican de acuerdo con su temperatura de sublimación. En la Clase A los colorantes tienen la temperatura de sublimación más baja, mientras que en la Clase D la temperatura de sublimación de los colorantes es la más alta. Las moléculas de los colorantes de la Clase A también son relativamente más pequeñas que las de la Clase D. Estos colorantes son tradicionalmente aplicados al poliéster al punto de ebullición con la inclusión de un portador en la tina de baño para facilitar la difusión del colorante en el sustrato [43].

2.8.6 Colorantes al azufre.

Los colorantes al azufre son un tipo de colorantes a la tina, estos colorantes presentan el mayor peso molecular de todos los colorantes obtenidos a partir de la sulfuración de

componentes orgánicos. El principal uso de los colorantes al azufre es en el teñido de fibras celulósicas y se ha demostrado que no son resistentes al cloro [44].

Los compuestos aromáticos tales como el benceno, naftaleno, difenilo, difenilamina, azobenceno, nitro, nitroso, amino, aminas sustituidas e hidroxilos son generalmente los materiales de inicio para la síntesis de colorantes al azufre [45].

2.9 Características del colorante Rodamina B (RhB).

El colorante Rodamina B ($C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$, P.M: 479.02 g/mol, CAS:81-88-9, C.I:45170) es un colorante catiónico de la clase de los xantenos, presenta una alta solubilidad en agua y es conocido por su uso extendido en la industria alimentaria y la industria textil, además de ser empleado como trazador fluorescente y marcador biológico. Es uno de los colorantes más utilizados dentro de la industria textil debido a su alta estabilidad [46]. En la figura 2.12 se muestra la estructura molecular del colorante RhB, en donde resalta la presencia de grupos carboxílicos, amino y metilo [47].

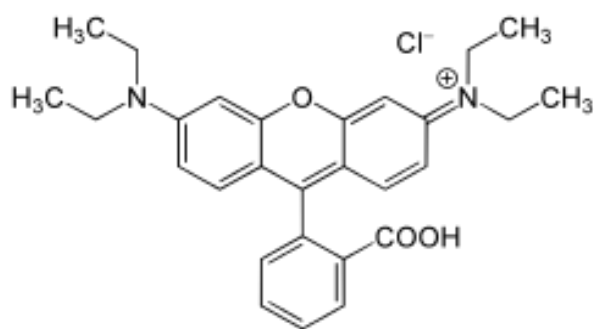


Figura 2.12 Estructura molecular del colorante RhB.

El colorante RhB es dañino para el ser humano y los animales, causa irritación en la piel, ojos y tracto digestivo. Se ha probado que también puede generar daños en la salud reproductiva, desarrollo de carcinogenicidad, neurotoxicidad y toxicidad crónica en animales y humanos [48].

2.10 Características del colorante Naranja Directa 39 (ND39).

El colorante Naranja Directa 39 ($C_{12}N_3H_{10}SO_3Na$, P.M: 229.28 g/mol, CAS:1325-54-8, C.I:40215) es un colorante ácido de tipo azoico, este se caracteriza por contar con solo uno

de los grupos característicos de los colorantes de este tipo, por lo cual es un colorante monoazoico [49]. Su estructura molecular se muestra en la figura 2.13.

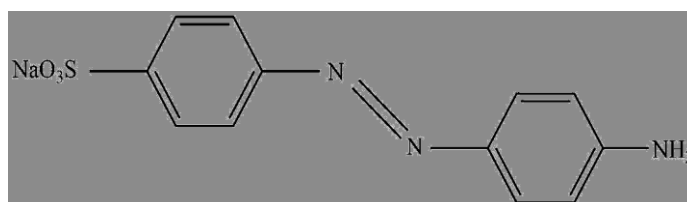


Figura 2.13. Estructura molecular del colorante ND39.

2.11 Importancia del tratamiento de las aguas residuales de la industria textil.

La industria textil es uno de los más grandes consumidores de agua, colorantes y químicos que son utilizados en diferentes etapas del proceso textil. Sin embargo, la gran cantidad de efluentes que generan son típicamente inutilizables para un uso posterior. Se estima que alrededor de 500 toneladas de desechos con colorantes son descargados al ambiente cada año [50]. Tales acciones son estéticamente indeseables, tóxicas, mutagénicas y carcinogénicas si los materiales descargados son desechados sin tratamiento previo [51].

Típicamente, las características del agua residual de la industria textil varían significativamente en color, turbidez, demanda química de oxígeno (DQO), sólidos suspendidos y conductividad eléctrica, debido a que contienen una gran variedad de sustancias químicas [52].

Además, los efluentes que contienen colorantes son indeseables debido a que se descomponen en productos tales como benceno, naftaleno y otros compuestos aromáticos [53]. Actualmente, algunos gobiernos están introduciendo leyes más estrictas sobre la demanda de agua para uso industrial, ya que el uso público ha incrementado. Las leyes buscan reducir la descarga de efluentes contaminantes en el medio ambiente. Consecuentemente, las industrias de teñido son obligadas a actualizar sus métodos de tratamiento de aguas residuales para cumplir con los requerimientos para realizar la descarga de sus efluentes. Además, muchas compañías de teñido planean ahora la reutilización de sus efluentes en procesos secundarios por motivos económicos y de protección del ambiente.

Por lo tanto, la exploración integrada de métodos de tratamiento de aguas residuales es importante para el tratamiento de efluentes crudos de la industria textil y de teñido [34].

2.12 Tratamiento de aguas residuales.

Las aguas residuales municipales, industriales y las provenientes de la agricultura representan la mayor parte del total de aguas residuales. Estas provienen en gran parte de aguas domésticas y de uso humano, industrial y desechos de animales, infiltración de agua en el suelo, entre otras. Las aguas residuales son comúnmente tratadas en plantas de tratamiento (figura 2.14).

El agua residual consiste en 99.9 % de agua en peso, y el restante 0.1 % es materia suspendida o disuelta. Existen tres tipos de tratamiento que son comúnmente usados para su tratamiento [1]:

- Operaciones físicas (adsorción, coagulación, destilación, filtración, flotación, fraccionamiento de espuma, incineración, radiación ionizante, tratamiento por membrana, osmosis inversa, sedimentación, extracción con solventes).
- Procesos químicos (catálisis, electrólisis, intercambio iónico, neutralización, oxidación, reducción).
- Procesos biológicos (lodos activados, lagunas de airado, digestión anaeróbica, floculación, tratamiento fúngico, filtros de goteo, estabilización).



Figura 2.14 El tratamiento de las aguas residuales es de vital importancia para un mayor aprovechamiento del recurso.

2.12.1 Operaciones físicas.

Existen diferentes tipos de operaciones físicas mediante los cuales se pueden retirar contaminantes de las aguas residuales, estos generalmente son procesos de separación y algunos se utilizan en conjunto con procesos químicos. Los principales tratamientos por métodos físicos son la adsorción, floculación y la separación mediante el uso de membranas de filtración. Estos se describen en la tabla 2.2.

La forma en que funciona una membrana de filtración se ilustra en la figura 2.15.

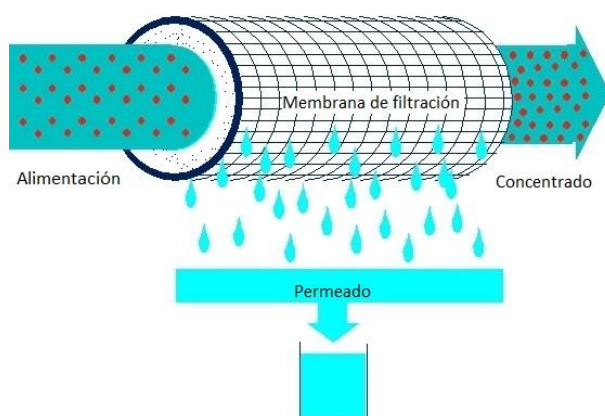


Figura 2.15 Esquema de membrana de filtración.

Tabla 2.2 Principales métodos físicos de tratamiento de aguas residuales.

Proceso	Descripción	Ventajas	Desventajas
Adsorción	La eficiencia de este proceso se ve influenciada por diferentes parámetros entre ellos la interacción entre el colorante, el soporte, tamaño de la partícula, pH y temperatura. Su eficacia depende del tipo de soporte ya sea orgánico o inorgánico.	Los procesos de adsorción generan efluentes de buena calidad. Pueden ser aplicados para remover diferentes colorantes (ácidos, básicos, reactivos).	Son procesos lentos; debido a la competencia entre las moléculas del colorante y las de otros compuestos. La adsorción es un proceso muy difícil y costoso ya que los adsorbentes suelen ser caros y en ocasiones requieren de un proceso de activación previa.

Coagulación	Este proceso se basa en la adición de sales de aluminio o hierro las cuales forman flocúlos con las moléculas de colorante facilitando así su eliminación por sedimentación.	Es un proceso eficiente ya que el equilibrio del sistema se alcanza en tiempos cortos (2 a 4 horas) y tiene un porcentaje alto de remoción del colorante.	Este proceso genera lodos y su mejor rendimiento se logra agregando un exceso de coagulante Este proceso no es eficiente para colorantes altamente solubles, colorantes azoicos, entre otros.
Membranas de filtración	En este método se usan tratamientos en los que se utilizan membranas que permiten la separación efectiva de las moléculas de colorantes y de otros compuestos. Los métodos que usan membranas de filtración son: microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis inversa y adsorción.	Es aplicable a muchos colorantes.	Tienen costos elevados de energía y generan lodos tóxicos. Las membranas pueden saturarse y evitar la adsorción óptima del colorante.

2.12.2 Procesos químicos.

En el tratamiento de aguas los métodos químicos son utilizados para retirar contaminantes que no pueden ser tratados por medio de métodos físicos, estos se basan generalmente en mineralizar o degradar sustancias químicas contaminantes a otras con características menos dañinas para el ambiente. En la tabla 2.3 se describen los principales métodos químicos.

Tabla 2.3 Principales métodos químicos de tratamiento de aguas residuales.

Proceso	Descripción	Ventajas	Desventajas
Oxidación Química	Aquí se emplean agentes oxidantes como el ozono (O ₃), peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂) permanganato de	Tienen tiempos de reacción bajos (en minutos). Posibilidad de combinación con procesos avanzados de	Generan efluentes más tóxicos y tienen costos elevados debido a los reactivos utilizados.

	potasio (KMnO ₄) y cloro, estos para cambiar la composición química del o los compuestos.	oxidación y puede ser utilizado como alternativa de pretratamiento económica .	
Ozonización	Esta consiste en la destrucción del compuesto por la capacidad oxidativa de ozono. La reacción de oxidación es rápida, y puede tratar altos caudales, no se generan residuos ni lodos y se obtiene un efluente incoloro y con baja DQO.	Es que el agua tratada puede ser reusada ya que este método puede llegar a remover el color en su totalidad y el DQO hasta cierto punto.	Tiene un tiempo corto de vida aprox. 20 min, lo cual repercute en el costo del proceso. Los compuestos que generan tienen mayor carácter tóxico que los colorantes de partida.
Foto-Fenton	Es una combinación de H ₂ O ₂ y sales de Fe (II). El ion ferroso se oxida a férrico mientras que el H ₂ O ₂ produce iones hidróxido y radicales hidroxilos, estos a su vez ayudan a oxidar el colorante formando precipitaciones con el ion férrico y compuestos orgánicos.	Es eficiente en la decoloración de colorantes solubles como insolubles. Tiempo de residencia cortos. Aplicación exitosa en procesos a escala piloto y semi – industrial.	Generan lodos debido a la floculación de los reactivos con el colorante y tienen elevados costos en los reactivos.



Figura 2.16 Máquinas de ozono utilizadas para tratamiento de aguas residuales.

2.12.3 Procesos biológicos.

Los métodos biológicos se dividen en dos grandes grupos: aerobios y anaerobios (tabla 2.4).

Tabla 2.4 Métodos biológicos de tratamiento de aguas residuales.

Proceso	Descripción	Ventajas	Desventajas
Aerobios	Son los procesos de tratamiento biológico que se dan en presencia del oxígeno. Por lo general son tratamientos aerobios basados en consorcios bacterianos en sistemas convencionales y en su mayoría no son capaces de degradar los colorantes procedentes de la industria textil.	Son económicos y con infraestructura disponible en algunos casos. Capacidades de tratamientos del orden de m ³ /d. Impacto ambiental bajo.	La reducción de la DQO no está correlacionada con la decoloración del efluente. Altos tiempos de retención hidráulica. Inhibición por compuestos tóxicos.
Anaerobios	Este proceso se ha empleado en tratamiento de colorantes ya que se ha demostrado su eficiencia de decoloración en compuestos azo que en diversas etapas pueden romper el enlace azo de manera eficiente.	Tienen posibilidad de aplicación de mediadores redox para mejorar el porcentaje como la velocidad de decoloración. Factibilidad de bio-aumentación de los cultivos.	Generación de subproductos tóxicos. Requerimiento de cepas específicas. Bajas remociones de materia orgánica expresada como DQO. Largos periodos de aclimatación.

En los métodos biológicos se aprovecha la capacidad de seres vivos, generalmente bacterias, para transformar sustancias contaminantes en otros tipos de compuestos que pueden ser retirados utilizando métodos más simples. Una de las tecnologías empleadas en los procesos biológicos son los biodiscos (figura 2.17)



Figura 2.17 Los contactores biológicos rotativos (biodiscos) son una tecnología diseñada para procesos aerobios.

El tratamiento de aguas residuales, su manejo y disposición, ha ido incrementando significativamente en la era moderna convirtiéndose en un tema de interés principal para la salud humana. El uso secuencial o concurrente de estos procesos de manera combinada puede proveer un método eficiente para la remoción o degradación de contaminantes, pero restricciones relacionadas con eficiencia, ejecución y costo son todavía factores importantes que limitan su uso práctico. Otros tratamientos tienen algunas desventajas como los límites de pH, rangos de alteraciones de carga orgánica, comportamiento fisicoquímico o volumen del efluente entre otros [4].

El tratamiento de aguas residuales es un proceso, el cual es usado para convertir agua residual en efluentes útiles, los cuales son retornados al ciclo del agua o, en otras palabras, pueden ser reutilizados. La infraestructura utilizada para el tratamiento de aguas residuales recibe el nombre de planta de tratamiento de aguas residuales. Dichas plantas son clasificadas en base a los tipos de agua residual que son tratadas [6].

En un país industrializado, una planta de tratamiento típica está compuesta de tratamientos primarios, secundarios y terciarios [5].

2.12.4 Tratamiento primario.

Separación de fases. Las impurezas obtenidas son convertidas en una fase no acuosa en puntos intermedios de la secuencia de tratamiento para remover los sólidos generados mediante la oxidación o pulido. Grasas y aceites también pueden ser recuperados para

combustible o saponificación. Los sólidos inorgánicos disueltos pueden ser eliminados mediante métodos de intercambio iónico, ósmosis inversa, destilación, etc.

- Sedimentación. Los sólidos y los líquidos no polares son removidos de las aguas residuales por gravedad debido a la diferencia de densidades. La separación de sólidos por gravedad en los tanques de sedimentación (figura 2.18) es el tratamiento primario de las aguas residuales. Los sólidos más pesados son depositados en cuencas de sedimentación estáticas.
- Filtración. Los sólidos finos presentes en suspensiones coloidales pueden ser eliminadas filtrándolas a través de finas barreras físicas, en este caso las partículas son más grandes que las aperturas a través de las cuales se permite el paso del agua.



Figura 2.18 Sedimentadores circulares.

2.12.5 Tratamiento secundario.

Oxidación. La oxidación reduce la demanda bioquímica de oxígeno de las aguas residuales, reduciendo así la toxicidad de algunas impurezas (figura 2.19). En este tratamiento, algunas impurezas son convertidas en dióxido de carbono, agua y sólidos biológicos. La oxidación química es usada frecuentemente para desinfección.

- Oxidación bioquímica. La oxidación bioquímica de compuestos orgánicos coloidales y disueltos, es comúnmente utilizada para el tratamiento de aguas residuales municipales, de agricultura e industriales. La oxidación bioquímica remueve preferencialmente contaminantes orgánicos útiles como suministro de alimento para el ecosistema de tratamiento.

- Oxidación química. La oxidación química generalmente remueve componentes orgánicos persistentes y concentraciones sobrantes después de la oxidación biológica. La desinfección utilizando ozono, cloro o hipoclorito en la oxidación química mata bacterias y organismos patógenos.



Figura 2.19 Laguna de oxidación.

Pulido. Los tratamientos que siguen a la oxidación son conocidos como pulido. Algunas veces estos tratamientos son usados de manera independiente para aguas residuales industriales. Después de la oxidación química, la reactividad química de las aguas residuales puede ser reducida mediante reducción química o ajuste de pH. Entonces los contaminantes remanentes son removidos por adsorción química utilizando carbón activado. La filtración por arena (carbonato de calcio) o por tela de filtrado es también usado comúnmente para el tratamiento de aguas residuales municipales.

2.12.6 Tratamiento terciario.

El tratamiento terciario es también una técnica de pulido utilizada después de una secuencia de tratamiento de aguas residuales. Este es utilizado generalmente en países industrializados mediante microfiltración o membranas sintéticas. Los nitratos pueden ser removidos de las aguas residuales por medio de procesos naturales en humedales, pero también vía desnitrificación microbiana. El tratamiento con ozono utilizando un generador de ozono se está volviendo muy popular, el generador descontamina el agua mediante burbujas de ozono filtradas a través del tanque, pero este tratamiento requiere un consumo muy alto de energía. Existe una vasta variedad de tratamientos entre los cuales se pueden mencionar tratamientos biológicos, mecánicos, con filtros de carbón activado, mediante ósmosis inversa, entre otros.

Se ha observado que la mayoría de estos solo son útiles para transferir contaminantes de la fase acuosa a otra fase, por lo tanto, generan otro tipo de contaminación, la cual requiere un mayor procesamiento de desechos sólidos y la regeneración de los absorbentes, lo cual aumenta el costo al proceso. Algunos otros métodos como la descomposición microbiológica o enzimática, biodegradación, ozonización y los procesos avanzados de oxidación como las reacciones catalíticas de Fenton y foto-Fenton también han sido utilizados para la remoción de varios contaminantes en las aguas residuales.

En las últimas décadas, los procesos de degradación por fotocatalisis han sido ampliamente empleados para la destrucción de contaminantes orgánicos presentes en las aguas residuales. Los procesos avanzados de oxidación han sido desarrollados como una tecnología emergente de destrucción que resulta en la total mineralización de la mayoría de los componentes orgánicos [54].

2.13 Procesos avanzados de oxidación.

Los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO's) han demostrado ser eficientes para el tratamiento de contaminantes orgánicos tóxicos y para completar la destrucción de contaminantes de interés emergente como toxinas, plaguicidas, colorantes y otros contaminantes perjudiciales [1].

Los Procesos Avanzados de Oxidación se refieren a un grupo de tratamientos oxidativos que son usados para tratar efluentes tóxicos a nivel industrial, hospitales y plantas de tratamiento de aguas residuales. Los PAO's incluyen UV/O_3 , UV/H_2O_2 , Fenton, foto-Fenton, plasmas no térmicos, sonolisis, fotocatalisis, radiolisis, procesos de oxidación supercrítica, etc. [54]. Al principio los PAO's fueron presentados como procesos que tuvieran una cantidad de radicales hidroxilos ($\bullet OH$) suficientes para lograr la purificación del agua. Su definición, desarrollo y varios métodos para generar radicales hidroxilos y otras especies reactivas de oxígeno como radical anión superóxido, peróxido de hidrógeno y oxígeno simple durante el proceso también han sido discutidos. Sin embargo, el radical hidroxilo es la más eficiente y efectiva especie química dentro de los PAO's [55].

En general, los contaminantes orgánicos interactúan con el radical hidroxilo por adición de hidrógeno, estas dan como resultado un radical con carbono como centro, que luego

reacciona con el oxígeno molecular para formar un radical peroxilo que sufre reacciones posteriores; generando una gran cantidad de productos de oxidación como cetonas, aldehídos y alcoholes [54].

Los radicales hidroxilos también pueden formar radicales como cationes atrayendo electrones de sustratos ricos en electrones, los cuales pueden fácilmente hidrolizarse en medio acuoso dando como resultado un producto oxidado. Los productos de la oxidación son a menudo menos tóxicos y más susceptibles de biorremediación como CO_2 , agua, etc. [54].

Muchos métodos están clasificados bajo el nombre de PAO's, y algunos de los más estudiados se encuentran en la figura 2.20. La oxidación avanzada usualmente incluye el uso de oxidantes fuertes tales como peróxido de hidrógeno u ozono, catalizadores (iones de hierro, electrodos, óxidos metálicos), e irradiación (luz ultravioleta, luz solar, ultrasonidos) separados o en combinaciones bajo condiciones suaves (baja temperatura y presión) [56]. Los métodos utilizados se encuentran en la figura 2.20.

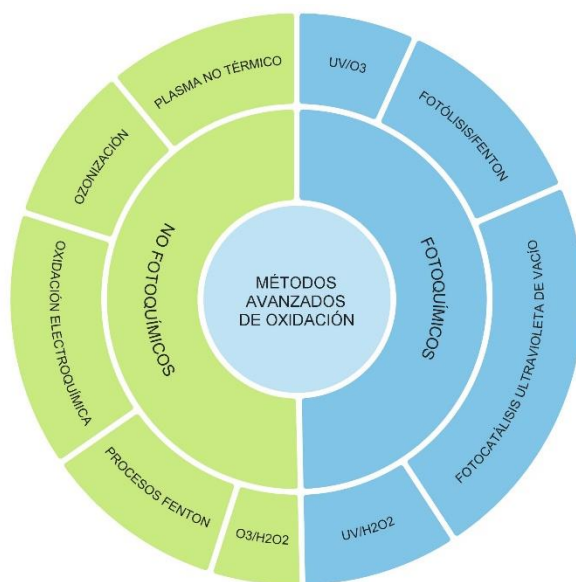


Figura 2.20 Métodos utilizados en los procesos avanzados de oxidación.

Los Procesos Avanzados de Oxidación son superiores a otros procesos de tratamiento porque los compuestos presentes en las aguas residuales son degradados en lugar de concentrados o transferidos a la fase difusa, previniendo así la generación de materiales contaminantes secundarios [7].

Los PAO's involucran los siguientes pasos básicos [5]:

1. El primer paso involucra la formación de oxidantes fuertes como $\bullet OH$, $H_2O\bullet$, $\bullet O_2$, etc.
2. En el segundo paso, estos oxidantes reaccionan con los contaminantes orgánicos presentes en las aguas residuales convirtiéndolos en compuestos más fáciles de degradar.
3. El paso final es la oxidación de esos intermediarios llevando a la completa mineralización en agua, dióxido de carbono y sales inorgánicas.

2.14 Plasma.

El plasma es considerado como el cuarto estado de la materia y consiste en una mezcla de partículas ionizadas y neutras. La mayor parte de la materia del universo está formada por plasma. El plasma como fenómeno puede ser encontrado en cada escala de nuestra experiencia. Las nebulosas y las estrellas son en su mayoría formadas por plasma. En una escala más pequeña, en la Tierra, los plasmas atmosféricos pueden ser encontrados en forma de auroras boreales o relámpagos (figura 2.21). Los plasmas son creados e implementados incluso en menor escala en laboratorios o usados cada día como pantallas de televisores de plasma, disyuntores eléctricos y lámparas de descarga de gas [57]. Los plasmas se producen ya sea por elevación de la temperatura de una sustancia, hasta que se obtiene alto grado de ionización o por procesos de colisión, que aumentan el grado de ionización muy por encima de su valor de equilibrio térmico.



Figura 2.21 Las auroras boreales son una especie de plasma.

2.15 Tipos de plasmas.

Basados en las temperaturas de operación y en la entrada de energía los plasmas pueden ser divididos en plasmas térmicos y no térmicos [58].

2.15.1 Plasma térmico.

El plasma térmico (figura 2.22) se caracteriza por tener todos sus componentes en equilibrio térmico. Cuando las energías cinéticas son iguales, se dice que el plasma está en equilibrio. El plasma consiste en una mezcla cuasi neutral de especies neutras, iones positivos, negativos y electrones con una energía térmica media normalmente superior a 0.5 eV . El gas se calienta a una temperatura suficiente para ionizarse (entre $4000 - 20000\text{K}$). En un plasma térmico todas las especies presentes se encuentran en equilibrio térmico entre sí.



Figura 2.22 Plasma térmico.

2.15.2 Plasma no térmico.

El plasma se puede producir a temperatura ambiente si las moléculas están expuestas a un fuerte campo eléctrico. En los plasmas no térmicos (figura 2.23), gran parte de la energía es colocada en electrones excitados con el fin de generar y mantener el plasma, la energía de ionización del gas debe ser superada. En este tipo de plasmas, la temperatura no está en equilibrio térmico, y difiere sustancialmente entre los electrones y las otras partículas como iones, átomos y moléculas.

En los plasmas no térmicos la temperatura de los electrones es considerablemente más alta que la de los iones y las partículas neutras. Para el gas molecular a presión atmosférica, los electrones pueden transferir rápidamente su energía a estados de vibración y rotación molecular porque los niveles de energía de los estados rotacionales y vibracionales son mucho más bajos que los de los electrones en estado de oxidación y ionización. En este caso, uno de los factores determinantes del estado de no equilibrio es la diferencia entre la temperatura cinética del gas y las temperaturas del movimiento rotacional y vibracional. En el plasma, la mayor parte de la energía de excitación se da en los estados rotacionales y vibracionales, lo que lleva a la extrema reactividad de las moléculas y los radicales [59].

El uso de los plasmas no térmicos a presión atmosférica se extiende en muchas aplicaciones, tales como el tratamiento de gases de escape, purificación de agua, esterilización, deposición y síntesis de materiales, control de flujo, entre otras. Sus aplicaciones han sido recientemente expandidas a aplicaciones biológicas exhibiendo un enorme potencial.

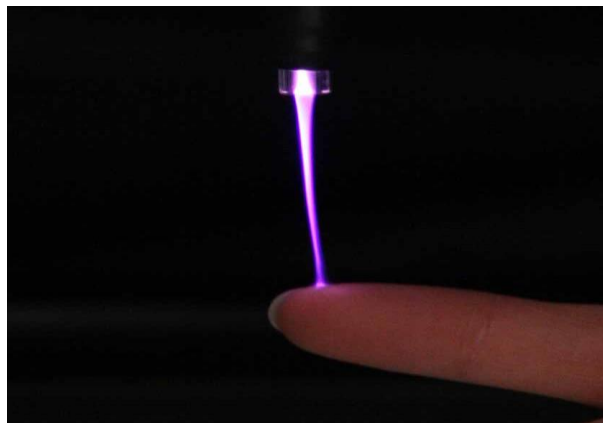


Figura 2.23 Plasma no térmico.

2.16 Generación de un plasma no térmico.

Resulta fácil producir gases de descargas no equilibradas a presiones bajas, con la temperatura de los gases cercana a la temperatura ambiente. Sin embargo, a presión atmosférica una descarga de gas requiere un campo eléctrico más alto para iniciar la ruptura. En el caso de una gran brecha de descarga, el voltaje de la ruptura es bastante alto. Por el otro lado, a presión atmosférica la descarga de gas después de la ruptura desarrolla fácilmente en

una chispa de arco. Por lo tanto, es necesario utilizar una configuración especial de los electrodos y seleccionar una fuente de poder y un gas de operación adecuados.

Es conocido que generalmente existen dos mecanismos de ruptura: ruptura de Townsend y ruptura de streamer. A presión atmosférica, iniciar una ruptura de Townsend es un reto comparado con la ruptura de streamer. En el caso de una pequeña brecha de descarga, se puede generar una descarga luminiscente siguiente a la ruptura de Townsend, como sucede en una microdescarga y en el caso de la descarga de barrera dieléctrica (DBD). Esta luz también puede existir en una descarga Corona en condiciones bien controladas. La descarga luminiscente tiene una relativamente baja densidad de corriente y es típica de los plasmas no térmicos. Sin embargo, la ruptura de streamer es la forma general a presión atmosférica. La mayoría de las descargas a presión atmosférica son descargas streamer con una apariencia filamentosa contraída, como se encuentran en la mayoría de las descargas Corona y DBD. A temperatura ambiente una descarga streamer tiende a convertirse en una descarga de chispa, en particular a una alta densidad de corriente, lo cual provoca que se eleve la temperatura del gas. Por lo tanto, es necesario evitar la transición de la descarga streamer a la de chispa, ya sea limitando la densidad de corriente o controlando el tiempo de desarrollo de la descarga streamer. Las principales formas para producir plasmas no térmicos a temperatura ambiente incluyen principalmente [60]:

- Incrementar la fuerza del campo eléctrico usando electrodos afilados, como en la descarga de tipo Corona.
- Limitando la corriente introduciendo una barrera dieléctrica o de resistencia.
- Prevenir el equilibrio térmico usando una fuente de alimentación pulsada.
- Mejorar la transferencia de calor forzando la convección mediante una alta tasa de flujo del gas, usando un gas de alta conductividad térmica (por ejemplo, el helio).

2.17 Descarga Corona.

El plasma Corona es un tipo de plasma perteneciente a la gran diversidad de plasmas no térmicos. Los plasmas por descarga Corona son descargas de poder eléctrico relativamente bajo que toman lugar a presión atmosférica o cerca de ella en campos eléctricos no uniformes [61]. El plasma Corona es generado por campos eléctricos fuertes, asociados con pequeños

diámetros de alambres, agujas, o bordes afilados en un electrodo de trabajo. La corona aparece como un tenue filamento de descarga propagándose de un campo electrónico alto hasta uno bajo. Un ejemplo de este tipo de plasma se muestra en la figura 2.24.

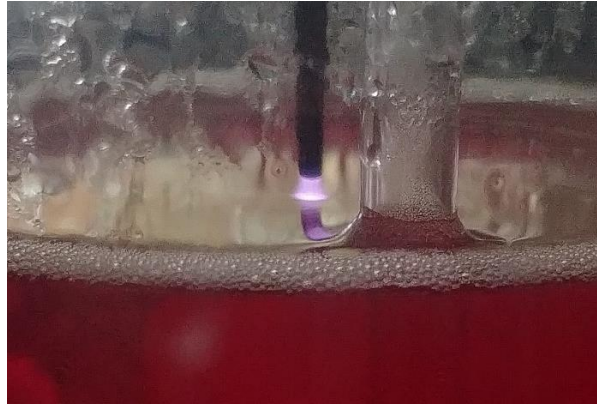


Figura 2.24 Plasma Corona.

2.18 Generación de un plasma Corona.

Para generar un plasma Corona a presión atmosférica es necesario un fuerte campo electrónico no uniforme [58]. Este se logra mediante la aplicación de un alto voltaje en una configuración asimétrica de los electrodos en la cual uno de los electrodos debe tener un área pequeña para fortalecer el campo eléctrico y facilitar el inicio de la descarga. Para iniciar la descarga es necesario un par ion-electrón. Debido a la diferencia de masas la velocidad de los electrones es mucho más alta que la de los iones, por lo tanto, en la fase inicial los iones pueden considerarse en estado estacionario. Los electrones toman energía del campo eléctrico o de la fuente de voltaje externa, ganan velocidad y se mueven lejos de los iones creando un espacio de carga. Esta primera avalancha de electrones colisiona con las moléculas del gas transfiriendo a ellas parte de su energía y cambiando la dirección del movimiento. Dependiendo de la velocidad de los electrones la energía transferida puede ser de distinta naturaleza: translación, rotación, vibración, excitación, disociación y ionización. Durante la ionización de la molécula un nuevo electrón es emitido lo cual lleva a un crecimiento exponencial los electrones y la creación de una avalancha secundaria [58]. Si el campo eléctrico cercano ánodo es lo suficientemente fuerte para proveer la energía de ionización necesaria el proceso se vuelve repetitivo y el espacio de la región cargada comienza a propagarse hacia el cátodo.

Durante la descarga Corona una gran cantidad de diferentes radicales y especies activas son producidas. Las descargas en agua producen el radical hidroxilo ($\bullet OH$) y átomos de hidrógeno (H) de las moléculas de agua [62]. En aire húmedo, además, las descargas Corona generan ozono (O_3), oxígeno simple (O), peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y el radical hidroperoxilo (HO_2).

2.19 Catálisis en el plasma.

Una forma de mejorar la eficiencia del tratamiento por plasma es integrar catalizadores. Los catalizadores pueden ser homogéneos o heterogéneos. El efecto de la catálisis en el plasma causado por la interacción del catalizador sobre las especies activas generadas por el plasma puede aumentar el tiempo de vida de las especies activadas o puede conducir a una especie con una activación mayor [63]. El hierro es uno de los catalizadores que han sido probados con resultados exitosos en el tratamiento de contaminantes mediante descargas de tipo Corona [64].

2.20 Descripción del problema.

La industria textil utiliza grandes cantidades de agua durante sus procesos de producción, muchos de los efluentes que descarga una vez finalizado su paso por dichos procesos contienen una muy alta cantidad y variedad de contaminantes, de estos, los colorantes representan uno de los principales focos de atención debido a los distintos problemas que pueden generar (figura 2.25). Los efectos que provoca la descarga de estos efluentes en los cuerpos receptores van más allá de una cuestión estética, este tipo de contaminantes dañan al ecosistema impidiendo la captación de luz de la flora y fauna subacuática, además de que pueden ser tóxicos y su degradación natural puede generar compuestos más dañinos. En el caso de los colorantes tipo azoicos como lo es el ND39, su descomposición puede producir aminas aromáticas, este tipo de compuestos presentan características que los hacen especialmente dañinos ya que son altamente carcinogénicos y mutagénicos. El colorante RhB, es uno de los colorantes cuyo uso se encuentra más extendido dentro de la industria textil, es un colorante que presenta una gran estabilidad, lo cual provoca que persista mucho tiempo en un cuerpo de agua si no se le realiza un tratamiento adecuado.



Figura 2.25 Aguas residuales de la industria textil.

Los métodos convencionales de tratamiento de agua son poco efectivos cuando se tratan colorantes, los métodos que utilizan procesos avanzados de oxidación han demostrado su eficiencia y representan una vía más efectiva para llevar a cabo la descomposición y mineralización de este tipo de contaminantes.

CAPÍTULO III. SISTEMA EXPERIMENTAL

3.1 Sistema de tratamiento.

Se utilizó un reactor tipo Batch el cual fue diseñado y construido en colaboración entre el Laboratorio de Física Avanzada (FC-UAEMex) y el Laboratorio de Análisis y Sustentabilidad Ambiental (EESX-UAEM), para producir plasma sobre la superficie de la muestra líquida. El plasma es generado con una fuente de voltaje de corriente directa (HP Mod. 6525A, 4.0 kV-50 mA), a una potencia constante de 80W. Un diagrama del reactor se muestra en la figura 3.1.

La caja que soporta el sistema es de material acrílico, cuenta con un maneral que permite maniobrar de forma sencilla el ánodo (barra de tungsteno) que se encuentra dentro de la caja; es en el ánodo donde se genera el plasma sobre la superficie del líquido.

3.2 Reactor de plasma.

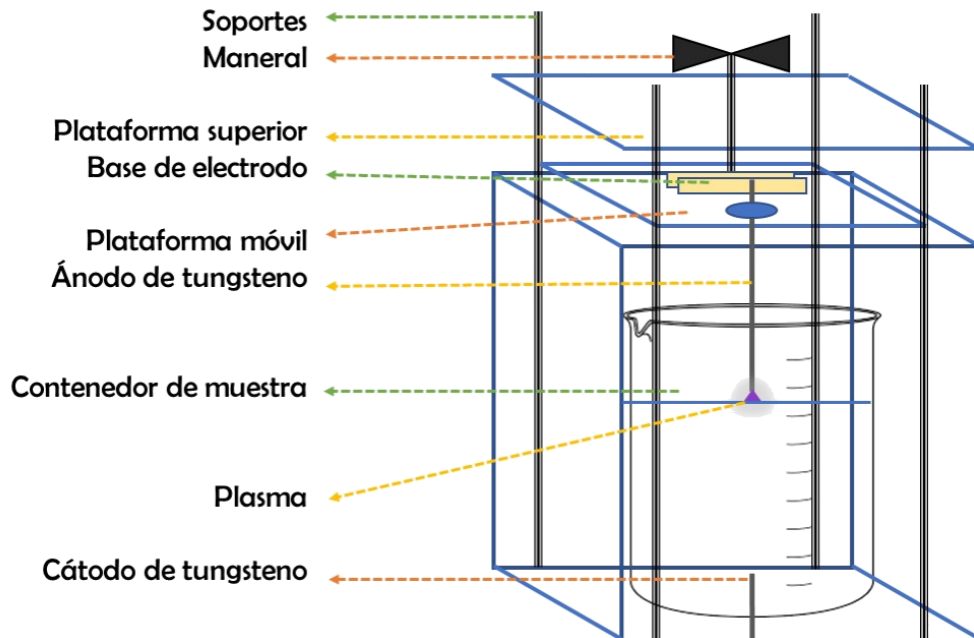


Figura 3.1 Diagrama de las partes del reactor de plasma a presión atmosférica.

Dentro del contenedor se encuentra un vaso de precipitado de 400 ml en el cual son colocadas las muestras para realizar su tratamiento. El vaso de precipitado se encuentra cerrado con una tapa de acrílico en cuyo centro se realizó un orificio por el cual es introducido el ánodo (tungsteno), este es manejado con el maneral para que entre en contacto con la superficie del líquido. En la parte inferior del vaso se realizó otro orificio en donde se introduce un cátodo (tungsteno), este se encuentra dentro de la solución, y está sellado para evitar derrames.

Para que el plasma pueda ser generado y se mantenga estable, es necesario ajustar el ánodo sobre la superficie del líquido, que a su vez está conectado a una fuente de poder de corriente directa de alto voltaje, así la parte de la corriente positiva es conectada en la parte superior del ánodo, y la corriente negativa es conectada a la parte inferior del cátodo.

CAPITULO IV. METODOLOGÍA

4.1 Curva de calibración.

Se realizó una curva de calibración para cada uno de los colorantes, para esto se prepara una solución madre de 500 ml de cada uno a una concentración de 1.0 mM, realizando los cálculos adecuados para saber la cantidad en gramos (g) de colorante que debe agregarse. Para hacer el cálculo se utiliza la ecuación de molaridad (Ec. 1).

$$\text{Molaridad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de solución}} \quad \text{Ec. 1}$$

Los moles de soluto se calculan con la siguiente ecuación:

$$\text{moles de soluto} = \frac{\text{gramos de soluto}}{\text{peso molecular del soluto}} \quad \text{Ec. 2}$$

Sustituyendo los valores en las ecuaciones se obtiene que para la solución madre del colorante RhB y del colorante ND39 es necesario agregar 0.2358 g y 0.1146 g respectivamente.

Una vez preparada cada solución madre se hacen diluciones de 1.0, 0.8, 0.6, 0.4 y 0.2 mM (figura 4.1). Una muestra de 3 ml es tomada de cada dilución y se realiza una prueba de absorbancia utilizando un espectrofotómetro de la marca HACH Modelo DR6000. El equipo realiza un escaneo de longitud de onda que va de los 320 hasta los 800 nm, cada colorante se identifica mediante una longitud de onda característica que se presenta en el escaneo como el pico más alto de la curva. La curva de calibración se grafica utilizando el software Origin ajustándola para obtener una ecuación lineal, esta sirve para comparar los datos que se obtienen durante el tratamiento y así calcular el valor de la concentración del colorante según el tiempo de tratamiento.



Figura 4.1 Solución madre y diluciones del colorante ND39.

4.2 Tratamiento de la muestra.

Se toma una muestra de 250 ml de la solución madre y se coloca en el reactor, una vez colocada la muestra se agregan 0.014 g de Fe^{+2} (equivalente a 1.0 mM) en limadura. El tratamiento consiste en generar un plasma mediante un sistema eléctrico aplicando una descarga en la superficie del agua a presión atmosférica. El sistema consta de dos electrodos de tungsteno, el cátodo está sumergido en agua mientras que el ánodo está ubicado sobre la superficie, alineado perpendicularmente; el ánodo está montado en una plataforma móvil que permite cambiar la altura sobre la superficie del agua. La base y las partes fijas del sistema ayudan a evitar el movimiento longitudinal. El maneral permite que pueda ajustarse la parte móvil a la cual se encuentra fijo el ánodo, este se ajusta a una distancia de 5 mm sobre la superficie de la muestra. El plasma se genera utilizando una fuente de alimentación de corriente directa (HP Mod. 6525A, 4.0 kV – 50 mA); el voltaje aplicado entre los electrodos fue de 2 kV y la corriente fue de 40 mA y se mantiene constante durante todo el tratamiento, el plasma se genera en el espacio entre el electrodo superior y la superficie del agua (figura 4.2).

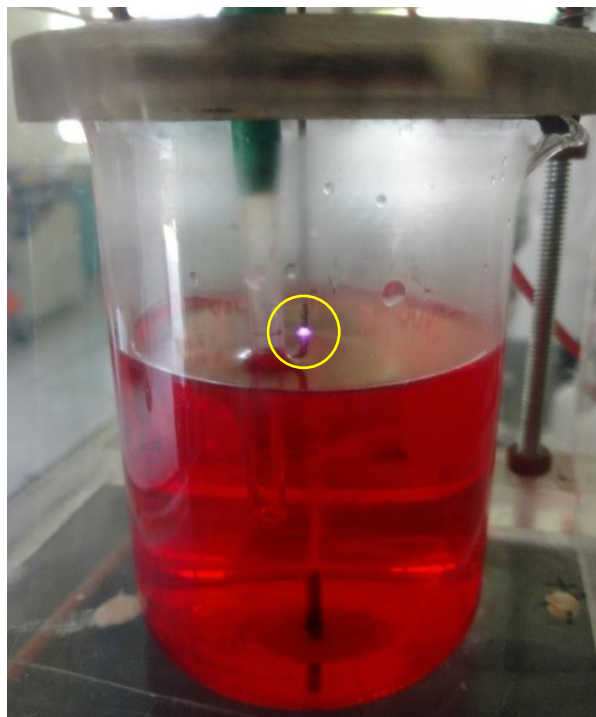


Figura 4.2 Solución del colorante Rodamina B en el reactor para tratamiento, dentro del círculo amarillo se puede observar el plasma generado.

Los parámetros de interés son medidos antes de comenzar el tratamiento, durante el tratamiento en intervalos de 15 minutos y al finalizar el tratamiento, el cual debe ser continuo. Para obtener las mediciones durante el tratamiento se toman pequeñas muestras representativas de la solución utilizando un dispositivo diseñado para no perturbar el desarrollo de este. Se realizan mediciones de absorbancia a cada una de las muestras utilizando un espectrómetro de la marca HACH Modelo DR6000 y se realizan también mediciones de pH y conductividad eléctrica, estos utilizando un potenciómetro de la marca HACH Modelo HQ40D. Además de los parámetros ya mencionados se realizan mediciones de Demanda Química de Oxígeno (DQO) y Carbono Orgánico Total (COT).

La DQO se mide utilizando el método HACH. En la determinación de la demanda química de oxígeno se utilizan viales de DQO de rango 0 -150 mg/L, para obtener la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica.

Se requiere tomar una muestra como parámetro de referencia, el cual se prepara colocando 2 ml de agua destilada en el vial de DQO, se agita y se introduce al reactor. De manera similar, se toman 1.9 ml de agua destilada y 0.1 ml de la solución con colorante tratada, se le

adicionan a un vial, se agita y se coloca en el reactor. Los viales, se colocan en el digestor DRB 200 HACH y se deja por 120 minutos a una temperatura de 150 °C. Una vez transcurrido este tiempo, se espera 30 minutos para que la temperatura del reactor disminuya a 60 °C, y las muestras puedan ser medidas, la muestra se saca del digestor, y se obtiene el valor de la DQO en el espectrofotómetro UV-Vis DR6000 HACH. Este, detecta los cambios de color en el vial y proporciona el valor de DQO en mg/L.

Teóricamente la DQO se calcula usando la siguiente expresión.

$$DQO = \frac{(\# \text{ de } O_2)(\text{Peso Molecular del } O_2)}{PM \text{ contaminante}} \left[\frac{mg}{L} \right] \quad \text{Ec. 3}$$

Para determinar el COT mediante este método se prepara una solución blanco de referencia adicionando a un vial de rango medio (15-150 mg/L) 3 ml de agua destilada, 0.4 ml de solución buffer a pH 2.0, un sobre de persulfato y una ampollita de solución para determinar COT, esta se limpia con agua destilada.

Para las muestras tratadas, se colocan 9 ml de agua destilada y 1 ml de muestra en un matraz Erlenmeyer y se adicionan 0.4 ml de solución buffer (incluida en el kit para dicho análisis), se deja agitar por 10 minutos. Se coloca un sobre de persulfato con un embudo al vial y se adiciona 3 ml de la solución preparada en el matraz Erlenmeyer. Además, se introduce una ampollita previamente limpia desprendiendo la parte superior de la misma, se cierra el vial y se lleva al digestor HACH Modelo DRB 200, se mantiene en el reactor por 120 minutos a una temperatura de 105 °C, se deja enfriar la muestra 60 minutos, se extraen del digestor y se miden en un espectrofotómetro HACH Modelo DR6000 en el programa para determinar COT (rango medio).

La fórmula teórica para determinar COT:

$$COT = \frac{\# \text{ de Carbonos (Peso Molecular Carbono)}}{\text{Peso Molecular del contaminante}} (mg/L) \quad \text{Ec. 4}$$

CAPÍTULO V. RESULTADOS

5.1 Curvas de Calibración

- **Rodamina B**

En la figura 5.1 se muestran el espectro de absorción del colorante RhB (A) y la curva de calibración de este (B). La longitud de onda a la cual se detecta el pico más alto de absorbancia es la de 554 nm.

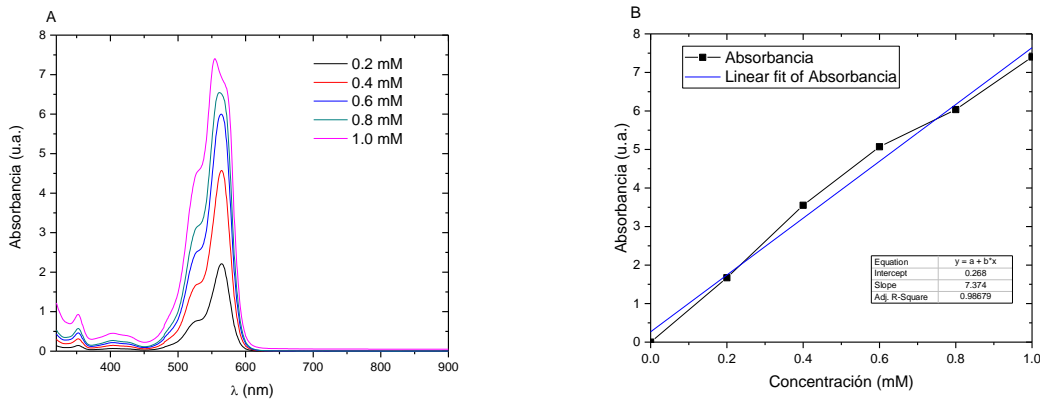


Figura 5.1 A. Espectro de absorción del colorante RhB. B. Curva de calibración del colorante RhB.

- **Naranja Directa 39**

El pico característico en el cual se detecta la presencia del colorante ND39 se encuentra en una longitud de onda de 444 nm (Figura 5.2 A). Los valores de absorbancia a distintas concentraciones se muestran en la gráfica de la curva de calibración (Figura 5.2 B).

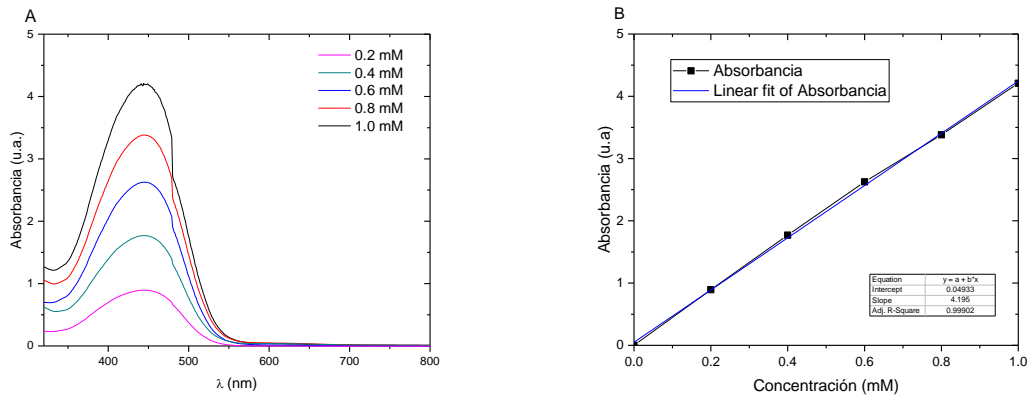


Figura 5.2 A. Espectro de absorción del colorante ND39. B. Curva de calibración del colorante ND39.

5.2 pH y conductividad eléctrica.

Se midieron los valores de pH y conductividad eléctrica para la solución del colorante Rodamina B, las magnitudes iniciales son 7.42, 86 $\mu\text{S/cm}$; y las finales 3.70, 417 $\mu\text{S/cm}$ respectivamente; mientras que para el ND39 los valores iniciales son 8.22, 260 $\mu\text{S/cm}$; y los finales 3.06, 590 $\mu\text{S/cm}$.

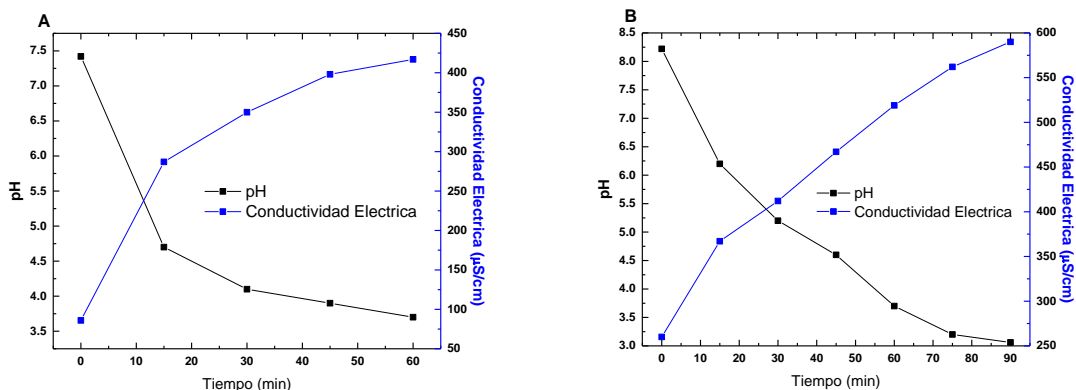
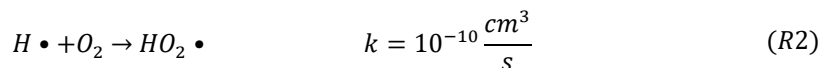
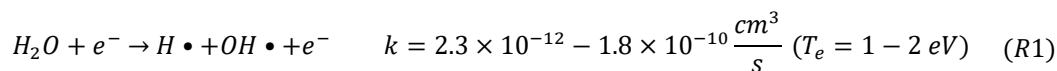
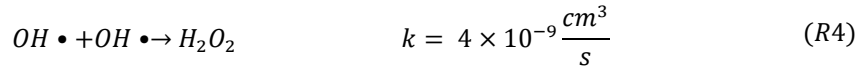
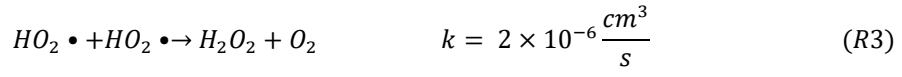


Figura 5.3 Comportamiento de pH y conductividad eléctrica durante los tratamientos de los colorantes RhB (A) y ND39 (B).

Esta disminución del pH se debe al aumento de átomos de hidrógeno, producidos en el proceso de degradación del contaminante orgánico. Cuando el plasma se genera en la superficie del agua, los electrones interactúan con la solución, y por consecuencia con las moléculas de agua, logrando disociarlas, esto produce una cadena de reacciones que favorecen la producción de H_2O_2 , que a su vez favorece la producción de los radicales $\bullet\text{OH}$ en la mezcla. Algunos trabajos hacen mención que en la interfaz plasma-líquido se generan los átomos de hidrógeno, los radicales hidroxilos y el peróxido de hidrógeno, los cuales son las principales especies oxidativas que tienen lugar en el sistema, debido a la interacción de la descarga Corona con la superficie del agua, el aumento en la conductividad eléctrica se debe a la presencia de los iones producidos durante el tratamiento; las principales reacciones químicas observados son (R1-R4):





5.3 Espectros de absorción, COT y DQO.

En las figuras 5.4 y 5.5 se observan los espectros de absorción, COT y DQO resultantes del proceso con el plasma, la degradación de los colorantes en función del tiempo de exposición es evidente, esto puede ser observado en el decremento de los picos característicos de cada colorante, logrando una degradación del 99.81% para RhB en 60 minutos y 98.7% para el ND39 en 90 minutos.

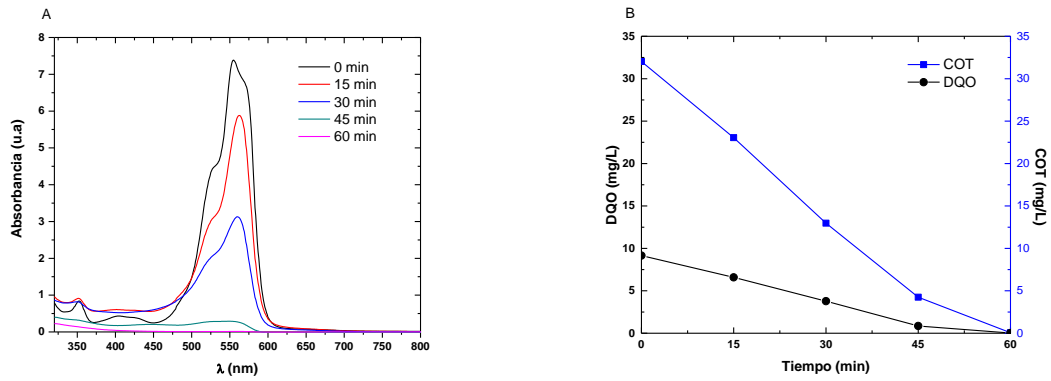


Figura 5.4 Absorbancia vs tiempo de tratamiento (A) y grafica de DQO y COT vs tiempo (B), RhB.

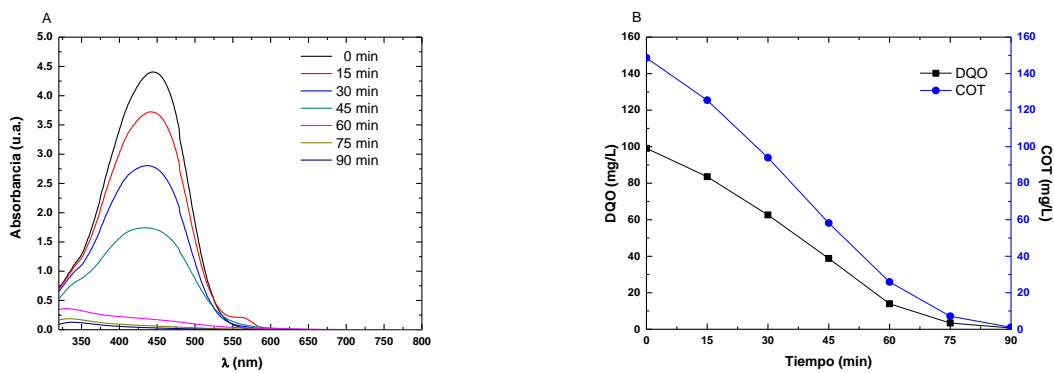


Figura 5.5 Absorbancia vs tiempo de tratamiento (A) y gráfica de DQO y COT vs tiempo (B), ND39.

Respecto al comportamiento de DQO y COT para ambos colorantes en la figura 5.4 y 5.5, donde es posible observar que ambos parámetros disminuyen en función del tiempo de

tratamiento, este comportamiento se espera en este tipo de interacción. La disminución de estos parámetros indica una baja en la cantidad de sustancias contaminantes.

5.4 Proceso de decoloración.

En las figuras 5.6 y 5.7 se muestran los procesos de decoloración de los colorantes RhB y ND39, respectivamente. El tiempo de tratamiento se expresa en minutos y se muestra debajo de cada una de las fotografías de las cubetas de cuarzo que son utilizadas para realizar la medición de absorbancia de la muestra en el espectrofotómetro.

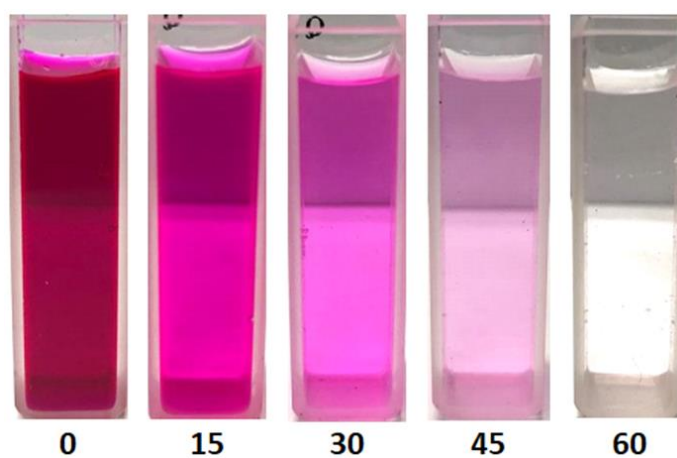


Figura 5.6 Proceso de decoloración de la solución del colorante RhB.

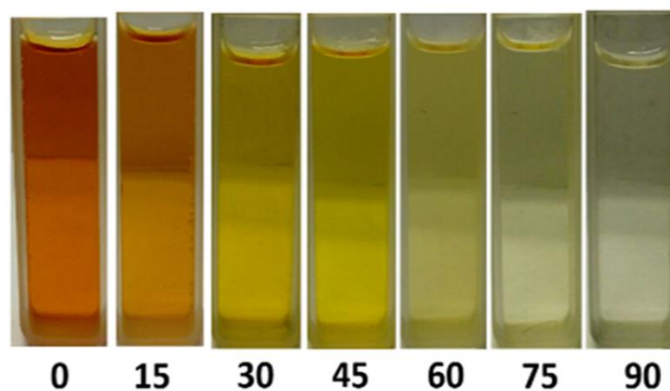


Figura 5.7 Proceso de decoloración de la solución del colorante ND39.

5.5 Valor de rendimiento energético.

Se determinó el valor del rendimiento energético del proceso de degradación para los 2 colorantes en términos de la constante G_{50} , la cual expresa la cantidad de energía necesaria para la eliminación del 50% del contaminante y cuyo valor se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$G_{50} = 1.8 \times 10^6 \frac{C_0 V_0 M}{P t_{50}} \quad \text{Ec. 5}$$

donde C_0 es la concentración molar inicial del contaminante en $t = 0$, V_0 es el volumen inicial de la solución tratada en litros, M es el peso molecular del contaminante, P es la potencia eléctrica en W , y t_{50} es el tiempo en segundos requerido para eliminar el 50% de contaminante, el factor G_{50} se expresa en g/kWh [65]. Para el colorante ND39 en el reactor de tratamiento con plasma; la concentración inicial era $C_0 = 0.0001 M$, volumen inicial $V_0 = 0.25 L$, $M = 299.28 g/mol$, la potencia eléctrica fue de $80 W$ y el tiempo $t_{50} = 4410 s$. Sustituyendo en la ecuación, el valor calculado del G_{50} para este proceso es $0.038 g/kWh$, análogamente para el colorante RhB, el valor de G_{50} obtenido fue de $1.99 g/kWh$.

Este valor es similar a los reportados en la literatura [65]. Por ejemplo, con una concentración similar para el colorante naranja de metilo, el valor de G_{50} fue de $0.45 g/kWh$ [66]. La estructura del naranja de metilo es similar a la del ND39. Durante el tratamiento con plasma del colorante RhB los parámetros obtenidos fueron diferentes; la eficiencia de energía de tres modos de descarga fueron de $0.025 g/kWh$, $0.080 g/kWh$, y $0.160 g/kWh$ para descarga de filamento, descarga de chispa y mezcla de chispa-filamento, respectivamente [67]; para el naranja de metilo el valor de G_{50} con un reactor de plasma similar, fue de $0.024 g/kWh$ [68]; usando el reactor tipo Batch y las condiciones descritas, el colorante ND39 podría ser degradado en un periodo de tiempo más corto comparado con otros tratamientos que utilizan microorganismos inmovilizados sobre una superficie de alcohol polivinílico (PVA) [69].

CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES

6.1 Conclusiones.

El tratamiento con plasma del tipo Corona demostró su eficiencia en el tratamiento de los colorantes RhB y ND39 en un tiempo de tratamiento de 60 minutos para el primero y de 90 minutos en el caso del segundo, utilizando Fe^{2+} en limadura como catalizador. El RhB presenta una menor resistencia a ser degradado en comparación al ND39, alcanzando una degradación mayor de 98% en 60 minutos, esto puede ser debido a la estructura molecular de cada colorante, la cual le confiere al colorante ND39 una mayor resistencia a la oxidación y provoca que, bajo las condiciones en las que se llevó a cabo el tratamiento en el presente trabajo, sea necesario un tiempo de exposición mayor a los 75 minutos para obtener un porcentaje de degradación de más del 98%.

La disminución de los valores de DQO y COT reflejan un alto porcentaje de mineralización de los colorantes, casi a la par del porcentaje de degradación en el mismo tiempo de exposición, lo que demuestra la efectividad del tratamiento para la mineralización de este tipo de contaminantes.

Los resultados del cálculo del rendimiento energético (G_{50}) son similares a los encontrados en la literatura revisada, donde los tratamientos son menos eficientes comparados con el uso del Plasma.

REFERENCIAS

- [1] Ameta, S. C. Introduction. *Advanced oxidation processes for wastewater treatment* (2018): pp. 1-12.
- [2] Mishra, R. K., Dubey, S.C. Fresh water availability and it's global challenge. *International Journal of Engineering Science Invention Research & Development; Vol. II* (2015): pp. 351-407.
- [3] Levchuk, I. Sillanpää, M. Titanium dioxide based nanomaterials for photocatalytic water treatment. *Advanced water treatment, advanced oxidation processes* (2020): pp. 1-56.
- [4] Comisión Nacional del Agua, Estadísticas del agua en México (2018).
- [5] Ameta, R., Benjamin, S., Ameta, A., Ameta, S. C. Photocatalytic degradation of organic pollutants: a review in photocatalytic materials & surfaces for environmental cleanup-II. *Material Science Forum 734* (2012): pp. 247-272.
- [6] Ameta, R., Kumar, A., Punjabi, P.B., Ameta, S.C. Advanced Oxidation Processes: Basics and Applications. *Waste Water Treatment: Advanced Processes and Technologies. IWA & CRC Press* (2013): pp. 61-106.
- [7] Litter, M.I., Candal, R.J., Meichtry J.M. Advanced Oxidation Technologies: Sustainable Solutions For Environmental Treatments. *CRC Press* (2017).
- [8] Purkait M. K., Kumar V., Maity D. Treatment of leather plant effluent using NF followed by RO and permeate flux prediction using artificial neural network. *Chemical Engineering Journal*. 151 (2009) pp. 275-285.
- [9] Rao A.N., Sivasankar B., Sadasivam V. Kinetic studies on the photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 in the presence of ZnO catalyst. *Journal of molecular catalysis A: Chemistry 306* (2009) pp. 77-81.
- [10] Lachheb H., Puzenat E., Houas A., Ksibi M., Elaloui E., Guillard C., Herrmann J.M. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. *Applied Catalysis B: Environmental 39* (2002) pp. 75-90.
- [11] Sauer T., Neto G.C., José H.J., Moreira R.F.P.M., Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 149* (2002) pp. 147-154.
- [12] Ferreira E.S., Hulme A.N., McNab H., Quye A. The natural constituents of historical textile dyes. *Chemical Society Reviews* (2004) pp. 329-36.
- [13] Abel A. The history of dyes and pigments: From natural dyes to high performance pigments. *Colour Design Second Edition*. (2012): pp. 557-587.
- [14] Nozet H., Majault J. Textiles chimiques: fibres modernes. *Eyrolles* (1976).

- [15] Zerín I., Farzana N., Sayem A., Anang D., Haider J. Potentials of Natural Dyes for Textile Applications. *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials Vol. II* (2020): pp. 873-883.
- [16] dos Santos P.M., Rossi T., Santiago R., Freeman H., da Costa S.A., Leo P., Montemor A., da Costa S.S., Natural dye from Croton urucurana Baill bark: Extraction, physicochemical characterization, textile dyeing and color fastness properties. *Dyes Pigments* 173 (2020).
- [17] Chandanshive V., Kadam S., Khandare R., Kurade M., Jeon B.H., Jadhav J., Govindwar S., In situ phytoremediation of dyes from textile wastewater using garden ornamental plants, effect on soil quality and plant growth. *Chemosphere* 210 (2018) pp. 968-976.
- [18] Burkinshaw S.M., Salihu G., The wash-off of dyeings using interstitial water Part 4: Disperse and reactive dyes on polyester/cotton fabric. *Dyes Pigments* 99 (2013) pp. 548-560.
- [19] Laurent, A.D., Wathélet, V., Bouhy, M., Jacquemin, D., Perpète, E. Simulation de la perception des couleurs de colorants organiques. *Techniques de l'Ingénieur* (2010).
- [20] Azzopardi, E.A., Owens, S.E., Murison, M., Rees, D., Anne Sawhney. M., Francis, L.W., Rodrigues, R., Clement, M., Conlan, R., Whitaker, I.S. Chromophores in operative surgery: Current practice and rationalized development. *Journal of Control Release* 249 (2017): pp. 123-130.
- [21] Benaissa, A. Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle (2012).
- [22] Gürses, A., Açıkyıldız, M., Güneş K., Gürses, M. Classification of dye and pigments. *Dyes Pigments* (2016): pp. 31-45.
- [23] Rauf M.A., Meetani, M.A., Hisaindee, S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. *Desalination* 276 (2011): pp. 13-27.
- [24] Cretescu, I., Lupascu, T., Buciscano, I., Balau-Mindru, T., Soreanu, G. Low-cost sorbents for the removal of acid dyes from aqueous solutions. *Process Safety and Environmental Protection* 108 (2017): pp. 57-66.
- [25] Wu, J., Li, Q., Li, W., Li, Y., Wang, G., Li, A., Li, H. Efficient removal of acid dyes using permanent magnetic resin and its preliminary investigation for advanced treatment of dyeing effluents. *Journal of Cleaner Production* 251 (2019).
- [26] Miladinova, P.M., Vaseva, R.K., Lukanova, V.R. On the synthesis and application of some mono and dis-azo acid dyes. *Journal of Chemical Technology & Metallurgy* 51 (2016): pp. 249-256.
- [27] Al-Duri B., Mckay, G. Prediction of binary systems for kinetics of Batch adsorption using basic dyes onto activated carbon. *Chemical Engineering Science* 46 (1991): pp. 193-204.

- [28] Silkstone, K. The Influence of Polymer Morphology on the Dyeing Properties of Synthetic Fibres. *Coloration Technology* 12 (1982): pp. 22-30.
- [29] de Souza, T., Carvalho, S., Vieira, M., da Silva, M., Barros, D. Adsorption of basic dyes onto activated carbon: Experimental and theoretical investigation of chemical reactivity of basic dyes using DFT-based descriptors. *Applied Surface Science* 448 (2018): pp. 662-670.
- [30] Broadbent, A.D. Cationic dyes. *Basic principles of textile coloration* (2001): pp. 388-398.
- [31] Xiao, H., Zhao, T., Li, C.H., Li, M.Y. et al., Eco-friendly approaches for dyeing multiple type of fabrics with cationic reactive dyes. *Journal of Cleaner Production* 165 (2017): pp. 1499-1507.
- [32] Jalandoni-Buan, A.C., Decena-Soliven, A.L.A., Cao, E., Barraquio, V., Barraquio, W. Characterization and identification of Congo red decolorizing bacteria from monocultures and consortia. *Philippine Journal of Science* 139 (2010): pp. 71-78.
- [33] Chattopadhyay, D.P. Chemistry of dyeing. *Handbook of Textile and Industrial Dyeing* (2011): pp. 150-183.
- [34] Benkhaya, S., Mrabet, S., El Harfi, A. A Review on Classifications, Recent Synthesis and Applications of Textile Dyes. *Inorganic Chemistry Communications* 115 (2020).
- [35] Sekar, N. Direct dyes. *Handbook of Textile and Industrial Dyeing*. (2011): pp. 425– 445.
- [36] Khatri, M., Ahmed, F., Shaikh, I., Phan, D.N., Khan, Q., Khatri, Z., Lee, H., Kim, I.S. Dyeing and characterization of regenerated cellulose nanofibers with vat dyes. *Carbohydrate Polymers* 174 (2017): pp. 443-449.
- [37] Hihara, T., Okada, Y., Morita, Z. Photo-oxidation and-reduction of vat dyes on water-swollen cellulose and their lightfastness on dry cellulose. *Dyes Pigments* 53 (2002): pp. 153-177.
- [38] Sanchez, M. Dyeing of denim yarns with non-indigo dyes. *Denim* (2015): pp. 107-157.
- [39] Shamey, R. Improving the colouration/dyeability of polyolefin fibres. *Polyolefin Fibres* (2009): pp. 363-397.
- [40] Clark, M. Fundamental principles of dyeing. *Handbook of Textile and Industrial Dyeing* (2011): pp. 3-27.
- [41] Hassan, S.S., Awwad N.S., Aboterika A.H. Removal of synthetic reactive dyes from textile wastewater by Sorel's cement. *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009): pp. 994-999.
- [42] Jamil, A., Bokhari, T., Javed, T., Mustafa, R., Sajid, M., Noreen, S., Zuber, M., Nazir, Ar., Jilani, M. Photocatalytic degradation of disperse dye Violet-26 using TiO₂ and ZnO nanomaterials and process variable optimization. *Journal of Materials Research Technology* 9 (2020): pp. 1119-1128.

- [43] Choudhury, A. Dyeing of synthetic fibres. *Handbook of Textile and Industrial Dyeing* (2011): pp. 40-128.
- [44] Jothi, D. Extraction of natural dyes from African marigold flower (*Tagetes erecta* L) for textile coloration. *Autex Research Journal* 8 (2008): pp. 49-53.
- [45] Tahir, M., Bhatti, H.N., Iqbal, M. Solar Red and Brittle Blue direct dyes adsorption onto *Eucalyptus angophoroides* bark: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4 (2016): pp. 2431-2439.
- [46] Jiménez, L. B. Estudio de la melanina como catalizador para la degradación de colorantes: Rodamina B. Tesis de Maestría. Instituto potosino de investigación científica y tecnológica, A. C. (2013)
- [47] Sabarish, R., Unnikrishnan, G. Novel biopolymer templated hierarchical silicalite-1 as an adsorbent for the removal of rhodamine B. *Journal of Molecular Liquids Vol. 272* (2018): pp. 919-929.
- [48] Kornbrust, D., Barfknecht, T. Testing of 24 food, drug, cosmetic, and fabric dyes in the in vitro and the in vivo/in vitro rat hepatocyte primary culture DNA repair assays. *Environmental mutagenesis* 7 (1995): pp. 101-120.
- [49] Vujevic, D., Koprivanac, N., Loncaric-Bozic, A., Locke, B.R. The Removal of Direct Orange 39 by Pulsed Corona Discharge from Model Wastewater. *Environmental Technology* 25 (2004): pp 791-800.
- [50] Pirkarami, A., Olya, M.E. Removal of dye from industrial wastewater with an emphasis on improving economic efficiency and degradation mechanism. *Journal of Saudi Chemical Society* 21 (2017): pp. 179-186.
- [51] Ayanda, O. Treatment processes of organic dyes in water and wastewater: a review, *Journal of Natural Sciences* 5 (2014).
- [52] Miranda, M.I., Barredo-Damas, S., Bes-Piá, A., Iborra-Clar, M.I., Iborra-Clar, A., Mendoza-Roca, J. Nanofiltration as a final step towards textile wastewater reclamation. *Desalination* 240 (2009): pp. 290-297.
- [53] Zaharia, C., Suteu, D. Textile organic dyes – characteristics, polluting effects and Separation/Elimination procedures from industrial effluents – a critical overview. *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update* (2012): pp. 55-86.
- [54] Parsons, S. Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. *Water intelligence online* 4 (2004).
- [55] Glaze, W.H., Kang, J.W., Chapin, D.H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and UV-radiation. *Ozone Science and Engineering* 9 (1997): pp. 335-352.

- [56] Poyatos, J.M., Munio, M.M., Almecija, M.C., Torres, J.C., Hontoria, E., Osorio, F. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: State of the art. *Water, air and soil pollution* 205 (2010): pp. 187-204.
- [57] Grabowski, L. R. Pulsed Corona in air for water treatment. Technische Universiteit Eindhoven (2006).
- [58] Van Veldhuizen, E. M. Electrical Discharges for Environmental Purposes, Fundamentals and Applications. *Nova Science* (2000).
- [59] Lu, P., Cullen, P. J., Ostrikov, K. Chapter 4 - Atmospheric Pressure Nonthermal Plasma. *Cold Plasma in Food and Agriculture* (2016): pp. 83-116.
- [60] Chu, P.K., Lu, X.P. *Low Temperature Plasma Technology Methods and Applications*. CRC Press, London. (2014).
- [61] Chang, J., Lawless, P. A., Yamamoto, T. Corona discharge process. *IEEE Transactions on Plasma Science* 19 (1991): pp. 1152-1166.
- [62] Eliasson, B., Hirth, M., Kogelschatz, U. Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges. *Journal of Physics. D: Applied Physics* (1987): pp. 1421-1437.
- [63] Carreon, M. Plasma catalysis: a brief tutorial. *Plasma Research Express* 1 (2019).
- [64] Quiroz, A., Barrera-Diaz C. Wastewater ozonation catalysed by iron. *Industrial & Engineering Chemistry Research* (2011): pp. 2488-2494.
- [65] Malik, M. A. Water Purification by Plasmas: Which Reactors are Most Energy Efficient? *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 30 (2010): pp. 21-31.
- [66] Rahimpour, M., Taghvaei, H., Zafarnak, S., Rahimpour, M. R., Raeissi, S. Post-discharge DBD plasma treatment for degradation of organic dye in water: A comparison with different plasma operation methods. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7 (2019): 103220.
- [67] Sugiarto, A. T., Ito, S., Ohshima, T., Sato, M., Skalny, J. D. Oxidative decoloration of dyes by pulsed discharge plasma in water. *Journal of Electrostatics* 58 (2003): pp. 135-145.
- [68] Wang, X., Zhou, M., Jin, X. Application of glow discharge plasma for wastewater treatment, *Electrochimica Acta* 83 (2012): pp. 501-512.
- [69] Chen, K., Wu, J., Huang, Ch., Liang, Y., Hwang, S.J. Decolorization of azo dye using PVA-immobilized microorganisms. *Journal of Biotechnology* 101 (2003): pp. 241-252.