



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO  
EN INGENIERÍA

FACULTAD DE INGENIERÍA

EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO DE DOS PROCESOS PARA EL  
TRATAMIENTO DEL COLORANTE AZUL NEGRO DIRECTO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRA EN INGENIERÍA

(AMBIENTAL-AGUA)

PRESENTA:

I. Q. ERIKA VIVIANA MIRANDA MANDUJANO



DIRECTOR DE TESIS:  
DRA. GABRIELA E. MOELLER CHAVEZ

2009

## **JURADO ASIGNADO**

<b>PRESIDENTE</b>	Dr. Buitrón Méndez Germán
<b>SECRETARIO</b>	M. en C. Méndez Stivalet José M.
<b>VOCAL</b>	Dra. Moeller Chávez Gabriela E.
<b>1er Suplente</b>	Dra. Durán Domínguez Ma. del Carmen
<b>2do Suplente</b>	Dra. Fernández Villagómez Georgina

### **Lugar donde se realizó la tesis:**

Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA)  
Paseo Cuauhnáhuac #8532  
Col. Progreso  
Jiutepec, Morelos, México  
CP. 62550

### **TUTOR DE TESIS:**

---

**Dra. Gabriela E. Moeller Chávez**

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), a la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería (DEFPI, UNAM) Campus Morelos y al Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA).

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo económico a través de la beca de posgrado para concluir mis estudios de maestría en Ingeniería Ambiental.

A mis padres José Luis Miranda y Guadalupe Mandujano por su amor y apoyo incondicional durante toda mi vida y formación profesional, a mi hermano José Luis por sus aliento para seguir adelante.

A mi tutora, la Dra. Gabriela Moeller Chávez, por su orientación, enseñanza y apoyo durante la realización de la tesis, mi más sincero agradecimiento.....

Agradezco a mis sinodales, Dr. Germán Buitrón, Dra. Carmen Durán, M. en C. José M. Méndez Stivalet y Dra. Georgina Fernández Villagómez, por sus comentarios y aportaciones para la realización y revisión de esta tesis.

Y a todos mis compañeros y amigos que siempre estuvieron cuando más los necesite.

## ÍNDICE

	Página
ÍNDICE.....	i
ÍNDICE DE TABLAS .....	iii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	iv
NOMENCLATURA .....	vii
RESUMEN .....	ix
ABSTRACT .....	x
<b>CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES .....</b>	<b>1</b>
1.1 Industria textil.....	2
1.2 La industria química de colorantes y pigmentos en México.....	3
1.3 Colorantes en la industria textil: Tipo azo .....	5
1.3.1 Obtención de colorantes azo .....	7
1.3.2 Clasificación de los colorantes azo .....	7
1.4 Procesos de degradación de colorantes azo .....	11
1.4.1 Tratamientos biológicos .....	12
1.4.1.1 Biodegradación aerobia .....	13
1.4.1.2 Biodegradación anaerobia .....	14
1.4.2 Tratamientos acoplados.....	16
1.4.3 Reactores discontinuos secuenciados (SBR) en el tratamiento de aguas residuales industriales, ventajas y desventajas .....	17
1.4.4 Procesos químicos: Adsorción, mecanismos, isotermas .....	19
1.4.5 Nanotecnología y nanomateriales.....	22
1.4.5.1 Clasificación, propiedades y aplicación de los nanomateriales .....	23
1.4.5.2 Nanopartículas de óxido de magnesio y dióxido de titanio .....	26
<b>CAPÍTULO 2 OBJETIVOS E HIPÓTESIS.....</b>	<b>28</b>
2.1 Objetivo.....	28
2.2 Objetivos específicos .....	28
2.3 Hipótesis .....	29
<b>CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA .....</b>	<b>30</b>
3.1 Pruebas preliminares .....	31
3.1.1 Prueba en reactores completamente mezclados con nanomaterial en polvo.....	31
3.1.2 Prueba en reactores completamente mezclados con nanomaterial en gránulos de óxido de magnesio y dióxido de titanio .....	33
3.1.3 Prueba en reactores completamente mezclados de óxidos metálicos comerciales .....	35
3.2 Sistemas experimentales.....	35
3.2.1 Descripción de los sistemas de tratamiento biológicos.....	36
3.2.1.1 Sistema de lodos activados .....	36
3.2.1.2 Reactor discontinuo secuenciado (SBR, por sus siglas en inglés) .....	37
3.3 Inóculo.....	38
3.4 Índice volumétrico de lodos.....	39
3.5 Selección del colorante y agua residual “sintética” .....	39
3.6 Estrategia de arranque.....	40
3.7 Métodos de análisis .....	41
3.7.1 Métodos APHA .....	41
3.7.2 Técnicas específicas.....	42
3.7.2.1 Determinación del colorante azul negro directo.....	42
3.7.2.2 Prueba de extracción con metanol.....	42
3.7.2.3 Determinación de aminas aromáticas.....	42
3.7.2.4 Determinación del CO <sub>2</sub> en la mineralización del colorante azul negro directo.....	43

3.8	Técnicas especiales.....	43
3.9	Cinéticas experimentales.....	43
3.10	Cálculos de las variables del proceso.....	43
3.10.1	Tasa específica.....	43
3.10.2	Tasa volumétrica.....	44
3.10.3	Eficiencia de degradación.....	44
3.10.4	Carga orgánica aplicada y eliminada.....	45
3.11	Sistema experimental del proceso fisicoquímico.....	45
3.11.1	Agua residual sintética.....	46
3.11.2	Parámetros de análisis.....	47
3.11.3	Disposición de lodos producidos por el tratamiento físico-químico.....	47
<b>CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>		<b>48</b>
4.1	Pruebas preliminares.....	48
4.1.1	Barrido y curva de calibración del colorante azul negro directo.....	48
4.1.2	Pruebas en reactores mezclados.....	50
4.1.2.1	Prueba con nanomaterial en polvo constituido por óxido de magnesio y dióxido de titanio 50/50%.....	51
4.1.2.2	Prueba con nanomaterial en gránulos de óxido de magnesio y dióxido de titanio.....	57
4.1.2.3	Prueba con óxidos comerciales.....	60
4.1.3	Isotermas de adsorción.....	61
4.1.3.1	Isoterma de Freundlich.....	62
4.1.3.2	Isoterma de Langmuir.....	63
4.2	Caracterización del inóculo.....	64
4.3	Arranque y aclimatación de los sistemas biológicos.....	64
4.3.1	Arranque de los sistemas de lodos activados.....	64
4.3.2	Aclimatación del sistema de lodos activados.....	64
4.3.3	Operación de reactores de lodos activados.....	66
4.3.4	Tasas de degradación.....	72
4.3.5	Cargas orgánicas.....	74
4.4	Arranque de los sistemas discontinuos secuenciados (SBR).....	76
4.4.1	Aclimatación de los sistemas discontinuos secuenciados.....	77
4.4.2	Operación de los reactores discontinuos secuenciados.....	79
4.4.2.1	Cinéticas experimentales.....	87
4.4.3	Tasa de degradación.....	89
4.4.4	Cargas orgánicas.....	91
4.5	Arranque y operación del tratamiento físico-químico.....	93
4.5.1	Evolución de la operación del tratamiento físico-químico.....	94
4.5.2	Prueba de peligrosidad del sedimento producido en el tratamiento físico-químico.....	97
4.6	Discusión de resultados.....	98
<b>CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....</b>		<b>104</b>
5.1	Conclusiones.....	104
5.2	Recomendaciones.....	106
<b>REFERENCIAS.....</b>		<b>107</b>
<b>ANEXO 1.....</b>		<b>112</b>
A-1. 1	Determinación del colorante azo Azul negro directo.....	113
A-1. 2	Prueba de extracción con metanol.....	115
A-1. 3	Determinación de aminas aromáticas totales por el método colorimétrico del p-dimetil aminobenzaldehído.....	117
A-1.4	Determinación del CO <sub>2</sub> en la mineralización del colorante azul negro directo.....	118

## ÍNDICE DE TABLAS

		Página
Tabla 1.1.	Principales contaminantes y problemas de tratamiento de los efluentes textiles .....	3
Tabla 1.2.	Distribución de pigmentos y colorantes fabricados en el país (ANIQ, 1988).....	4
Tabla 1.3.	Grado de fijación estimado para diferentes combinaciones de fibra-colorante .....	6
Tabla 3.1.	Gramos de nanomaterial utilizado en la prueba en reactores completamente mezclados .....	33
Tabla 3.2.	Condiciones iniciales de la prueba en reactores completamente mezclados con nanomaterial en polvo .....	33
Tabla 3.3.	Concentraciones utilizadas en la prueba de reactores completamente mezclados con gránulos de nanomaterial.....	34
Tabla 3.4.	Condiciones iniciales de la prueba en reactores mezclados con nanomaterial en gránulos de óxido de magnesio y dióxido de titanio .....	35
Tabla 3.5.	Condiciones de operación en los sistemas de lodos activados.....	36
Tabla 3.6.	Condiciones de operación de los sistemas discontinuos secuenciados .....	38
Tabla 3.7.	Composición del agua residual de PTAR el IMTA .....	39
Tabla 3.8.	Método de análisis y frecuencia de los parámetros analizados durante la operación de los reactores de lodos activados y de los reactores secuenciados (SBR).....	41
Tabla 3.9.	Tiempos de reacción en el proceso fisicoquímico .....	46
Tabla 3.10.	Composición promedio del agua residual de la PTAR del IMTA.....	47
Tabla 3.11.	Parámetros de control en el sistema fisicoquímico .....	47
Tabla 4.1.	Intervalos y valores de absorbancias para la determinación de la curva de calibración del colorante azul negro directo.....	50
Tabla 4.2.	Remociones de color real (mg/L) obtenidas en cada uno de los reactores durante 75 min.....	51
Tabla 4.3.	Remociones de DQO <sub>soluble</sub> obtenidas en cada uno de los reactores durante un tiempo de 75 min .....	52
Tabla 4.4.	Concentraciones de DQO <sub>soluble</sub> (en mg/L) obtenidas después de 24 h de sedimentación .....	53
Tabla 4.5.	Concentraciones de SST (mg/L) obtenidas a los 15 y 75 min de experimentación .....	54
Tabla 4.6.	Concentraciones de SSV (mg/L) obtenidas a los 15 y 75 min de experimentación.....	55
Tabla 4.7.	Concentraciones de SSF (mg/L) obtenidas a los 15 y 75 min de experimentación .....	56
Tabla 4.8.	Remociones de color real (mg/L) obtenidas en la prueba con nanomaterial en gránulos durante 75 min .....	57
Tabla 4.9.	Remociones de DQO <sub>soluble</sub> (mg/L) obtenidas en la prueba con nanomaterial en gránulos durante un tiempo de 75 min .....	59
Tabla 4.10.	Concentraciones de DQO <sub>soluble</sub> sedimentada por 24 h.....	60
Tabla 4.11.	Resultados de los valores de la isoterma de Freundlich .....	62
Tabla 4.12.	Resultados de los valores de la isoterma de Langmuir.....	63
Tabla 4.13.	Tabla de parámetros realizados al inóculo proveniente de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales Municipales del IMTA (PTARM-IMTA) .....	64
Tabla 4.14.	Parámetros de operación en el arranque de los sistemas de LA.....	64
Tabla 4.15.	Parámetros determinados durante la etapa de aclimatación del reactor de lodos activados y el reactor testigo.....	65
Tabla 4.16.	Comparación de los reactores de lodos activados en la degradación del colorante azul negro directo .....	76
Tabla 4.17.	Parámetros de operación en el arranque del reactor discontinuo secuenciado.....	76
Tabla 4.18.	Estrategia de arranque y operación en los reactores discontinuos secuenciados anaerobio/aerobio ...	77
Tabla 4.19.	Parámetros determinados durante la etapa de aclimatación del reactor discontinuo secuenciado .....	79
Tabla 4.20.	Eficiencias de remoción obtenidas en la operación del reactor discontinuo secuencial y el reactor testigo, así como los tiempos de residencia hidráulica .....	93
Tabla 4.21.	Concentraciones de biomasa en la aclimatación y operación del reactor discontinuo secuencial y reactor testigo.....	93
Tabla 4.22.	Tabla de tiempos de mezclado en el tratamiento físico-químico.....	93
Tabla 4.23.	Tabla de resultados obtenidos de la operación de los tratamientos biológicos y fisicoquímico .....	103

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1. Estructura del colorante negro ácido.....	8
Figura 1.2. Estructura del colorante rojo básico 18.....	9
Figura 1.3. Estructura del colorante azul reactivo 19.....	9
Figura 1.4. Estructura del colorante azul negro directo.....	10
Figura 1.5. Estructura del colorante negro mordiente 11.....	10
Figura 1.6. Ciclo típico de un reactor discontinuo secuencial (SBR, siglas en inglés).....	18
Figura 1.7. Cristales de óxidos metálicos comerciales y nanopartículas de óxidos metálicos.....	27
Figura 1.8. Morfología de nanopartículas de óxidos de magnesio y dióxido de titanio.....	27
Figura 3.1. Diagrama de bloques de metodología para el desarrollo de los sistemas experimentales.....	30
Figura 3.2. Nanomaterial en polvo compuesto de óxidos de magnesio y dióxido de titanio al 50/50%.....	32
Figura 3.3. Prueba con reactores completamente mezclados utilizada durante la experimentación.....	32
Figura 3.4. Gránulos de óxidos de magnesio y dióxido de titanio.....	34
Figura 3.5. Sistema experimental de lodos activados.....	37
Figura 3.6. Sistemas discontinuos secuenciados.....	38
Figura 3.7. Estructura química del colorante azul negro directo.....	40
Figura 3.8. Sistema experimental del proceso fisicoquímico.....	46
Figura 4.1. Espectro del colorante azul negro directo a una concentración de 15 mg/L.....	48
Figura 4.2. Espectro del colorante azul negro directo a una concentración de 90 mg/L.....	49
Figura 4.3. Espectro del colorante azul negro directo a una concentración de 150 mg/L.....	49
Figura 4.4. Curva de calibración del colorante azul negro directo.....	50
Figura 4.5. Gráfica de remoción de color <sub>real</sub> en (mg/L) en la prueba con nanomaterial en polvo.....	52
Figura 4.6. Efluentes finales de la prueba con nanomaterial en polvo.....	52
Figura 4.7. Gráfica de remoción de DQO <sub>soluble</sub> en (mg/L) en la prueba con nanomaterial en polvo.....	53
Figura 4.8. Gráfica de remoción de DQO <sub>soluble</sub> (mg/L) después de 24 h de sedimentación en muestras tomadas a los 75 min de reacción.....	54
Figura 4.9. Gráfica de SST (mg/L) a los 15 y 75 min de experimentación en la prueba con nanomaterial en polvo.....	55
Figura 4.10. Gráfica de SSV (mg/L) a los 15 y 75 min de experimentación en la prueba con nanomaterial en polvo.....	56
Figura 4.11. Gráfica de SSF (mg/L) a los 15 y 75 min de experimentación en la prueba nanomaterial en polvo.....	57
Figura 4.12. Gráfica de remoción de color real durante la prueba de jarras con nanomaterial en gránulo.....	58
Figura 4.13. Gráfica de remoción de materia orgánica medida como DQO <sub>soluble</sub> (mg/L) a los tiempos de 15, 45 y 75 min de experimentación en la prueba con nanomaterial en gránulos.....	59
Figura 4.14. Gráfica de remoción de DQO <sub>soluble</sub> (mg/L) sedimentada por 24 h en la prueba con nanomaterial en gránulos.....	60
Figura 4.15. Muestras de adsorción con óxido de magnesio y dióxido de titanio comerciales.....	61
Figura 4.16. Muestras de óxidos comerciales sedimentadas por 3 días.....	61
Figura 4.17. Gráfica de la isoterma de Freundlich.....	62
Figura 4.18. Gráfica de la isoterma de Langmuir.....	63
Figura 4.19. Evolución de la biodegradación del colorante azul negro directo en el reactor de lodos activados.....	66
Figura 4.20. Evolución de la biodegradación del colorante azul negro directo en el reactor testigo de lodos activados.....	67
Figura 4.21. Extracción con metanol del colorante azul negro directo a la biomasa durante la evolución del reactor de lodos activados.....	68
Figura 4.22. Extracción con metanol del colorante azul negro directo a la biomasa durante la evolución del reactor testigo de lodos activados.....	68
Figura 4.23. Evolución de la remoción del color (Pt-Co) en el tratamiento del colorante azul negro directo en el reactor de lodos activados.....	69
Figura 4.24. Influyente y efluente del tratamiento del colorante azul negro directo en el ciclo 67 a una concentración de 60 mg/L.....	69
Figura 4.25. Evolución de la remoción del color (Pt-Co) en el tratamiento del colorante azul negro directo en el reactor testigo de lodos activados.....	69

Figura 4.26.	Evolución de la remoción de materia soluble medida como DQO <sub>s</sub> en el tratamiento del colorante azul negro directo en el reactor de lodos activados .....	71
Figura 4.27.	Evolución de la remoción de materia soluble medida como DQO <sub>s</sub> en el tratamiento del colorante azul negro directo en el reactor testigo de lodos activados .....	71
Figura 4.28.	Tasa de degradación específica q <sub>x</sub> , del colorante azul negro directo durante la operación del reactor de lodos activados .....	72
Figura 4.29.	Tasa de degradación específica q <sub>x</sub> , del colorante azul negro directo durante la operación del reactor testigo de lodos activados.....	73
Figura 4.30.	Tasa volumétrica de degradación q <sub>v</sub> , del colorante azul negro directo durante la operación del reactor de lodos activados .....	73
Figura 4.31.	Tasa volumétrica de degradación q <sub>v</sub> , del colorante azul negro directo durante la operación del reactor testigo de lodos activados.....	74
Figura 4.32.	Carga orgánica aplicada y eliminada en el reactor de lodos activados.....	74
Figura 4.33.	Carga orgánica aplicada y eliminada en el reactor testigo de lodos activados .....	75
Figura 4.34.	Evolución de los tiempos de reacción para el reactor discontinuo secuencial y el reactor discontinuo secuencial (testigo) .....	78
Figura 4.35.	Evolución de la biodegradación del colorante azul negro directo en el reactor discontinuo secuencial al inicio de ciclo (alimentación), fin de fase anaerobia y fin de fase aerobia (fin de ciclo) .....	80
Figura 4.36.	Evolución de la biodegradación del colorante azul negro directo en el reactor discontinuo secuencial (testigo) al inicio de ciclo (alimentación), fin de fase anaerobia y fin de fase aerobia (fin de ciclo).....	80
Figura 4.37.	Extracción con metanol del colorante azul negro directo de la biomasa durante la evolución del reactor discontinuo secuencial.....	81
Figura 4.38.	Extracción con metanol del colorante azul negro directo de la biomasa durante la evolución del reactor discontinuo secuencial (testigo).....	81
Figura 4.39.	Evolución de la remoción del color (Pt-Co) en el tratamiento del colorante azul negro directo en el reactor discontinuo secuencial.....	82
Figura 4.40.	Muestras del reactor discontinuo secuencial en el ciclo 48, (A) influente (B) fin de fase anaerobia y (C) fin de fase aerobia.....	82
Figura 4.41.	Evolución de la remoción del color (Pt-Co) en el tratamiento del colorante azul negro directo en el reactor discontinuo secuencial (testigo).....	83
Figura 4.42.	Evolución del potencial redox en el tratamiento del colorante azul negro directo en el reactor discontinuo secuencial.....	83
Figura 4.43.	Evolución del potencial redox en el tratamiento del colorante azul negro directo en el reactor discontinuo secuencial (testigo).....	84
Figura 4.44.	Evolución del pH en el tratamiento del colorante azul negro directo en el reactor discontinuo secuencial .....	84
Figura 4.45.	Evolución de la remoción de materia orgánica medida como DQOs en el tratamiento del colorante azul negro directo en el reactor discontinuo secuencial.....	85
Figura 4.46.	Evolución de la remoción de materia orgánica medida como DQOs en el tratamiento del colorante azul negro directo en el reactor discontinuo secuencial (testigo).....	85
Figura 4.47.	Evolución de la producción y remoción de aminas totales en el tratamiento del colorante azul negro directo en el reactor discontinuo secuenciado .....	86
Figura 4.48.	Cinética de reacción del colorante azul negro directo, formación y eliminación de aminas aromáticas totales y potencial redox en el reactor discontinuo secuencial, durante el ciclo 25 con una concentración de 60 mg/L.....	88
Figura 4.49.	Cinética de reacción del colorante azul negro directo formación y eliminación de aminas aromáticas totales y potencial redox en el reactor discontinuo secuencial (testigo), durante el ciclo 48 con una concentración 80 mg/L.....	88
Figura 4.50	Tasa de degradación específica q <sub>x</sub> , del colorante azul negro directo durante la operación del reactor discontinuo secuencial, para un tiempo de TRH de 48±1 h .....	89
Figura 4.51.	Tasa de degradación específica q <sub>x</sub> , del colorante azul negro directo durante la operación del reactor discontinuo secuencial (testigo), para un tiempo de TRH de 48±1 h .....	90
Figura 4.52.	Tasa volumétrica de degradación q <sub>v</sub> , del colorante azul negro directo durante la operación del reactor discontinuo secuencial, para un tiempo de TRH de 48±1 h .....	90
Figura 4.53.	Tasa volumétrica de degradación q <sub>v</sub> , del colorante azul negro directo durante la operación del reactor discontinuo secuencial (testigo), para un tiempo de TRH de 48±1 h .....	91
Figura 4.54.	Carga orgánica aplicada y eliminada en el reactor discontinuo secuencial .....	91



Figura 4.55.	Carga orgánica aplicada y eliminada en el reactor discontinuo secuencial (testigo) .....	92
Figura 4.56	Sistema experimental para el tratamiento físico-químico del colorante azul negro directo .....	94
Figura 4.57.	Tiempos de reacción en el tratamiento físico-químico del colorante azul negro directo y cantidad de nanomaterial empleado para cada ciclo. ....	94
Figura 4.58.	Evolución del pH en el tratamiento físico-químico del colorante azul negro directo .....	95
Figura 4.59.	Evolución de la remoción del colorante azul negro directo en el tratamiento físico-químico .....	96
Figura 4.60.	Muestras obtenidas del ciclo 24 en el tratamiento físico-químico del colorante azul negro directo	96
Figura 4.61.	Evolución de la remoción de materia orgánica medida como DQOs (mg/L) en el tratamiento físico-químico .....	96
Figura 4.62.	Resultados obtenidos de la prueba CRIT de lodos producidos en el tratamiento físico-químico....	97

## NOMENCLATURA

a	Constante empírica de la ecuación de Laugmuir
Aminas <sub>t</sub>	Aminas totales
APHA	Asociación Americana de Salud Pública/Washington D.C. EEUU
b	Constante empírica de la ecuación de Laugmuir
B <sub>va</sub>	Carga orgánica aplicada, (kg DQO/ m <sup>3</sup> -d)
B <sub>ve</sub>	Carga orgánica eliminada, (kg DQO/ m <sup>3</sup> -d)
c	Concentración en la ecuación de Freundlich (mg/L)
C <sub>o</sub>	Concentración inicial en la ecuación de Freundlich y Langmuir (mg/L)
C <sub>e</sub>	Concentración en equilibrio en la ecuación de Freundlich y Langmuir (mg/L)
CNA	Comisión Nacional del Agua
DBO <sub>5</sub>	Demanda bioquímica de oxígeno al quinto día a 20°C
DQO	Demanda química de oxígeno, (mg/L)
DQO <sub>c</sub>	Demanda química de oxígeno, centrifugada (mg/L)
DQO <sub>s</sub> , DQO <sub>soluble</sub>	Demanda química de oxígeno soluble, (mg/L)
DQO <sub>t</sub>	Demanda química de oxígeno total, (mg/L)
Esc. Pt-Co	Escala Platino-Cobalto
IMTA	Instituto Mexicano de Tecnología del Agua
INEGI	Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática
IVL	Índice volumétrico de lodos
K	Constante empírica de la ecuación de la isoterma de Freundlich
K <sub>f</sub>	Constante empírica de la ecuación de la isoterma de Freundlich
m	Constante de la ecuación del isoterma de Freundlich
mg/L	Miligramos por litro
mV	Milivolts
n	Constante empírica de la ecuación de Freundlich
NH <sub>4</sub>	Nitrógeno amoniacal
NO <sub>3</sub>	Nitratos
NT	Nitrógeno total
nm	Nanómetros
OD	Oxígeno disuelto
ORP	Potencial de óxido-reducción, por sus siglas en inglés
pH	Potencial hidrógeno
pOR	Potencial de óxido-reducción
PTARM	Planta de tratamiento de aguas residuales municipales
PTARM-IMTA	Planta de tratamiento de aguas residuales municipales del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua

$q_f$	Velocidad de formación de aminas totales (mg/L-h)
$q_m$	Velocidad de degradación de aminas totales (mg/L-h)
$q_r$	Velocidad de reducción del colorante (mg/L-h)
$q_v$	Tasa volumétrica de degradación, (mg sustrato/ L-h)
$q_x$	Tasa específica de degradación, (mg sustrato/ mg SSV-d)
rpm	Revoluciones por minuto
$S_{inf}$	Concentración de sustrato en el influente, mg/L
$S_{ef}$	Concentración de sustrato en el efluente, mg/L
SBR	Reactor discontinuo secuencial, por sus siglas en inglés
SS	Sólidos suspendidos
SST	Sólidos suspendidos totales
SSV	Sólidos suspendidos volátiles
$T_d$	Tiempo de degradación, h
TRH	Tiempo de residencia hidráulica
US EPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, por sus siglas en inglés
V	Volumen de operación del reactor, L
$V_d$	Velocidad de degradación (mg/L-h)
$V_f$	Velocidad de formación (mg/L-h)
$V_{int}$	Volumen de intercambio, L
$V_r$	Velocidad de reducción (mg/L-h)
x	Constante de la ecuación del isoterma de Freundlich
X	Biomasa, g/L de SSV
$y/m$	Cantidad adsorbida por peso unitario del adsorbente en la ecuación de Lagmuir
$\eta$	Eficiencia de degradación

## RESUMEN

Se evaluó el tratamiento del colorante diazo azul negro directo mediante dos procesos biológicos y un proceso fisicoquímico, en las concentraciones de 20, 40, 60, 80 y 100 mg/L, utilizando un nanomaterial de óxido de magnesio y dióxido de titanio al 50/50%, como adsorbente dentro de los sistemas. Los sistemas biológicos consistieron en: un reactor discontinuo secuenciado (SBR, por sus siglas en inglés), alternando fases de no aireación/aireación y un reactor de lodos activados operado en lote. El sistema discontinuo secuencial constó de un reactor de acrílico con un volumen total de 800 mL. La aclimatación del reactor se logró mediante la estrategia de eficiencias fijas a una concentración de 20 mg/L de colorante en el ciclo 9 a los 18 días de operación con tiempos reacción de 24 h sin aireación/ 24 h con aireación (ciclo total 48 h), utilizando 0.55 g del nanomaterial de óxidos metálicos. En la fase sin aireación se logró biotransformar un 25% del colorante a aminas aromáticas removiendo un 89% de estas en la fase aerobia. La remoción de materia orgánica medida como DQO y el colorante azul negro directo fue en promedio, del 91% y 88% respectivamente. El reactor de lodos activados constó de un reactor de acrílico de 8 L con un volumen útil de 6 L. La aclimatación de la biomasa para la biodegradación del colorante se logró en el ciclo 10 a los 10 días de operación a una concentración de 20 mg/L, utilizando 4 g del nanomaterial de óxidos metálicos. El tiempo de residencia hidráulica fue 24 h. La remoción global de materia orgánica medida como DQO y el colorante azul negro directo fue en promedio, del 80% y 70% respectivamente. El sistema fisicoquímico constó de un reactor en el que se efectuaron las reacciones de adsorción –sedimentación. El sistema consistió de un reactor de acrílico de 10 L de volumen útil. El arranque del sistema se llevó a cabo con una concentración de 20 mg/L de colorante azul negro directo teniendo tiempos de reacción de 76 min. La remoción promedio del colorante durante la operación del reactor fue del 99% y la remoción de materia orgánica medida como DQO fue del 98%. La producción de lodos fisicoquímicos en el tratamiento fue de 5 L al tratar 1 m<sup>3</sup> de agua, los cuales se analizaron mediante una prueba CRIT (corrosivos, reactivos, inflamables, tóxicos), en un laboratorio de investigación y análisis para evaluar su calidad de acuerdo con la norma correspondiente (NOM-052-SEMARNAT-05). Los resultados obtenidos en la prueba muestran que el residuo sólido analizado se identificó como un residuo no peligroso. Se demostró la factibilidad de utilizar un nanomaterial de óxidos metálicos como adsorbente en los procesos biológicos y fisicoquímico para la degradación del colorante azul negro directo.

## ABSTRACT

Two biological and one physicochemical treatment for diazo dye were evaluated at different concentrations, 20, 40, 60, 80 and 100 mg/L. A nanomaterial composed 50/50% by magnesium oxide and titanium oxide was used as adsorbent within the systems. A sequential batch reactor (SBR), alternating aeration/no aeration phases was implemented, as well as an activated sludge (AS) system, as biological treatments. Total volume of SBR system was 800 mL. Acclimation of this reactor was achieved following the fix efficiency strategy, at 20 mg/L dye concentration in the cycle 9 corresponding to the 18<sup>th</sup> day of operation, reaction times at this point were 24 h without aeration/24 h aeration (48 h total cycle); 0.55 g of metallic oxide nanomaterial was used. In the no aeration phase 25% dye biotransformation to aromatic amines was achieved, in the aerobic phase 89% removal of the latter ones was attained. Organic matter, measured as COD, and dye removal was 91% and 88% respectively. Activated sludge reactor total volume was 8 L, with operational volume of 6 L. Biomass acclimatizing for dye degradation was achieved at cycle 10, the 10<sup>th</sup> operation day at a 20 mg/L dye concentration; 4 g metallic oxide nanomaterial was used. Hydraulic retention time was 24 h. Organic matter and dye removal was 80% and 70% respectively. The physicochemical system consisted in an acrylic reactor where adsorption-sedimentation reactions took place. Total reactor volume was 10 L. Starting up of the system was carried out using direct blue black dye at 20 mg/L with 76 min of reaction time. Dye removal was 99% and organic matter removal, measured as COD, was 98%. Physicochemical sludge production was 5 L per cubic meter of treated water. A CRIT (corrosive, reactive, inflammable, toxic) test was carried out to the sludge to evaluate its quality according to the corresponding regulation (NOM-052-SEMARNAT-05). Results obtained showed that the tested solid waste was identified as a non dangerous waste. Considering the results it was shown that the use of a metallic oxide nanomaterial as adsorbent in biological and physicochemical processes is feasible for direct blue black dye degradation.

## **CAPÍTULO 1**

### **ANTECEDENTES**

---

---

El sector textil es uno de los principales generadores contaminantes del agua y desechos peligrosos. Más de 2000 tipos de colorantes azo son utilizados actualmente para teñir materiales textiles, de piel, cosméticos y alimentos. Este tipo de colorantes son compuestos químicos xenobióticos que se liberan al medio ambiente por medio de dispersiones o soluciones coloreadas en los efluentes industriales. Se estima que la cantidad de colorante que no se fija a las fibras puede variar entre el 2 y 50%, dependiendo del tipo de colorante que se use, los cuales son descargados en las aguas residuales de las plantas de tratamiento o directamente al ambiente (Moeller y Garzón 2000). Debido a que estos colorantes son compuestos tóxicos difíciles de degradar se ha provocado un problema ambiental, ya que presentan altas concentraciones de materia orgánica, de fósforo y de metales pesados (Rott y Minke, 2001) y, además, forman subproductos generados en la remoción conocidos como metabolitos (aminas aromáticas), algunas altamente carcinogénicas que presentan graves problemas de toxicidad. Por eso es indispensable tratarlos adecuadamente y llegar a su mineralización.

Existen diferentes métodos físico-químicos y biológicos que pueden ser aplicados para remover colorantes de las aguas residuales. Cada método tiene sus limitaciones técnicas y económicas. Se ha reportado en la literatura que el uso de un solo proceso no es eficiente para la degradación del color y la mineralización de los compuestos que se forman y el uso de un solo proceso biológico anaerobio o aerobio no es efectivo para la degradación o remoción del colorante.

Las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales, en las que se usa la biodegradación aerobia, tienen baja eficiencia de remoción para colorantes azo y

---

Antecedentes  
otros colorantes solubles, lo cual conduce a aguas coloreadas en las fuentes receptoras de los efluentes de la industria de colorantes y textil (Vandevivere *et al.*, 1998).

La degradación anaerobia presenta una buena eficiencia de remoción de color; sin embargo tiene algunas desventajas: no es posible una mineralización total ya que los metabolitos generados de la reducción resultan tóxicos para los microorganismos responsables de la decoloración y el tiempo de remoción del color o de degradación puede ser de días o inclusive de meses (Vandevivere *et al.*, 1998).

El uso de hongos tales como *Phanerochaete chrysosporium* y *Trametes versicolor* han tenido buenos resultados para la reducción de toxicidad y decoloración; sin embargo, aunque se ha logrado resolver parcialmente, no se han podido resolver todos los problemas asociados con la contaminación microbiana, requerimientos de co-metabolismo, atascamiento del biorreactor por micelios y los largos tiempos de residencia hidráulica (Archibald, 1992; Masten y Davies, 1994).

El tratamiento biológico combinado con un mecanismo de adsorción, favorece la eficiencia de la degradación de los compuestos tóxicos, al incrementarse la superficie sólido-líquido en la cual los microorganismos, material orgánico y oxígeno son adsorbidos y se provee de las condiciones adecuadas para el desarrollo bacteriano. Lo anterior induce la aclimatación de los microorganismos y la transformación de los compuestos tóxicos a compuestos de bajo peso molecular que son fácilmente biodegradables. Por ello, en esta investigación se evaluó el desempeño de un proceso biológico y un proceso fisicoquímico para el tratamiento del colorante azul negro directo utilizando como medio adsorbente un nanomaterial comercial constituido por óxido de magnesio y dióxido de titanio al 50/50, para la decoloración y reducción de toxicidad de un agua residual.

## **1.1 Industria textil**

La industria textil es uno de los principales generadores de contaminantes del agua y de desechos peligrosos, ésta representa un importante sector económico a nivel mundial, debido a que está formado por cuatro grandes subsectores como: producción de fibras, hilado, tejido y terminado de telas (University of Texas, Austin, 1993).

El proceso de elaboración de los procesos textiles es complejo y contribuye en gran manera a la contaminación de las aguas ya que involucra una serie de etapas durante las cuales el agua empleada adquiere diversos contaminantes, residuos de fibra y una diversidad de sustancias químicas generando un agua residual difícilmente de tratar. Los procesos húmedos como limpieza de materias primas y productos, llenado, carbonizado, desmenuzado, blanqueado, mercerizado y teñido son los que mayor potencial tienen para producir los efluentes con compuestos químicos resistentes a la degradación biológica. La Tabla 1.1, muestra las principales sustancias contaminantes que contienen las aguas residuales textiles.

**Tabla 1.1.** Principales contaminantes y problemas de tratamiento de los efluentes textiles (Delée *et al.*, 1998)

Contaminantes	Principales sustancias químicas	Proceso principal	Principal relevancia e impacto sobre el tratamiento biológico
Materia orgánica	Almidones, enzimas, grasas, lubricantes, ceras, detergentes, ácido acético	Desmenuzado Restregado Lavado Teñido	Alta demanda en los sistemas de aireación Problemas en lodos activados por desfloculación de los mismos
Color	Colorantes, impurezas del restregado de la lana	Teñido Restregado	Biodegradación difícil
Nutrientes (nitrógeno y fósforo)	Sales de amonio, urea, soluciones amortiguadoras de fosfatos y agentes secuestrantes	Teñido	Ninguna remoción en proceso anaerobio Incremento en la complejidad y sensibilidad de procesos aerobios
Valores de pH y efectos de sales	NaOH, ácidos minerales y orgánicos, NaCl, silicatos, sulfatos, carbonatos	Desmenuzado Restregado Blanqueado Mercerizado Teñido Neutralizado	Inhibición y fallas en biorreactores
Azufre	Sulfatos, sulfuros y sales de hidrosulfitos, ácido sulfúrico	Teñido	Reducción de sulfatos en reactores anaerobios Problemas de olor y corrosión
Tóxicos	Metales pesados, agentes reductores (sulfuros), agentes oxidantes (cloro, peróxido, dicromato, persulfato) biocidas, sales de amonio	Desmenuzado Blanqueado Teñido Terminado	Inhibición de grupos bacterianos sensibles en biorreactores
Compuestos orgánicos recalcitrantes	Detergentes, resinas, pastas sintéticas, compuestos orgánicos clorados, solventes orgánicos transportadores, colorantes	Desmenuzado Restregado Blanqueado Teñido Lavado Terminado	Insuficiente remoción en biorreactores. Posible acumulación en biomasa, agregados o películas Inhibición

## 1.2 La industria química de colorantes y pigmentos en México

Los colorantes son compuestos químicos xenobióticos, los cuales no se encuentran en forma natural en la biosfera, sino que han sido sintetizados por el hombre, por lo cual el constante crecimiento de la industria de colorantes en México ha creado la necesidad, cada vez mayor, de producir también las materias primas de que se parte para la obtención de productos empleados en dicha industria.



La producción anual de los colorantes en el ámbito mundial se estima cercana a 700,000 toneladas, un poco más de la mitad está destinada a la producción de colorantes textiles y alrededor del 15% a industrias de papel y piel. El 25% corresponde a la producción de pigmentos orgánicos. La producción total del sector durante 1997 en México fue de 129,916 toneladas, correspondiendo 9,490 toneladas a los colorantes, 18,133 toneladas a los pigmentos y 102,093 toneladas al bióxido de titanio.

En la Tabla 1.2 se muestran las principales empresas que utilizan los pigmentos y colorantes fabricados en el país. El total del consumo fue de 76,286 toneladas durante 1997, de las cuales 20,406 toneladas correspondieron a colorantes, 18,552 toneladas a pigmentos y 37,328 a bióxido de titanio (Moeller y Garzón, 2002).

**Tabla 1.2.** Distribución de pigmentos y colorantes fabricados en el país (ANIQ, 1988)

Empresa	Colorantes ácidos	Colorantes básicos	Colorantes directos	Colorantes dispersos	Bióxido de titanio	Pigmentos orgánicos	Pigmentos inorgánicos
Basf Mexicana, S.A. de C.V.				*		*	*
Bayer de México, S.A. de C.V.	*	*	*	*		*	*
Ciba Especialidades Químicas México, S.A. de C.V.	*	*	*	*		*	
Clariant de México, S.A. de C.V.	*	*	*	*		*	*
Du Pont, S.A. de C.V.					*		
Ferro Mexicana, S.A. de C.V.							*
De Mateo y Cla. S.A. de C.V.							*
Pyosa, S.A. de C.V.			*	*		*	*
Warner Jenkinson, S.A. de C.V.						*	*

Aproximadamente entre el 10 y 15% del total de la producción de colorantes se pierde en los efluentes de industrias de síntesis y procesamiento (Tan *et al.*, 1999). Los colorantes de tipo azo son los más utilizados. Aproximadamente corresponden al 70% de los colorantes utilizados. La persistencia del color en las aguas residuales representa uno de los mayores problemas ambientales ya que la concentración del colorante en cuerpos receptores puede ser menor a la de cualquier otro compuesto tóxico permitido por la legislación, sin embargo es capaz de colorear el suelo y la vegetación circundante a los cuerpos receptores. En un estudio realizado por la

Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA por sus siglas en inglés), se midió la concentración de colorantes en 25 industrias textiles y se encontró que la concentración típica de colorantes se encuentra entre niveles de 5 y 50 mg/L de las cuales, el color es generalmente visible a concentraciones aún por debajo de 1 mg/L (Clarke y Anliker, 1980).

Aún cuando la normativa mexicana no regula en la descarga el color que éstos producen, por protección a los cuerpos de agua y ecosistemas, es importante su eliminación debido a la toxicidad y a los efectos estéticos que causa el color.

En México, las industrias emplean del orden de 6 km<sup>3</sup>/año de agua para sus diferentes actividades productivas y descargan aproximadamente 5.36 km<sup>3</sup>/año de aguas residuales, que se traducen en más de 6 millones de toneladas al año de materiales contaminantes, expresados como demanda bioquímica de oxígeno (DBO<sub>5</sub>). Los aportes de contaminantes están concentrados en un número limitado de actividades entre las que destacan la industria química, la industria petrolera, la industria alimentaria y la industria textil (CNA, 2001).

En materia de tratamiento de aguas residuales, (CONAGUA, 2008), se tiene un inventario de 1,710 plantas de tratamiento de aguas residuales municipales en operación en el país, que trataron 79.3 m<sup>3</sup>/s, es decir el 38.3% de los 207 m<sup>3</sup>/s, recolectados en los sistemas de alcantarillado y 2021 plantas de tratamiento de aguas residuales de diversos giros industriales en operación, que trataron 29.9 m<sup>3</sup>/s de aguas residuales en el año del 2007.

### **1.3 Colorantes en la industria textil: Tipo azo**

Los colorantes usados en la industria textil son de diversos tipos y pueden ser clasificados dependiendo de varios factores, tales como su composición química, clase de aplicación o uso final. Cada tipo de colorante presenta características físicas, químicas y biológicas diferentes, que les atribuyen propiedades recalcitrantes y efectos tóxicos para el ambiente (Willmont *et al.*, 1998). Su presencia en el agua residual textil en bajas concentraciones es muy visible e indeseable (Nigam *et al.*, 2000).

La concentración de colorantes en el agua residual de la industria textil se debe a que durante el proceso de telas e hilos, particularmente durante el teñido, el colorante no es fijado completamente quedando un residual. En la Tabla 1.3, se muestra el grado de fijación estimado para diferentes combinaciones de fibra-colorante y pérdida al efluente textil.

**Tabla 1.3.** Grado de fijación estimado para diferentes combinaciones de fibra-colorante (O'Neill *et al.*, 1999)

Colorante aplicado	Fibra	Grado de fijación (%)	% de colorante residual en efluente textil
Ácido	Poliamida	85-95	5-20
Básico	Acrílico	95-100	0-5
Directo	Celulosa	70-95	5-30
Disperso	Poliéster	90-100	0-10
Complejo-metálico (mordente)	Lana	90-98	2-10
Reactivo	Celulosa	50-90	10-50
De azufre	Celulosa	60-90	10-40
De tinta	Celulosa	80-95	5-20

La industria de colorantes está muy relacionada con la industria textil, de manera que en un incremento en la producción de fibras se requeriría una mayor producción de colorantes, aunque no en la misma proporción.

Existen alrededor de 100,000 colorantes y anualmente se producen 700,000 toneladas de los cuales al menos el 15% del total de la producción se pierde en los efluentes de industrias de síntesis y procesamientos lo que equivale a una liberación al ambiente de 28.7 toneladas diarias (Anliker y Moser, 1987). La capacidad de generación de un agua residual está en el orden de 1 a 700 L/kg (World Bank Group, 1998).

Los colorantes azo forman parte de una familia de sustancias químicas orgánicas caracterizadas por la presencia de un grupo que contiene nitrógeno unido a anillos aromáticos. Los colorantes azoicos constituyen el grupo más extenso de todos los colorantes orgánicos disponibles en el mercado. La estructura química de este tipo de colorantes, se caracteriza por la presencia del grupo azo  $-N=N-$  constituido por dos átomos de nitrógeno unidos mediante un enlace doble. Los grupos azo son generalmente adheridos a anillos de benceno o naftaleno. El color de estos compuestos se debe a enlaces que están asociados a grupos cromóforos (Bishop, 1996; Ollgaard, 1998)

Este grupo se subdivide con relación al número de grupos azo presentes en la molécula del colorante (World Bank Group, 1998):

Mono-azoico con un grupo azo

Di-azoico con dos grupos azo

Tri-azoico con tres grupos azo

Poli-azoico con cuatro o más grupos azo

Los colorantes azo son el grupo más importante del conjunto de los colorantes orgánicos, ya que su proceso de producción o síntesis es relativamente sencillo, poseen una alta capacidad para enlazarse a fibras tanto sintéticas como naturales y abarcan todo el espectro de luz visible (Bishop, 1996).

Los colorantes azo son compuestos muy persistentes en las aguas residuales, representando un problema grave de contaminación, por no disminuir aún después de un tratamiento convencional (Meyer, 1981), y son un peligro para la vida acuática y para el ser humano por su toxicidad. Los colorantes azo se encuentran en las descargas de la industria textil, del curtido y en la industria de su propia producción (Stolz, 2001).

### **1.3.1 Obtención de colorantes azo**

La fabricación de los colorantes azo se obtiene por la transformación de una aril-amina primaria en un derivado azoico (diazotar), obteniéndose la sal de diazonio. Para llevar a cabo este proceso se emplea ácido nitroso, que se obtiene por disolución de nitrito de sodio en agua y posterior adición de ácido clorhídrico. Ésta se hace reaccionar con una amina aromática o un compuesto alcohólico, con objeto de formar el colorante. Esta reacción denominada de “acoplamiento” o “copulación”, se realiza en medio ácido en el caso de las aminas y en medio básico en el caso de alcoholes.

### **1.3.2 Clasificación de los colorantes azo**

Los colorantes azo pueden subdividirse en dos grupos: los iónicos y no iónicos. En general, los colorantes azo iónicos son casi completamente o parcialmente disociados en solución acuosa. Los colorantes azo no iónicos, por otra parte, son únicos por su baja solubilidad (<100 mg/L).

Asimismo, según su estructura molecular y propiedades específicas pueden ser considerados como colorantes azo: ácidos, básicos, reactivos, directos, mordentes y dispersos (Vandevivieri *et al.*, 1998). La aplicación de este tipo de colorantes es muy variada y depende del proceso de teñido o estampado, pero en la mayoría de los casos se requiere aplicar calor y un mordente.

### 1.- Ácidos

Son los colorantes capaces de tener interacciones de carga con el sustrato (fibra de lana, seda entre otras). Por tanto, por sí mismo el colorante no es propiamente un ácido (colorante-SO<sub>3</sub>H), sino más bien una sal sulfonada (colorante-SO<sub>3</sub>Na) de un ácido sulfónico. La presencia de uno o varios grupos sulfonados en su estructura hacen que estos colorantes sean solubles en agua. Los colorantes ácidos son compuestos orgánicos aniónicos que requieren para fijarse a la fibra que ésta esté disponible con sitios catiónicos. La ionización del colorante se logra al aplicar un ácido mineral u orgánico a un pH de 2-6 unidades, con lo que se logra producir un colorante cargado negativamente. En la Figura 1.1 se puede observar la estructura química del colorante negro ácido 1.

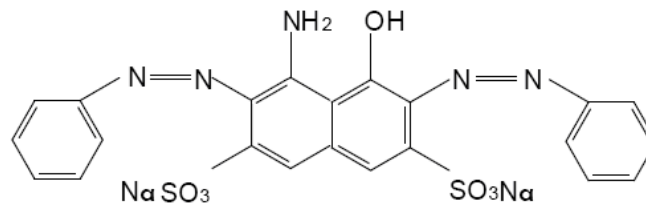
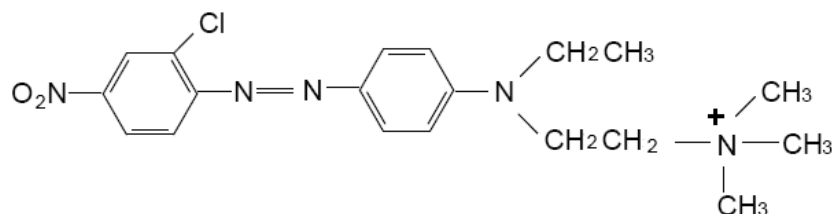


Figura 1.1. Estructura del colorante negro ácido

### 2.- Básicos

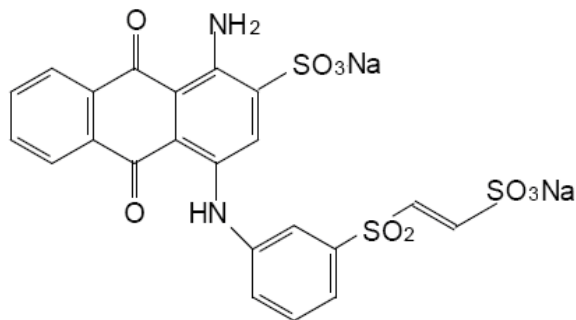
Son los colorantes catiónicos que llevan una carga positiva en la porción cromófora de la molécula, aunque también la carga puede estar deslocalizada o distribuida a través de la porción catiónica del colorante. El catión es formado por protonación bajo condiciones ácidas. En condiciones neutras o alcalinas estos colorantes se comportan más como colorantes dispersos. Son muy usados en el teñido de fibras de poliéster y Nylon modificado debido a que producen alta intensidad de color y mayor brillantez en la fibra que otros colorantes. Son aplicados en soluciones acuosas conteniendo suficiente ácido acético para mantener el pH de 4 a 6 unidades. Estos colorantes tienen gran capacidad de teñido de manera que sólo 1 mg/L de colorante produce una fuerte coloración del agua. Tiene la capacidad de ser adsorbido en muchos minerales y en la materia orgánica del agua. En la Figura 1.2 se puede observar la estructura química del colorante rojo básico 18.



**Figura 1.2.** Estructura del colorante rojo básico 18

### 3.- Reactivos

Son colorantes aniónicos con varios grupos sulfónicos, que los hacen ser muy solubles en agua. Consisten básicamente de tres componentes: un colorante o grupo cromóforo, un grupo de unión y un grupo reactivo. Durante el teñido, el colorante se hidroliza, lo que causa baja fijación de la fibra, además de incrementar su solubilidad. Se caracterizan por tener en su estructura uno o más grupos reactivos complejos que pueden ser sensibles a la hidrólisis o más reactivos al substrato. El uso principal de estos colorantes es para el teñido de textiles incluyendo algodón, lana y fibras sintéticas de poliamida (“Nylon”). En este proceso, los grupos electrofílicos (deficientes en electrones) que contiene el colorante reactivo son capaces de reaccionar con un grupo nucleofílico (un grupo reactivo de la fibra, rico en electrones) para formar un enlace covalente, ya sea por adición o desplazamiento. Los nucleófilos dentro de la fibra que típicamente reaccionan con los colorantes reactivos son grupos hidroxilos en la celulosa, grupos amino, hidroxilo en la lana y grupos amino en la poliamida. En la Figura 1.3 se puede observar la estructura química del colorante azul reactivo 19.



**Figura 1.3.** Estructura del colorante azul reactivo 19

#### 4.- Directos

Son colorantes aniónicos que se aplican en soluciones acuosas en presencia de un electrolito (una sal) para hacer el teñido de la fibra. Su estructura es muy compleja conteniendo usualmente más de dos ligaduras azo o grupos de la clase 1,2 difenileno. Los hay también pero en menor número los del tipo ftalocianinas y diazo metalizados. La masa molecular es en promedio mucho más alta que los colorantes azo ácidos, los cuales son bastantes más solubles que los colorantes directos. Su principal uso es para el teñido de fibras de celulosa como algodón y viscosa entre otras. Estos colorantes son muy estables a la luz y se absorben fácilmente en las impurezas del agua. En la Figura 1.4 se puede observar la estructura química del colorante azul negro directo.

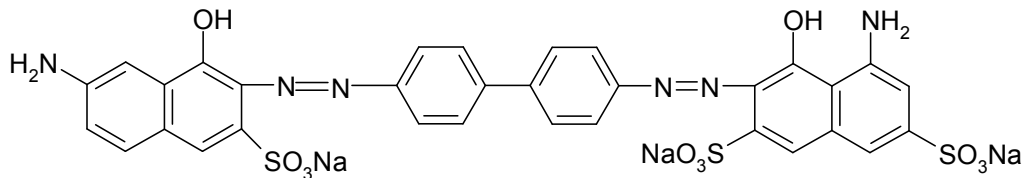


Figura 1.4. Estructura del colorante azul negro directo

#### 5.- Mordentes

Se caracterizan porque no se fijan por sí mismos, es decir, necesitan de un metal (generalmente cromo) para formar lacas. El proceso se llama mordentado y consiste en tratar en medio ácido (pH de 2 a 6) el colorante junto con sales metálicas, tales como cromato de sodio, dicromato de sodio y fluoruro crómico, para formar el complejo metálico en el sitio de teñido.

La mayoría de estos colorantes tienen estructuras con una sola ligadura azo, son estables, no se desmetalizan fácilmente y no son afectados al tratarlos con soluciones alcalinas o con ácidos débiles. En la Figura 1.5 se puede observar la estructura química del colorante negro mordiente 11.

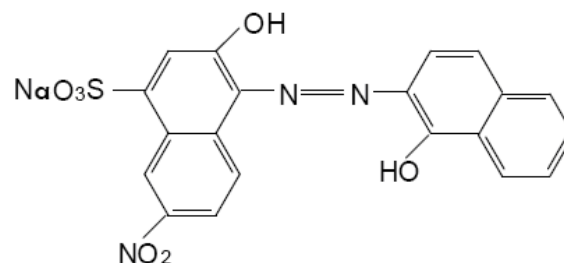


Figura 1.5. Estructura del colorante negro mordiente 11

## **6.- Dispersos**

Los colorantes dispersos son sustancias que tienen muy baja solubilidad en agua, por lo que comercialmente se presentan junto con un agente dispersante, que sirve para estabilizar las finas dispersiones y evitar los aglomerados del colorante en el medio acuoso. Los principales dispersantes incluyen sulfatos de alquilo de cadena larga, sulfonatos de alcarilo, condensados grasos de óxido de etileno-amino, condensados grasos de óxido de etileno-alcohol, condensados naftalénicos de ácido sulfúrico-formaldehído y ácidos ligno sulfónicos. En el mercado son vendidos en forma líquida, como una pasta acuosa o en polvo, y su tamaño de partícula comúnmente varía de 1 a 2 micrómetros. Los colorantes dispersos de forma líquida contienen aditivos y estabilizadores para prevenir su sedimentación, congelación o secado y para el control de espuma. La aplicación de este tipo de colorantes es muy variada dependiendo del tipo de proceso de teñido o estampado, pero en la mayoría se requiere aplicar calor.

### **1.4 Procesos de degradación de colorantes azo**

El tratamiento de aguas residuales de la industria de colorantes y textil es un problema ambiental al que se le ha dado mucha atención ya que muchos colorantes textiles son tóxicos y no son biodegradables y, en consecuencia, son descargados a canales y ríos permaneciendo en el ambiente. Muchos de los colorantes que existen en el mercado son xenobióticos, por lo que con frecuencia se necesita más que un proceso biológico de tratamiento para su remoción total y los subproductos generados en la remoción de colorantes, conocidos como metabolitos (aminas aromáticas, algunas potencialmente carcinogénicas), presentan problemas de toxicidad, por lo que se hace indispensable la mineralización del colorante (Vandevivere *et al.*, 1998).

Para evaluar los efectos nocivos que pueden causar los colorantes si son descargados en un cuerpo receptor hay que considerar, entre otros, los siguientes factores: Las concentraciones de los colorantes descargados en los efluentes industriales y el tipo de molécula descargada, la toxicidad a macro y microorganismos en el cuerpo de agua y su posible acumulación en las cadena alimenticias y en el ambiente (Leist, 1982).



En general, existen métodos físicos-químicos y biológicos para el tratamiento de colorantes azo; sin embargo, debido a la alta estabilidad de estos colorantes, su degradación no es fácil.

Los procesos fisicoquímicos son la floculación, membranas de filtración, coagulación electrocinética, destrucción electroquímica, intercambio iónico, oxidación química y diferentes técnicas de **adsorción**. Una revisión de las diversas tecnologías y técnicas de tratamiento y su eficiencia en la degradación de compuestos xenobióticos ha sido dada por Matsumoto *et al.*, (1995). Sin embargo, Banat *et al.*, (1996) y Pulgarin *et al.*, (1999), concluyen que se necesitan más de un proceso de tratamiento para la decoloración de un agua con colorantes recalcitrantes.

Pulgarin *et al.* (1999) indican que lo más viable es la combinación de un proceso físico-químico con un proceso biológico oxidativo.

A pesar de que estos procesos físicos-químicos producen efluentes de buena calidad, en la mayoría de las ocasiones generan un alto costo mientras que el tratamiento biológico resulta más económico (Cruz *et al.*, 1996; Kuppusamy, 1996; Quezada *et al.*, 1999).

En cuanto a la biodegradación de los colorantes del tipo azo, en años recientes se ha intensificado el estudio y las investigaciones sobre procesos biológicos y se ha llegado a demostrar que existen algunos microorganismos que son capaces de atacar el enlace azo de estas moléculas logrando la descomposición del grupo cromóforo y reduciendo o eliminando el color y, bajo ciertas condiciones, también se ha demostrado en algunas ocasiones su total mineralización.

#### **1.4.1 Tratamientos biológicos**

Los tratamientos biológicos empleados en aguas residuales industriales están basados en las capacidades de las poblaciones microbianas de utilizar los contaminantes como nutrientes. El objetivo general de este tipo de tratamientos es el de permitir el desarrollo de una comunidad microbiana, la cual pueda convertir una variedad de compuestos bajo condiciones aerobias, anaerobias o anóxicas en material celular, agua, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, etc. (Metcalf y Eddy, 2003).

Los colorantes azo son generalmente persistentes bajo condiciones aerobias y, en condiciones anaerobias, este tipo de colorantes sufren una reducción por acción de bacterias anaerobias produciendo aminas aromáticas, las cuales son recalcitrantes en los sistemas de tratamientos anaerobios y requieren condiciones aerobias para su degradación mediante un consorcio de bacterias cuyo aceptor final de electrones es el oxígeno molecular presente debido a las condiciones aerobias del sistema. En este tipo de tratamiento de compuestos tóxicos, muchas veces se hace necesaria la presencia de un co-sustrato. La reducción anaerobia del grupo azo no es específica, por lo que para el tratamiento de este tipo de moléculas se requiere entonces una etapa anaerobia y luego una aerobia para lograr en primera instancia el rompimiento del grupo azo, cromóforo y luego, en una segunda etapa, la mineralización de las aminas producidas en la primera etapa. El nivel de degradabilidad de un colorante va a estar determinado por la estructura del mismo (Bishop, 1996; Kulla, 1981; Pagga y Brown, 1986; Quezada *et al.*, 1999; Van der Zee *et al.*, 1999).

#### **1.4.1.1 Biodegradación aerobia**

El proceso aerobio está caracterizado por la presencia de oxígeno, en donde la materia orgánica es oxidada e hidrolizada y convertida a materia biodegradable. Los microorganismos presentes realizan sus actividades metabólicas en presencia de oxígeno. Esta materia es convertida a dióxido de carbono agua y biomasa por la acción de las bacterias heterótrofas (Metcalf y Eddy, 2003).

La degradación microbiana de los colorantes azo es difícil y su remoción en lodos activados es debida a adsorción y floculación (Meyer, 1981). El metabolismo reductivo aerobio de colorantes azo, requiere de enzimas específicas, *azo reductasas aerobias*, que catalizan las reacciones en presencia de oxígeno (Zimmermann *et al.*, 1984).

Pocos estudios han reportado que los colorantes azo pueden ser utilizados por las bacterias aerobias como fuente de carbono y energía. Varios de estos microorganismos solamente pueden reducir aerobiamente a los colorantes en presencia de una fuente de carbono (Zissi y Liberatos, 1996). Se ha reportado que en el tratamiento de los colorantes anaranjado ácido 7 (AA7), anaranjado ácido 8 (AA8), rojo ácido 18 (RA18) entre otros, se han degradado pero difícilmente se ha podido llegar a su mineralización teniendo largos tiempos de reacción (Ghoropade y Spencer, 1993; Jian y Bishop, 1994)

### 1.4.1.2 Biodegradación anaerobia

El tratamiento anaerobio es un proceso biológico ampliamente utilizado en el tratamiento de aguas residuales, donde microorganismos convierten los compuestos orgánicos a metano, dióxido de carbono y un poco de materia celular, principalmente. Este tratamiento se lleva a cabo a través de una serie de etapas y en ausencia de oxígeno (Metcalf y Eddy, 2003). Las etapas que intervienen en el proceso son:

**Hidrólisis:** La hidrólisis es la ruptura de moléculas grandes, solubles e insolubles, en moléculas de menor tamaño que pueden ser transportadas dentro de las células y ser metabolizadas.

**Formación de ácidos (acidogénesis) y acetato (acetogénesis):** Los productos finales de la hidrólisis son transformados en ácidos orgánicos de cadena corta. Otros compuestos de bajo peso molecular, hidrógeno y dióxido de carbono. Estas bacterias son altamente resistentes a variaciones en las condiciones ambientales. Por ejemplo, aunque el pH óptimo para el desarrollo de su actividad metabólica es 5-6, los procesos anaerobios generalmente son conducidos a pH de 7 y aún en estas condiciones su actividad metabólica no decae.

**Metanogénesis:** La formación de metano, siendo éste el último producto de la digestión o degradación anaerobia, ocurre por dos grandes rutas: La primera de ellas, es la formación de metano y dióxido de carbono a partir del principal producto de la biodegradación, el ácido acético (Ecuación 1). Las bacterias que producen el ácido acético se denominan bacterias metanogénicas acetoclastas. La reacción planteada de forma general, es la siguiente:



Algunas bacterias metanogénicas son también capaces de usar el hidrógeno para reducir el dióxido de carbono a metano (metanogénicas hidrogenoclastas) según la reacción, (Ecuación 2):



La metanogénesis es la etapa crítica en el proceso de degradación, por las características de las bacterias que la llevan a cabo y por ser la más lenta de todo el proceso.

El tratamiento aerobio de las aguas residuales textiles no remueve substancialmente el color causado por los colorantes azo. Sin embargo, bajo condiciones anaerobias muchos tipos de bacterias pueden reducir esta clase de colorantes, eliminando la ligadura azo y formando aminas aromáticas (Weber y Wolfe, 1987; Banat *et al.*, 1996).

Estudios de biodegradabilidad con varios colorantes mostraron que el proceso anaerobio puede eliminar color de los efluentes textiles, mejorando la degradabilidad biológica del subsecuente tratamiento aerobio para la mineralización de los intermediarios (Brown y Hamburger, 1987; Seshadri y Bishop, 1994).

Razo (1997) reporta que en condiciones anaerobias el colorante anaranjado mordente 1 fue decolorado, debido a la ruptura del enlace azo hasta 1-4 fenildiamina (1,4 PDA) y ácido aminosalicílico (5 ASA), logrando únicamente la mineralización del 5 ASA en presencia de un co-sustrato (glucosa).

Bajo condiciones anaerobias muchas bacterias han demostrado reducir colorantes azo a las aminas correspondientes pero los productos de esta reducción son generalmente recalcitrantes bajo condiciones anaerobias. La degradación de estos intermediarios es lograda bajo condiciones aerobias, por lo que los sistemas de tratamiento secuenciados anaerobio/aerobio para la degradación total del colorante azo parece ser una alternativa para la mineralización de estos compuestos (Seshadri y Bishop, 1994).

Recientemente se ha dado importancia al grupo de los hongos Basidiomicetos, ya que se determinaron ciertas enzimas del tipo oxidasas producidas por estos organismos que son capaces de oxidar moléculas recalcitrantes, entre ellas las moléculas de colorantes. Bumpus y Brock (1998) determinaron que la lignino-peroxidasa lleva a cabo la N-des-metilación del cristal violeta. Éste, junto con otros colorantes del tipo del trifenilmetano, como la bencen-amina, rojo cresol, azul de bromofenol, violeta de etilo, verde de malaquita y verde brillante, son biodegradados en cultivos de *P. chrysosporium* bajo condiciones de limitación de nitrógeno.

Colorantes del tipo azo: naranja II, tropaeolin O, rojo congo y un colorante heterocíclico azure B, también fueron decolorados por cultivos de *P. chrysosporium*. (Pasti-Grigsby *et al.*, 1992), compararon la capacidad de decoloración en cultivos de diferentes especies de actinomicetos (*Streptomyces spp.*) y cultivos en condiciones de limitación de nitrógeno de *P. chrysosporium* con 22 colorantes tipo azo. Demostraron que los estreptomicetos tenían la capacidad de decolorar aquellos colorantes que también eran oxidados por la Mn (II) peroxidasa producida por *P. chrysosporium*.

Hasta la fecha, la mayoría de las investigaciones de biodegradación o degradación enzimática de colorantes, se ha centrado en el estudio de colorantes tipo azo y sus variedades. En ocasiones, se ha concluido que es más factible el sintetizar colorantes con estructuras químicas que se adapten a las características de los sistemas biológicos o a las propiedades de las enzimas ya conocidas, que el explorar y localizar un sistema capaz de llevar a cabo la degradación de la mayor variedad de colorantes sintéticos ya existentes (Moeller y Garzón, 2003).

#### **1.4.2 Tratamientos acoplados**

Cuando se conocen las bondades, capacidades y limitaciones de diferentes tipos de tratamientos, físicos, químicos y biológicos, es conveniente utilizar las ventajas encontradas en cada uno de ellos y combinarlas en tratamientos combinados que se denominarán acoplados. Los tratamientos acoplados, ya sea combinando procesos fisicoquímicos y biológicos o sólo biológicos (anaerobio-aerobios) son una buena alternativa para el tratamiento de estos efluentes como señalan: Cruz *et al.* (1996), Moeller y Garzón (2003), Melgoza-Alemán (2003) y López Ayala (2004).

En un sistema acoplado anaerobio/aerobio es posible combinar ambos procesos donde se lleve a cabo la adaptación de bacterias facultativas (Supaka *et al.*, 2004). Estos microorganismos realizan sus funciones metabólicas tanto en condiciones anaerobias como aerobias, permitiendo así la degradación de compuestos difíciles de degradar por sólo un proceso. Además se ha demostrado que un proceso acoplado anaerobio/aerobio es capaz de la remoción y transformación de compuestos tóxicos y recalcitrantes (Buitrón *et al.*, 2003).

### 1.4.3 Reactores discontinuos secuenciados (SBR) en el tratamiento de aguas residuales industriales, ventajas y desventajas

Los procesos discontinuos secuenciales o SBR (siglas en inglés, Sequencing Batch Reactors) son una alternativa innovadora para la eliminación de compuestos xenobióticos a altas concentraciones (Buitrón y Ortiz, 1997), para tratar efluentes inhibitorios muy variables y compuestos específicos presentes en efluentes industriales (Asher *et al.*, 1992). Este tipo de sistemas de tratamiento de aguas residuales opera en una secuencia de llenado y vaciado, puede trabajar con biomasa suspendida o fija. La forma de operación de un reactor discontinuo secuenciado es equivalente a la operación de los sistemas convencionales de lodos activados. La diferencia entre este tipo de sistemas y uno convencional, es que en un convencional se desarrollan dos procesos simultáneos en dos tanques diferentes y está orientado en el espacio, mientras que en un reactor discontinuo secuencial los procesos ocurren en un mismo tanque y estos están orientados en el tiempo y el espacio (Buitrón *et al.*, 2006). El flujo de entrada, energía y volumen del tanque varían de acuerdo con una estrategia de operación periódica previamente determinada (Irvine y Ketchum, 1989).

El reactor discontinuo secuencial impone condiciones oscilantes de manera que se busca que los microorganismos desarrollen mecanismos que les ayuden a soportar condiciones ambientales estresantes y hostiles. Las etapas de llenado y reacción proveen un intervalo amplio de condiciones ambientales a las que según la naturaleza periódica del proceso la población microbiana es repetidamente expuesta (Woolard, 1996).

Un ciclo típico de un reactor discontinuo secuencial consta de 5 fases: Llenado, reacción, sedimentación, vaciado y tiempo muerto como se muestra en la Figura 1.6. La duración de esas fases es determinada por estudios en laboratorio a nivel piloto (Buitrón y Ortiz, 1997). A continuación se describe cada una de las fases:

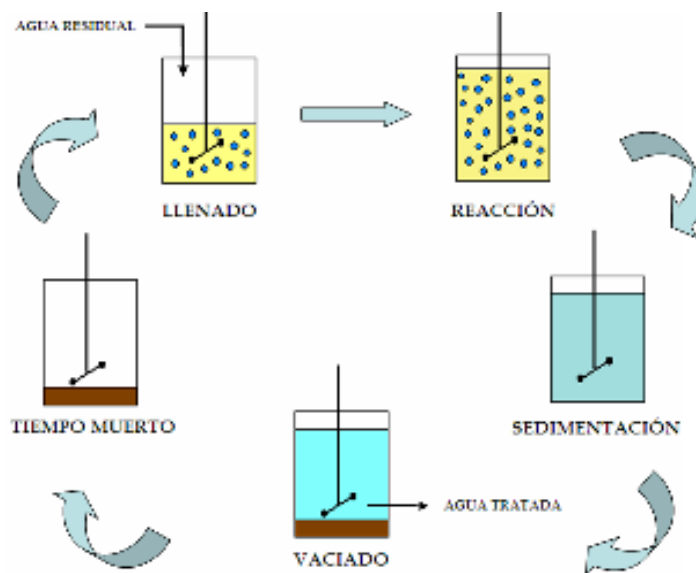
**LLENADO:** Inicialmente el reactor tiene una alta concentración de biomasa, el influente (sustrato) es alimentado de tal forma que exista una buena distribución entre microorganismos y el sustrato que está entrando. Una alta relación alimento microorganismo propicia que los organismos crezcan en flóculos en vez de filamentos. Esto da al lodo buenas características de sedimentación.

**REACCIÓN:** En esta etapa se producen todas las reacciones metabólicas por las cuales la biomasa consume la materia orgánica.

**SEDIMENTACIÓN:** Una vez que el sustrato ha sido degradado, el sistema de aireación se detiene para que los lodos sedimenten y el sobrenadante clarificado se descargue como efluente tratado. El periodo varía dependiendo de las características específicas del reactor y de la sedimentabilidad de los flocúlos.

**VACIADO:** Después de que la etapa de sedimentación ha finalizado se descarga el agua residual ya tratada.

**TIEMPO MUERTO:** Éste es el tiempo que se da si el reactor forma parte de una serie de reactores ya que se proporciona el tiempo necesario para que un reactor complete el ciclo de llenado antes de cambiar a otra unidad.



**Figura 1.6.** Ciclo típico de un reactor discontinuo secuencial (SBR, siglas en inglés)

Los reactores discontinuos secuenciados están diseñados para operar bajo condiciones no estacionarias. La mayor diferencia de un reactor de flujo continuo y un reactor discontinuo secuencial, es que en este último, se realizan mejor las etapas de aireación y sedimentación, por lo que con él se puede tratar un intervalo amplio de volumen de influentes, mientras que el reactor continuo está diseñado para operar a flujo constante. En el reactor continuo el tiempo de residencia hidráulica es fijo, mientras que en un reactor discontinuo secuencial puede variarse (U.S. EPA, 1999).

## Ventajas

Son varias las ventajas que presentan los reactores discontinuos secuenciales con respecto a los procesos continuos (Irvine y Ketchum, 1989; Asher *et al.*, 1992):

- a) Establecimiento de consorcios de microorganismos estables y con altos rendimientos.
- b) Flexibilidad en la conducción de su operación: Con estos procesos la degradación de los contaminantes, se realiza en función del tiempo. En caso de haber choque de concentración (aporte puntual de un compuesto tóxico) se puede prolongar la duración del tratamiento.
- c) Se disminuyen los costos de inversión, ya que el mismo tanque sirve de reactor y de sedimentador.
- d) Una característica única de estos sistemas es el no necesitar la recirculación de lodos.

## Desventajas

- a) Se requiere un nivel más alto de mantenimiento (comparado con los sistemas convencionales) asociado al tipo de controles, interruptores automáticos y válvulas automáticas.
- b) Puede ocasionar la descarga potencial de lodos flotantes o sedimentados durante la fase de descarga o decantación del reactor en algunas configuraciones de reactores discontinuos secuenciales.
- c) Taponamiento de los dispositivos de aireación.

### 1.4.4 Procesos químicos: Adsorción, mecanismos, isotermas

Los procesos fisicoquímicos comúnmente empleados a nivel industrial en el tratamiento de efluentes de la industria textil son: Coagulación y sedimentación, ósmosis inversa y ultrafiltración, tratamiento por electrólisis, tratamiento con ozono y tratamiento por **adsorción** (Metcalf y Eddy, 2003)

La adsorción física es la adhesión de moléculas o coloides a las superficies de un sólido (un adsorbente) sin que se lleve a cabo una reacción química. Este proceso define la propiedad de ciertos materiales de fijar en su superficie moléculas orgánicas de la fase líquida o gaseosa en la que se encuentran inmersas.



El proceso de adsorción consiste principalmente de dos procesos microscópicos elementales: la adsorción y la desorción. La transición de una molécula de la fase del líquido madre a la superficie del adsorbente es el fenómeno de adsorción y la transición de las moléculas en dirección contraria es el proceso de desorción.

El proceso de adsorción puede presentarse en forma irreversible o reversible. Esta situación depende del tipo de enlace y la energía de formación involucrada entre los llamados adsorbato y adsorbente

Existen tres tipos principales de adsorción definidos por la afinidad del soluto por el sólido adsorbente:

**Adsorción por intercambio:** Resulta de una atracción electrostática entre los iones del adsorbato y sitios cargados en la superficie del adsorbente.

**Adsorción física:** En este tipo de adsorción surge de las fuerzas de atracción de van der Waals, la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino más bien está libre de trasladarse dentro de la interfase. A veces, es también llamada adsorción ideal.

**Adsorción química:** Resulta de la formación de una monocapa del adsorbato en la superficie del sólido, a través de las fuerzas de valencia residual de las moléculas superficiales. Las altas energías de adsorción se deben a que el adsorbato forma unos enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente.

El mecanismo por el cual se lleva a cabo el proceso de adsorción se realiza en cuatro etapas importantes, tres de transferencia y uno de fijación (Walter *et al.*, 1987):

1. Transferencia del adsorbato de la fase líquida externa hacia a fase líquida situada en la proximidad de la superficie de adsorbente;
2. Transferencia del adsorbato a través de la película líquida hacia la superficie del adsorbente;
3. Difusión del adsorbato al interior de los poros del adsorbente bajo el efecto de un gradiente de concentración;
4. Adsorción.

En un equilibrio térmico, el sistema de adsorbente, adsorbato y solvente alcanzan un nivel mínimo de energía libre. Una isoterma de adsorción especifica la concentración de adsorbato con respecto del adsorbente como una función de la concentración de la solución y del adsorbato en solución. Una isoterma hace referencia a una temperatura donde existe un estado de equilibrio del adsorbato, el adsorbente, el soluto y el solvente (Teh Fu Yen, 1999).

Las isotermas dan la dependencia entre la cantidad adsorbida y la concentración de adsorbente en la presión de equilibrio a temperatura constante: es decir, expresan la cantidad de sustancia adsorbida por unidad de peso del adsorbente, como una función de la concentración en el equilibrio de la sustancia que permanece en el estado líquido (Urquiza, 2000).

La condición de la superficie del adsorbente, determina el tipo de isoterma de adsorción que se obtiene. Las relaciones isotérmicas de adsorción más comunes son las de Freundlich y de las de Langmuir. Para aplicaciones prácticas, la isoterma de Freundlich proporciona una correlación satisfactoria; además, se utiliza ampliamente para describir el fenómeno de la adsorción en las aguas residuales industriales.

La ecuación de Freundlich es:

$$y/m = Kc^{1/n} \quad (3)$$

en donde  $y/m$  es la cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente,  $c$  es la concentración de equilibrio de adsorbato en la solución y  $K$  y  $n$  son constantes empíricas. En general, los valores de  $n$  son mayores que la unidad, sugiriendo que la adsorción es relativamente más eficiente a bajas concentraciones. La forma logarítmica de la ecuación de Freundlich es:

$$\log(y/m) = \log K + 1/n \log c \quad (4)$$

e indica una variación lineal de  $\log(y/m)$  con  $\log c$ . Por lo tanto, se pueden emplear ejes logarítmicos de los datos de adsorción para correlación e interpolación, así como para la evaluación de  $K$  y  $n$ .

La ecuación de Langmuir, se basa en las suposiciones de una capa monomolecular de adsorbente, uniformidad en la superficie del adsorbente y la no interacción entre las moléculas del adsorbato. Esta ecuación tiene la forma:

$$y/m = (abc)/(1 + ac) \quad (5)$$

Las constantes  $a$  y  $b$ , aún cuando tienen un significado teórico dentro de los límites de las suposiciones, generalmente se determinan en forma empírica. La ecuación predice una variación lineal de  $y/m$  con  $c$  a concentraciones bajas cuando  $a c \ll 1$  y una capacidad adsorptiva limitante,  $y/m=b$ , cuando  $a c \gg 1$  a concentraciones elevadas.

En algunas ocasiones, las áreas superficiales de los adsorbentes se determinan a partir de sus capacidades limitantes de adsorción para sustancias como el fenol, yodo o azul de metileno, además de una estimación del área superficial cubierta por la molécula.

La ecuación de Langmuir se puede convertir a la forma lineal mediante una serie de procedimientos. Una representación conveniente para evaluar la capacidad de adsorción limitante  $b$ , es:

$$\left(\frac{y}{m}\right)^{-1} = \frac{1}{b} + \frac{1}{ab} \left(\frac{1}{c}\right) = \frac{1}{b} \left[ a + \frac{1}{a} \left(\frac{1}{c}\right) \right] \quad (6)$$

La amplitud de adsorción de un adsorbato particular sobre un adsorbente depende también de la temperatura y de la presencia de otros adsorbatos en la solución.

#### 1.4.5 Nanotecnología y nanomateriales

La nanotecnología (de acuerdo con el comité técnico ISO TC229) incluye la comprensión y el control de los materiales y procesos a nanoescala como resultado de los cuales se generan fenómenos dependientes del tamaño que usualmente se derivan en nuevas aplicaciones para sustancias ya conocidas y la utilización de las propiedades a nanoescala que difieren de las propiedades de los átomos y moléculas individuales para crear materiales, dispositivos y sistemas mejorados. En el campo de la nanotecnología se busca tener el control de átomos y moléculas individuales para manipularlas con la máxima precisión.

Un nanomaterial es aquel cuyo proceso de diseño y producción comprende una nanoescala entre (1 a 100 nm en al menos una de sus dimensiones) con el propósito de dotarlo de propiedades particulares derivadas del tamaño. Un nanómetro (nm) es la milésima parte de un micrómetro, es decir la longitud de alrededor de 10 átomos de hidrógeno o seis átomos de carbono alineados.

#### 1.4.5.1 Clasificación, propiedades y aplicación de los nanomateriales

Miganjos y Moya (2007) clasifican a los nanomateriales de la siguiente manera:

- **Nanocompositos:** son materiales formados por nanofases con una microestructura compuesta por granos/cristalitos o partículas con dimensiones nanométricas. Su definición puede ser ampliada para abarcar una larga variedad de sistemas 1D (unidimensional), 2D (bidimensional), 3D (tridimensional) y materiales amorfos, que integran componentes distintos, mezclados a escala nanométrica.

- **Nanopartículas:** son partículas con dimensiones controladas del orden de unidades, decenas o centenas de nanómetros. Pueden ser semiconductoras, metálicas, óxidos, fullerenos, magnéticas, puntos cuánticos, etc.

- **Nanotubos:** de carbono o no carbonados, compositos, nanohilos (metálicos, semiconductores, óxidos, etc.) y nanopuntas.

- **Superficies** nanomodeladas, disposiciones ordenadas nanomagnéticas, nanoestructuras multicapas, etc.

- **Materiales porosos** (a nivel nanométrico) y materiales nanocompositos que se puedan fabricar a partir de ellos (sílica, alúmina, zeolitas, etc.).

- **Nanocapas:** son recubrimientos con espesores suficientemente delgados como para ser incluidos en el concepto de nanoescala. Típicamente se habla de nanocapas ferroeléctricas, fotónicas, magnética.

- **Nanoestructuras biológicas, materiales biomiméticos.**

**Propiedades de los materiales a nanoescala:**

- a) significativo incremento en la superficie específica y en la reactividad.
- b) estabilidad de mezclas (suspensiones, coloides) radicalmente diferentes de las características de los mismos materiales a escala molecular o a granel.
- c) espectros de absorción, transmisión, emisión y fluorescencia sustancialmente distintos en intensidades y/o longitudes de onda respecto a los mismos materiales a escala molecular o a granel.
- d) Paramagnetismo
- e) Habilidad para atravesar barreras fisiológicas típicas como la piel o las membranas celulares.
- f) Diferencias en toxicidad debido al tamaño y no en la composición

**Aplicaciones de los nanomateriales:**

**Aplicaciones médicas:**

- a) Sondas miniaturizadas, que pueden ser implantadas para realizar el diagnóstico precoz de enfermedades;
- b) Recubrimientos basados en la nanotecnología, capaces de incrementar la bioactividad y biocompatibilidad de implantes;
- c) Nuevos procedimientos para dirigir los medicamentos selectivamente a los focos causantes de las enfermedades;
- d) Funcionalización específica de nanopartículas, las cuales una vez ancladas en las células tumorales sean capaces de provocar un tratamiento de la enfermedad, como, por ejemplo, mediante la disipación de calor.

**• Tecnologías de la información:**

- a) Almacenamiento de datos con alta densidad de registro (del orden de 1 terabit/cm<sup>2</sup>);
- b) Prever el desarrollo de la nanoelectrónica molecular y biomolecular, la spintrónica y la computación cuántica.

- **Producción de energía y almacenamiento:**

- a) Nuevos conceptos desarrollados de pilas de combustible o sólidos nanoestructurados, con potencial para lograr un eficiente almacenamiento del hidrógeno;
- b) Celdas solares eficientes de bajo costo.

- **Ciencia de materiales:**

- a) La inclusión de nanopartículas para reforzar materiales;
- b) La modificación de superficies;
- c) El empalme selectivo de moléculas orgánicas para la fabricación de biosensores y dispositivos electrónicos moleculares;
- d) La mejora de las propiedades de determinados materiales diseñados para trabajar en condiciones extremas.

- **Instrumentación:**

Desarrollo de instrumentación para el estudio de las propiedades de la materia a nivel nanoscópico, así como su utilización en procesos de nanofabricación.

- **Investigación sobre agua y medio ambiente:**

- a) Detectar y neutralizar la presencia de microorganismos, pesticidas, nonilfenoles y, en general, de compuestos químicos a bajas concentraciones, que resulten nocivos para la salud.
- b) Desarrollo de procesos basados en la nanotecnología (técnicas fotocatalíticas) para la remediación, reparación y limpieza de tóxicos presentes en el medio ambiente, producidos por procesos de contaminación.

La aplicación de la nanotecnología en la remediación ambiental combina la ingeniería de procesos, flujos en medios porosos e impacto ambiental en otras áreas de estudio. Entre las aplicaciones de la nanotecnología en soluciones ambientales, la recuperación de suelos y aguas freáticas contaminadas es un campo en el cual el empleo de nanopartículas de hierro cero covalente ( $\text{nanoFe}^0$ ) es una posibilidad tecnológica que ha sido objeto de estudios a nivel básica aplicada y ensayos a nivel piloto.

La US Nacional Nanotechnology Initiative (NNI) ha identificado a la “mejora ambiental” como una de las ocho áreas transversales de aplicaciones de la nanotecnología (NNI, 2004). De hecho, casi todas las áreas de los programas que componen el NNI (fenómeno fundamental, materiales, dispositivos, metrología, etc.) involucran aspectos ambientales. La mayoría de las aplicaciones ambientales de la nanotecnología están comprendidas en una de estas tres categorías (Masciangoli y Zhang, 2003):

- 1) Productos benignos y/o sustentables desde el punto de vista ambiental (por ejemplo, la química ecológica o la prevención de la contaminación).
- 2) Recuperación de materiales contaminados con sustancias peligrosas y
- 3) Sensores para los agentes ambientales.

En particular, la nanotecnología juega un rol importante para desarrollar mejores métodos tanto para la destrucción de sustancias contaminantes refractarias como para la detección y descontaminación de agentes biológicos malignos (Koper, 2002).

Con respecto a la recuperación de sitios contaminados, se pueden distinguir diferentes estrategias: adsorción y reacción en tratamiento *in situ* por un lado (tratamiento de contaminantes en el lugar) contra tratamiento *ex situ* (tratamiento luego de transferir el material contaminado a una locación más adecuada) por otro lado. Las tecnologías de recuperación por adsorción eliminan los contaminantes (especialmente metales) por medio de su secuestro (inertización), mientras que las tecnologías de reacción se orientan a la degradación de los contaminantes tornándolos en productos inofensivos (por ejemplo CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, en el caso de contaminantes orgánicos).

#### **1.4.5.2 Nanopartículas de óxido de magnesio y dióxido de titanio**

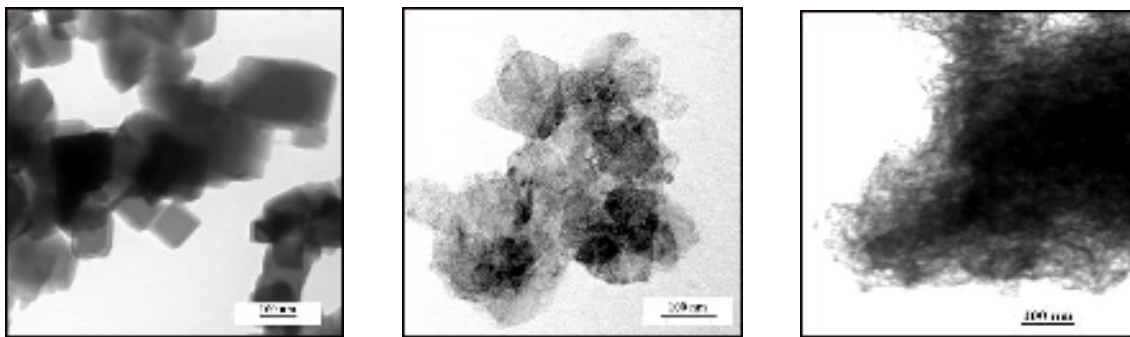
El nanomaterial que se utilizó en el sistema experimental es un producto comercial que consta de nanopartículas de óxidos metálicos constituidas por óxido de magnesio y dióxido de titanio. Originalmente este producto se utilizó para seguridad industrial, pero una vez conocidas sus características físicas y químicas de acción, se decidió emplearlo en el tratamiento de aguas residuales para determinar su eficiencia en la remoción de compuestos recalcitrantes y conociendo su alta capacidad de adsorción, en el tratamiento de aguas residuales de la industria de colorantes y textil.

Estas nanopartículas de óxidos metálicos son más eficientes que el carbón activado u otros tratamientos fisicoquímicos para la remoción y destrucción de diversos químicos tóxicos que contaminan el agua y aire, especialmente aquellos provenientes de la industria química.

Las principales características que presenta el nanomaterial de óxidos metálicos son:

- 1) Polvo blanco, inodoro
- 2) Área específica superficial (BET)  $\geq 500\text{m}^2/\text{g}$
- 3) Tamaño de cristal  $\leq 8\text{ nm}$  (amorfo)
- 4) Diámetro promedio de poro 50 Å
- 5) Volumen total del poro  $\geq 0.4\text{ cc/g}$

En la Figura 1.7 se muestra la comparación de cristales de óxidos metálicos comerciales y nanopartículas de óxidos metálicos y nanopartículas modificadas de (óxido de magnesio y dióxido de titanio).



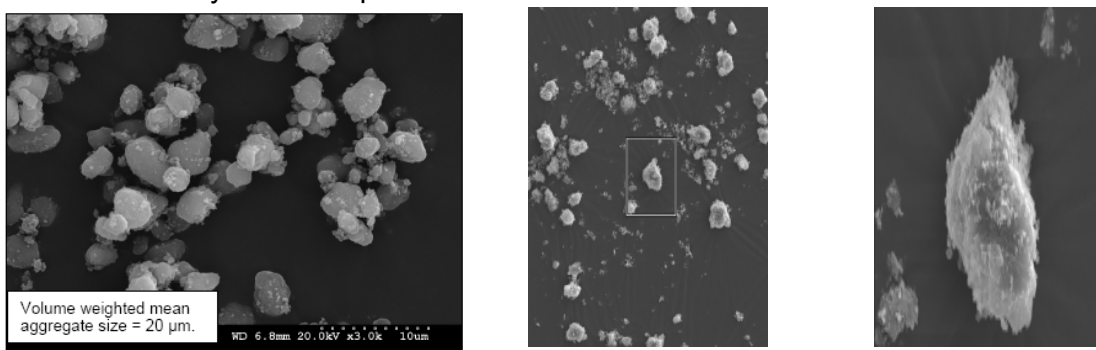
**Cristales de óxidos de metálicos comerciales**

**Cristales de nanopartículas de óxidos de metálicos**

**Cristales de nanopartículas de óxido de metálicos modificados**

**Figura 1.7.** Cristales de óxidos metálicos comerciales y nanopartículas de óxidos metálicos

Las nanopartículas modificadas de óxidos metálicos fueron las que se estudiaron en este trabajo experimental. En la Figura 1.8 se puede observar una fotografía de la morfología de los cristales de estas nanopartículas, observando su forma amorfa dando una mayor área superficial.



**Figura 1.8.** Morfología de nanopartículas de óxidos de magnesio y dióxido de titanio



## **CAPÍTULO 2**

### **OBJETIVOS E HIPÓTESIS**

---

---

#### **2.1 Objetivo**

Evaluar el desempeño de un proceso biológico y un proceso fisicoquímico para el tratamiento del colorante azul negro directo utilizando un nanomaterial de óxido de magnesio y dióxido de titanio al 50/50%.

#### **2.2 Objetivos específicos**

- Determinar las mejores condiciones de operación para la aclimatación de biomasa (aerobia y facultativa) al colorante azul negro directo, mediante la estrategia de eficiencias fijas de remoción.
- Determinar las mejores condiciones y dosis del nanomaterial de óxido de magnesio y dióxido de titanio 50/50% obteniendo las mejores eficiencias en los tratamientos.
- Evaluar la máxima carga de colorante tratada en los procesos de tratamiento y el tiempo de residencia hidráulica óptima, experimentando la biodegradación del colorante a diferentes concentraciones.
- Evaluar la máxima mineralización del colorante, mediante la determinación de CO<sub>2</sub>.

### **2.3 Hipótesis**

Es posible degradar el colorante azul negro directo mediante procesos de tratamientos biológicos y fisicoquímicos empleando un nanomaterial a base de óxido de magnesio y dióxido de titanio al 50/50%.

## CAPÍTULO 3

### METODOLOGÍA

El presente trabajo se desarrolló en el Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, en la planta piloto de tratamiento de aguas residuales. La Figura 3.1 presenta el diagrama de bloques de la metodología seguida para el desarrollo de los sistemas experimentales.

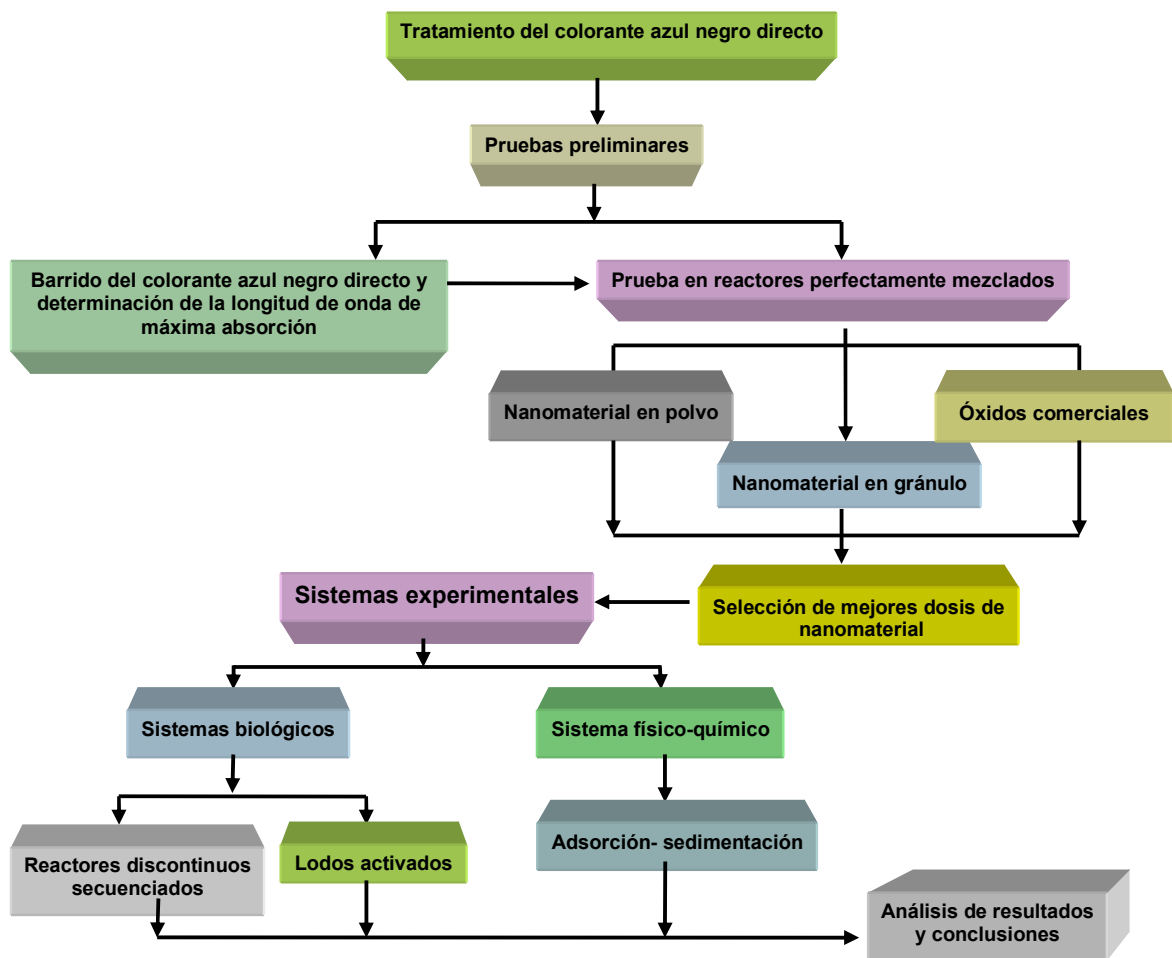


Figura 3.1. Diagrama de bloques de metodología para el desarrollo de los sistemas experimentales

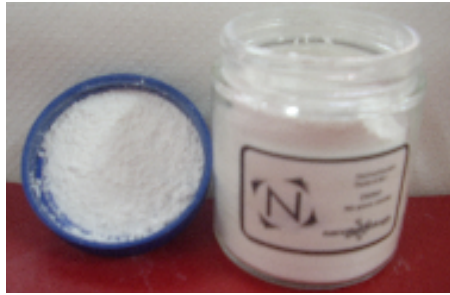
### 3.1 Pruebas preliminares

Inicialmente se realizaron barridos del colorante azul negro directo en un espectrofotómetro UV-Vis, marca HACH modelo DR/4000 V, preparando una solución madre de 150 mg/L, tomando 10 alícuotas para determinar la longitud de onda a la cual absorbe el colorante y realizar una curva de calibración mediante la cual se tienen los datos de degradación para hacer una evaluación de la eficiencia del tratamiento.

Posteriormente, se realizaron pruebas preliminares de adsorción al nanomaterial en polvo, gránulo y óxidos comerciales por medio de una serie de reactores mezclados para determinar las mejores dosis. También se construyeron isothermas de adsorción del nanomaterial con el cual se trabajó en los sistemas biológicos y fisicoquímico, con el objetivo de evaluar la capacidad de adsorción del nanomaterial para la remoción del colorante azul negro directo del agua residual. Las pruebas en los reactores completamente mezclados se describen a continuación:

#### 3.1.1 Prueba en reactores completamente mezclados con nanomaterial en polvo

- Se preparó una solución de colorante azul negro directo con agua residual a una concentración de 100 mg/L
- La prueba consta de 6 reactores que se llenaron hasta un volumen de 600 mL.
- Se trabajó con una velocidad de agitación de 120 rpm durante 75 min
- Los parámetros que se muestrearon durante la prueba fueron:
  - ✓  $\text{Color}_{\text{real}}$  (mg/L) cada 15 min
  - ✓  $\text{DQO}_{\text{soluble}}$  (mg/L) cada 30 min
  - ✓ SST, SSV, SSF (mg/L) inicio y fin de la prueba



**Figura 3.2.** Nanomaterial en polvo compuesto de óxidos de magnesio y dióxido de titanio al 50/50%

El nanomaterial en polvo utilizado es de grado reactivo de la marca comercial FAST-ACT, con una pureza del 99%. Las concentraciones que se utilizaron (Figura 3.2) para cada reactor se muestran en la Tabla 3.1. Cabe hacer hincapié de que el reactor 1 en todas las pruebas realizadas siempre fue el blanco o control con el cual se pudo determinar la eficiencia del nanomaterial en la remoción de los contaminantes. En la Figura 3.3 se muestra el equipo utilizado en la prueba realizada. La Tabla 3.2 resume las condiciones iniciales de la prueba.



**Figura 3.3.** Prueba con reactores completamente mezclados utilizada durante la experimentación

**Tabla 3.1.** Gramos de nanomaterial utilizado en la prueba en reactores completamente mezclados

REACTOR	NANOMATERIAL óxido de magnesio y dióxido de titanio 50/50% (g/600mL)
1	0
2	0.1
3	0.2
4	0.3
5	0.4
6	0.5

**Tabla 3.2.** Condiciones iniciales de la prueba en reactores completamente mezclados con nanomaterial en polvo

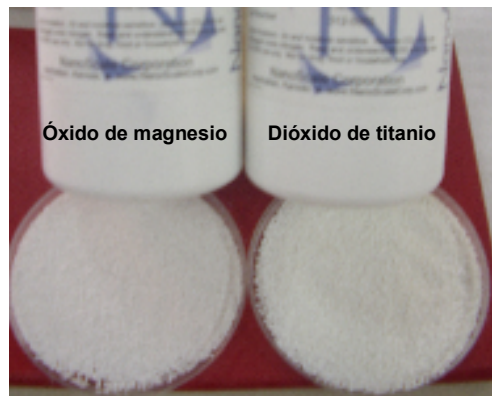
<b>COLOR</b>	95	mg/L
<b>DQO</b>	114.11	mg/L
<b>SST</b>	75	mg/L
<b>pH</b>	8	unidades
<b>T</b>	29	°C

### 3.1.2 Prueba en reactores completamente mezclados con nanomaterial en gránulos de óxido de magnesio y dióxido de titanio

- Se preparó una solución de colorante azul negro directo con agua residual a una concentración de 100 mg/L
- La prueba consta de 6 reactores con un volumen de trabajo de 600 mL
- Se trabajó con una velocidad de agitación de 120 rpm durante 75 min
- El nanomaterial que se experimentó en esta prueba fue en forma de gránulos de diámetro aproximado de 3 mm como se muestran en la Figura 3.4. Cabe hacer mención que la presentación de los gránulos de acuerdo con el fabricante, no estaba constituido por los dos óxidos metálicos, sino que se trabajó con gránulos de óxido de magnesio y gránulos de dióxido de titanio, por separado.

Los parámetros que se muestrearon durante la prueba, fueron:

- ✓  $\text{Color}_{\text{real}}$  (mg/L) cada 15 min
- ✓  $\text{DQO}_{\text{soluble}}$  (mg/L) cada 30 min
- ✓ SSV, SSF (mg/L) inicio y fin de la prueba



**Figura 3.4.** Gránulos de óxidos de magnesio y dióxido de titanio

Las nanopartículas en gránulos de óxido de magnesio y dióxido de titanio que se utilizaron fueron de grado reactivo de la marca comercial FAST-ACT, con una pureza del 98 y 99%, respectivamente. Las concentraciones que se utilizaron de óxido de magnesio y dióxido de titanio para cada jarra fueron las que se muestran en la Tabla 3.3.

**Tabla 3.3.** Concentraciones utilizadas en la prueba de reactores completamente mezclados con gránulos de nanomaterial

REACTOR	NANOMATERIAL		Total de nanomaterial (g/600 mL)
	Gránulos $\text{TiO}_2$	Gránulos MgO	
1	0	0	Blanco
2	0	1	1
3	1	0	1
4	0.3	0.3	0.6
5	0.4	0.4	0.8
6	0.5	0.5	1

En la Tabla 3.4 se muestran las condiciones iniciales de la prueba utilizando nanomaterial en gránulos.

**Tabla 3.4.** Condiciones iniciales de la prueba en reactores mezclados con nanomaterial en gránulos de óxido de magnesio y dióxido de titanio

<b>COLOR</b>	95	mg/L
<b>DQO</b>	111	mg/L
<b>SSV</b>	42	mg/L
<b>pH</b>	7.6	unidades
<b>T</b>	27	°C

### 3.1.3 Prueba en reactores completamente mezclados de óxidos metálicos comerciales

- Se preparó una solución de colorante azul negro directo con agua residual a una concentración de 100 mg/L
- La prueba consta de 6 reactores con un volumen de trabajo de 600 mL
- Se trabajó con una velocidad de agitación de 120 rpm durante 75 min
- Los óxidos comerciales que se trabajaron fueron en forma de polvo, de grado reactivo marca BAKER en presentación de 500 mg

Los parámetros que se muestrearon durante la prueba, fueron:

- ✓ Color<sub>real</sub> (mg/L) cada 15 min
- ✓ DQO<sub>soluble</sub> (mg/L) cada 30 min
- ✓ SSV, SSF (mg/L) inicio y fin de la prueba

### 3.2 Sistemas experimentales

Debido a que no se han realizado pruebas preliminares con el nanomaterial con el que se va a trabajar, se tienen dos alternativas para el montaje del sistema experimental que predigan cual será la mejor opción de tratamiento, por lo cual se proponen a continuación:



- 1 Usando el nanomaterial como adsorbente dentro de un sistema biológico de lodos activados y un reactor discontinuo secuenciado (SBR, por sus siglas en inglés) alternando fases sin aireación/con aireación.
- 2 Mediante un tratamiento fisicoquímico (ADSORCIÓN-SEDIMENTACIÓN)

La descripción detallada de los sistemas propuestos se describe a continuación.

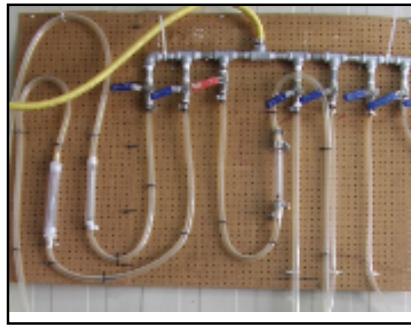
### 3.2.1 Descripción de los sistemas de tratamiento biológicos

#### 3.2.1.1 Sistema de lodos activados

El sistema de lodos activados constó de un reactor rectangular de acrílico con una capacidad de 8 L. El volumen utilizado del reactor fue de 6 L empacado con nanomaterial correspondiente a los datos obtenidos en la prueba de los reactores mezclados. El aire fue difundido desde el fondo del reactor mediante un difusor poroso. Las líneas de alimentación y descarga fueron conectadas en la parte superior el reactor utilizando 2 bombas peristálticas de 20-600 rpm. (Master Flex, Cole-Palmer), se utilizó un multiparámetro HACH senslon 156 para la medición de pH, conductividad y oxígeno disuelto (OD). Para el control de la degradación del colorante azul negro directo se montó otro reactor idéntico al cual no se le adicionó nanomaterial y se mantuvo como control para poder determinar la eficiencia del proceso y los cambios ocurridos durante la experimentación. El sistema experimental se muestra en la Figura 3.5. Ambos reactores fueron operados de igual manera. Las condiciones de operación se muestran en la Tabla 3.5.

**Tabla 3.5.** Condiciones de operación en los sistemas de lodos activados

Volumen de agua sintética	6 L
Concentración del colorante azul negro directo	20,40,60,80,100 mg/L
T	24-28 °C
pH	7-8.5
TRH	24 h
Concentración de lodos	2500- 3000 mg/L

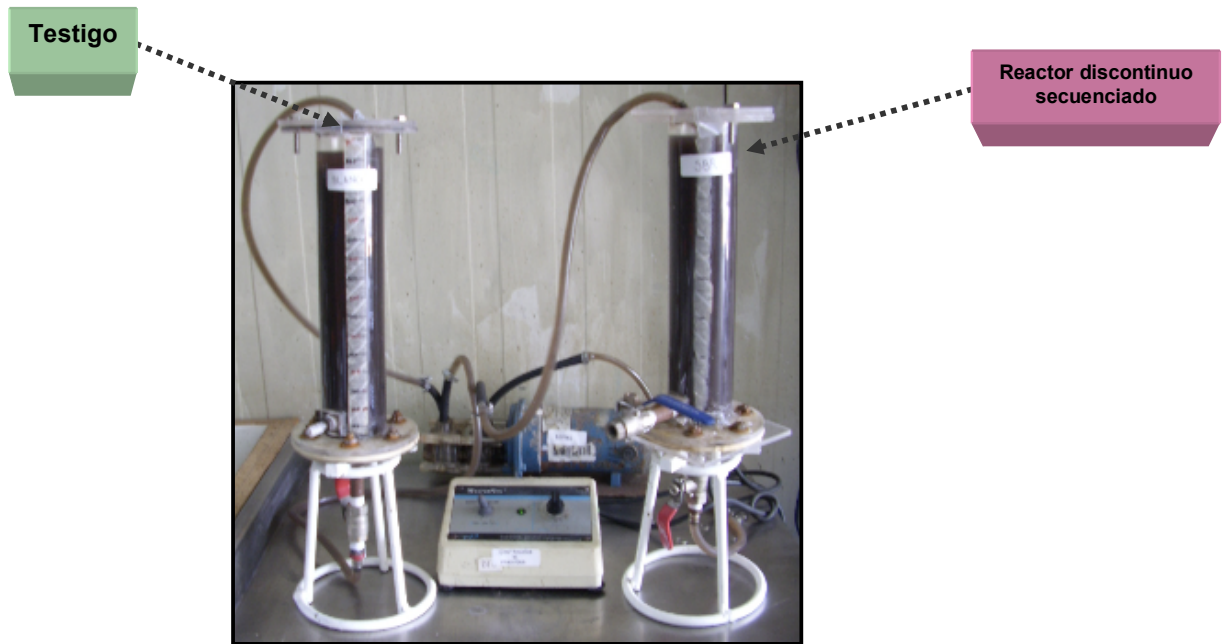


**Figura 3.5.** Sistema experimental de lodos activados

### **3.2.1.2 Reactor discontinuo secuenciado (SBR, por sus siglas en inglés)**

El sistema consistió de un reactor de acrílico con tapa desmontable con un volumen total de 800 mL y un volumen útil de 700 mL (volumen de intercambio del 87%), con las siguientes características: diámetro 6 cm, altura 25 cm, tapa desmontable con 3 orificios de 1.3 cm de diámetro para insertar: manguera de recirculación y electrodos de pH y pOR (ORP, potencial de oxido-reducción, por su siglas en inglés), que fueron medidos mediante un equipo multiparamétrico de pH/mV/mVrel/ORP/Temperatura marca ORION 1212001 modelo Star 3. Se conectaron dos bombas peristálticas de 20-600 rpm (Master Flex, Cole-Palmer), con el fin de controlar la recirculación, carga y descarga. También se conectó una bomba de aire para proporcionar en la fase aerobia el aire necesario, que fue expandido a través de un difusor poroso permitiendo la homogenización en el reactor. La temperatura fue controlada a  $30\pm 1^{\circ}\text{C}$ . El reactor operó como un reactor discontinuo secuenciado con tiempos de residencia hidráulica de 48 horas, 24 h de fase anaerobia (sin aeración) y 24 h de fase aerobia (con aeración). El sistema experimental se muestra en la Figura 3.6. De igual manera también se montó otro reactor discontinuo secuencial idéntico para control del tratamiento de degradación del colorante azul negro directo al cual no se le adicionó nanomaterial

y se mantuvo como control, para poder determinar la eficiencia del proceso y los cambios ocurridos durante la experimentación, ambos reactores fueron operados de igual manera. Las condiciones de operación se muestran en la Tabla 3.6.



**Figura 3.6.** Sistemas discontinuos secuenciados

Volumen de agua sintética, mL	800
Concentración del colorante azul negro directo, mg/L	20,40,60,80,100
T, °C	24-30
pH	7-8.5
TRH, tiempo de residencia hidráulica, h	24 h sin aeración/24 h con aeración
Concentración de lodos, mg/L	2500- 3000 mg/L

**Tabla 3.6.** Condiciones de operación de los sistemas discontinuos secuenciados

Para ambos sistemas de tratamiento biológico: Lodos activados y reactores discontinuos secuenciados (SBR) se utilizaron los siguientes parámetros de medición para control de la experimentación.

### 3.3 Inóculo

Los reactores se inocularon con lodos activados provenientes de la planta de tratamiento de aguas residuales municipales ubicada en el IMTA en una proporción del 20% del volumen total del reactor y fueron caracterizados con los parámetros sugeridos por la APHA (2005), sólidos totales, sólidos suspendidos e índice volumétrico de lodos.

### 3.4 Índice volumétrico de lodos

El índice volumétrico de lodos se define como el volumen de líquido clarificado con respecto a los sólidos sedimentados, después de un tiempo dado, 30 min, que se encontraban en suspensión en un litro de licor mezclado y se determina mediante la ecuación 7:

$$IVL = SS / SST \quad (7)$$

donde:

IVL: Índice volumétrico de lodos mL/g

SS: Sólidos sedimentables, mL/L

SST: Sólidos suspendidos totales, g/L

### 3.5 Selección del colorante y agua residual “sintética”

El agua residual sintética fue constituida por el colorante azul negro directo y agua residual proveniente de la planta de tratamiento de aguas residuales municipales ubicada en el IMTA, la composición promedio del agua residual se muestra en la Tabla 3.7 a continuación:

**Tabla 3.7.** Composición del agua residual de PTAR el IMTA

DQO (mg/L)	75 a 100
T (°C)	23.5
pH unidades	7.23
NT (mg/L)	49
NH <sub>4</sub> (mg/L)	27.5
SST (mg/L)	295

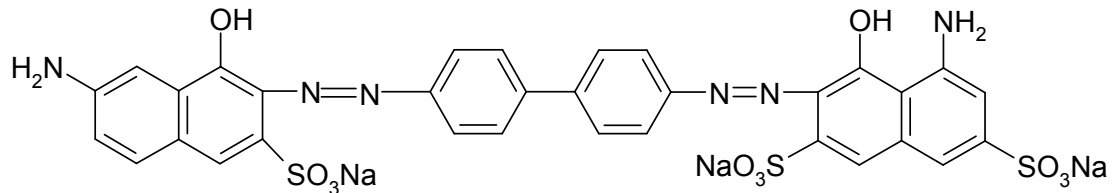
El colorante azul negro directo fue utilizado como se comercializa en el mercado, como un polvo. La selección del colorante se debió a que, posteriormente en otras investigaciones, se trabajará con un efluente real de una industria mezclillera. La estructura y características del colorante se muestran a continuación.

## Colorante azul negro directo

**Clasificación:** Diazo

**Usos:** Se utiliza en el teñido de algodón, mezclillas y en el teñido del papel.

La estructura química se presenta en la Figura 3.7.



**Figura 3.7.** Estructura química del colorante azul negro directo

El colorante fue agregado directamente al agua debido a su alta solubilidad. Las concentraciones que se trabajaron de colorante fueron, 20, 40, 60, 80 y 100 mg/L, permitiendo la aclimatación de los microorganismos al compuesto tóxico (colorante azul negro directo).

### 3.6 Estrategia de arranque

El arranque de los reactores se realizó mediante la estrategia de eficiencias fijas de biodegradación, mediante la cual se permite aclimatar a los microorganismos al compuesto tóxico (colorante), el tiempo necesario para alcanzar eficiencias constantes de remoción (Melgoza *et al.*, 2000).

#### Sistemas de lodos activados

En los reactores de lodos activados se tuvieron tiempos de reacción de 24 h permitiendo a los microorganismos alcanzar un máximo porcentaje de remoción de colorante azul negro directo logrando remover un 80% como máximo.

#### Sistemas discontinuos secuenciados (SBR)

En los reactores discontinuos se tomó como criterio una eficiencia de remoción del colorante azul negro directo del 80% y la formación de aminas aromáticas en la mayor cantidad posible para finalizar la fase sin aireación y una vez aireado, se tomó la mineralización de las aminas aromáticas totales como mínimo al 80%.

Estos reactores operaron como reactores discontinuos secuenciados con ciclos de reacción variables, hasta alcanzar la aclimatación de la biomasa a los cambios de

ambientes (sin aireación/con aireación) y a la degradación del colorante. Se llevó un control en la adsorción del colorante en la biomasa para asegurar que la degradación se debiera únicamente a los microorganismos, realizando extracciones del colorante con metanol en la biomasa (ver técnicas analíticas).

### 3.7 Métodos de análisis

Los métodos de análisis que se utilizaron fueron los métodos APHA (2005), técnicas específicas y técnicas especiales.

#### 3.7.1 Métodos APHA

Son métodos recomendados por la Asociación Americana de Salud Pública, (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, 2005) para la medición de pH, potencial rédox, alcalinidad total como  $\text{CaCO}_3$ , demanda química de oxígeno (DQO), determinando la demanda química de oxígeno soluble (ya que las muestras se centrifugaron y del sobrenadante se tomaron las alícuotas necesarias para la determinación analítica),  $\text{DQO}_s$ ; aminas totales; nitrógeno como nitrógeno total; nitrógeno amoniacal; nitratos; oxígeno disuelto; sólidos suspendidos totales (SST) y sólidos suspendidos volátiles (SSV). En la Tabla 3.8 se enlistan los parámetros, método y equipo usados en el seguimiento de los procesos, así como la frecuencia con la cual se realizaron los análisis en la operación de los reactores, cabe hacer mención que únicamente en los reactores discontinuos secuenciados (SBR) se realizaron aminas totales.

**Tabla 3.8.** Método de análisis y frecuencia de los parámetros analizados durante la operación de los reactores de lodos activados y de los reactores secuenciados (SBR)

Parámetro	Método de análisis	Equipo	Frecuencia
Temperatura	Termométrico	Termómetro de bulbo	Al inicio y fin de las fases
Potencial de óxido-reducción y de pH	Potenciométrico	Potenciómetro Orión modelo 720A+. Electrodo pH	"
Oxígeno disuelto (OD)	Oximétrico	Oxímetro YSI 5100 Biological Oxygen Monitor	"
Colorante azul negro directo	Espectrofotométrico	Espectro Hach, DR 2000	"
Demanda química de oxígeno (DQO)	Espectrofotométrico	Espectro Hach, DR 2000	"
Nitrógeno total (N)	Digestión de persulfato	Espectro Hach, DR 2000	Dos veces a la semana
Nitrógeno amoniacal ( $\text{NH}_3\text{-N}$ )	Salicilato	Espectro Hach, DR 2000	"
Nitratos ( $\text{NO}_3$ )	Reducción de cadmio	Espectro Hach, DR 2000	"
Alcalinidad total como $\text{CaCO}_3$	Titulométrico (potenciométrico)	Bureta	"
Sólidos suspendidos volátiles (SSV)	Gravimétrico	Estufa de secado. Mufla	Una vez a la semana
Sólidos suspendidos totales (SST)	Gravimétrico	Estufa de secado. Mufla	"
Sólidos suspendidos fijos (SSF)	Gravimétrico	Estufa de secado. Mufla	"
Índice volumétrico de lodos (IVL)	Gravimétrico	Probetas de 1 L de vidrio	"

### **3.7.2 Técnicas específicas**

Se utilizaron técnicas específicas para la determinación del colorante azul negro directo, aminas totales, pruebas de extracción con metanol del colorante y determinación de la biomasa en el licor mezclado. Las técnicas específicas completas así como las curvas de calibración se presentan en el Anexo 1.

#### **3.7.2.1 Determinación del colorante azul negro directo**

Se realizó el barrido del colorante azul negro directo en un espectrofotómetro, marca HACH, modelo DR/2400, con intervalo de medición de 400-800 nm a una concentración de 50, 100 y 150 mg/L para determinar la longitud de onda a la cual absorbe el colorante y posteriormente se realizó una curva de calibración en la cual se cuantificó el colorante durante la fase de degradación en la experimentación determinado espectrofotométricamente a una máxima longitud de 601 nm.

#### **3.7.2.2 Prueba de extracción con metanol**

Para asegurarse que la remoción del colorante azul negro directo fuera por biotransformación y no por adsorción en la biomasa, se realizaron pruebas de extracción con metanol.

Esta prueba consistió en tomar 10 mL de licor mezclado de cada reactor, se centrifugaron durante 5 min a 3500 rev/min, en una centrifuga IEC Clinical Centrifuge; posteriormente, se decantó el clarificado y se agregaron 10 mL de metanol al sedimento (biomasa) se agitó durante 1 min y se volvió a centrifugar durante 5 min a 3500 rev/min una vez centrifugado se vertió el clarificado en un tubo de ensaye y se leyó en un espectrofotómetro marca HACH, modelo DR/2400, con intervalo de medición de 400-800 nm en una curva previamente realizada (ver Anexo 1).

#### **3.7.2.3 Determinación de aminas aromáticas**

Las aminas aromáticas obtenidas de la biotransformación del colorante azul negro directo fueron determinadas colorimétricamente como aminas aromáticas totales por la reacción con p-dimetilaminobenzaldehído (Oren *et al.*, 1991).

### 3.7.2.4 Determinación del CO<sub>2</sub> en la mineralización del colorante azul negro directo

Para comprobar la mineralización del colorante azul negro directo al final de los ciclos de operación en los reactores discontinuos secuenciados, se determinó experimentalmente el CO<sub>2</sub> producido durante la fase aerobia a partir de la alcalinidad total y el pH de una solución de Ba(OH)<sub>2</sub> 0.1 N con CO<sub>2</sub> proveniente del reactor, de acuerdo con el método de análisis 4500-CO<sub>2</sub> D (APHA, 2005).

## 3.8 Técnicas especiales

La técnica especial que se empleó fue la espectrofotométrica de UV-Vis. A continuación se describe brevemente esta técnica analítica.

### Método espectroscópico UV-VIS

Para realizar los análisis espectrales se utilizó un espectrofotómetro, marca HACH, modelo DR/2400, con intervalo de medición de 400-800 nm obteniendo espectros UV-Vis del colorante azul negro directo a una longitud de onda de 601 nm.

## 3.9 Cinéticas experimentales

La evolución de las reacciones químicas y biológicas que ocurrió en los reactores se siguió a través de cinéticas de degradación, ya que con éstas se puede dar un seguimiento a los diferentes parámetros de interés y saber con certeza el inicio y fin de la reacción. Estas cinéticas se realizaron cuando el reactor estuvo estabilizado con al menos 5 ciclos con eficiencias de remoción constantes del 80%.

## 3.10 Cálculos de las variables del proceso

Para el cálculo de las tasas de degradación y carga orgánica aplicada y eliminada en todos los ciclos realizados en este estudio se utilizaron las ecuaciones siguientes.

### 3.10.1 Tasa específica

La tasa específica de degradación evalúa la actividad de la biomasa para consumir el sustrato y se calcula mediante la ecuación 8:

$$q_x = \left( \frac{S_{inf} - S_{ef}}{T_d X} \right) \frac{V_{int}}{V} \quad (8)$$



### 3.10.2 Tasa volumétrica

La tasa volumétrica se calcula por medio de la ecuación 9. Este parámetro indica la eliminación del sustrato en el reactor.

$$q_v = \left( \frac{S_{inf} - S_{ef}}{T_d} \right) \frac{V_{int}}{V} \quad (9)$$

donde:

$q_x$  : Tasa específica de degradación, mg/g SSVh

$q_v$  : Tasa volumétrica de degradación, mg/Lh

$S_{inf}$ : Concentración de sustrato en el influente, mg/L

$S_{ef}$  : Concentración de sustrato en el efluente, mg/L

$X$  : Biomasa, g/L de SSV

$T_d$  : Tiempo de degradación, h

$V_{int}$  : Volumen de intercambio, L

$V$  : Volumen de operación del reactor, L

### 3.10.3 Eficiencia de degradación

La eficiencia de degradación se determinó a partir de la ecuación 10:

$$\eta = \left( \frac{S_{inf} - S_{ef}}{S_{inf}} \right) \quad (10)$$

donde:

$\eta$  : Eficiencia de degradación

$S_{inf}$  : Concentración de sustrato en el influente, mg/L

$S_{efl}$  : Concentración de sustrato en el efluente, mg/L

### 3.10.4 Carga orgánica aplicada y eliminada

En los sistemas de tratamiento de aguas residuales, la carga orgánica se define como la cantidad de materia orgánica oxidable por m<sup>3</sup> de alimentación y tiempo de ciclo.

La carga orgánica aplicada y eliminada se calculó con las ecuaciones 11 y 12:

$$B_{va} = \left( \frac{S_{inf} V_{int}}{T_d V} \right) \quad (11)$$

$$B_{ve} = B_{va} * \eta \quad (12)$$

donde:

$B_{va}$ : Carga orgánica aplicada, kg DQO/ m<sup>3</sup> d

$B_{ve}$ : Carga orgánica eliminada, kg DQO /m<sup>3</sup>d

$S_{inf}$ : Concentración de sustrato en el influente, mg/L

$\eta$ : Eficiencia de degradación

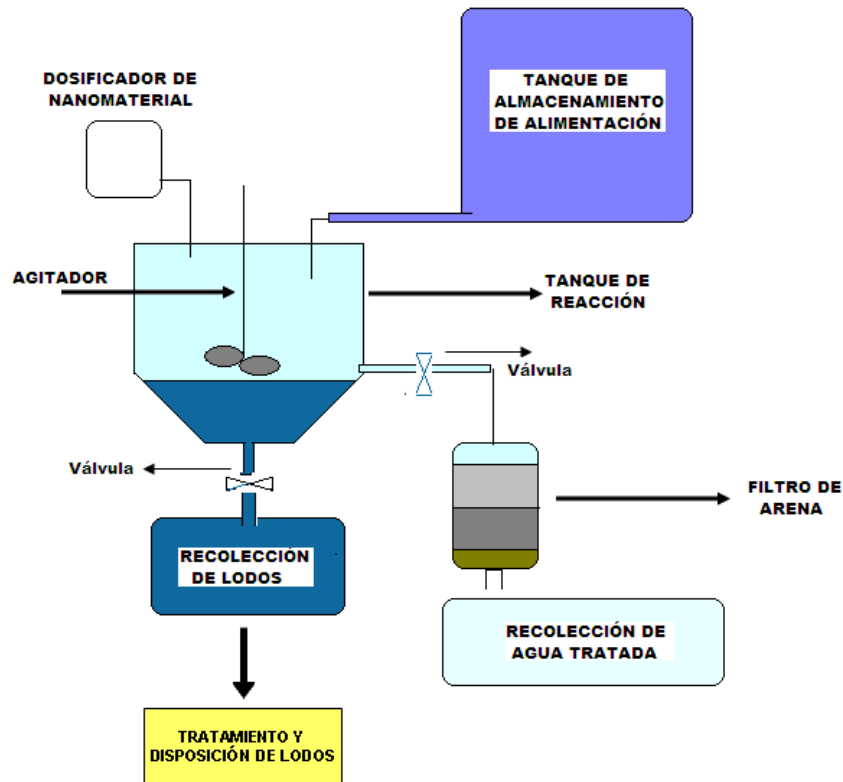
$T_d$ : Tiempo de degradación, h

$V_{int}$ : Volumen de intercambio, L

$V$ : Volumen de operación del reactor, L

### 3.11 Sistema experimental del proceso fisicoquímico

El sistema experimental se muestra en la Figura 3.8. Consta de un tanque de reacción de 10 L en el cual se lleva a cabo la adsorción y sedimentación de los contaminantes. La homogenización del agua y suspensión del nanomaterial se logró mediante un agitador mecánico. El reactor cuenta con dos válvulas, una para el drenado del agua tratada y otra para el drenado de lodos puestos a disposición. Mediante una bomba peristáltica de 200-600 rpm (Master Flex, Cole-Palmer) se controló la carga del sistema. El nanomaterial de óxidos de magnesio y dióxido de titanio al 50/50% se introdujo al sistema mediante un dosificador.



**Figura 3.8.** Sistema experimental del proceso fisicoquímico

El sistema opera por lotes las etapas del tratamiento son: llenado-adsorción-sedimentación-vaciado de agua y vaciado de lodos. Los tiempos aproximados para cada una se muestran en la Tabla 3.9.

**Tabla 3.9** Tiempos de reacción en el proceso fisicoquímico

Llenado	5 min
Adsorción	30 min
Sedimentación	15 min
Descarga de sobrenadante	3 min
Descarga de lodos	3 min

### 3.11.1 Agua residual sintética

El agua residual sintética está constituida por el colorante azul negro directo en concentraciones de 20, 40, 60, 80 y 100 mg/L y agua residual proveniente de la planta de tratamiento de aguas residuales municipales ubicada en el IMTA. La composición promedio del agua residual de la PTARM IMTA se muestra en la Tabla 3.10.

**Tabla 3. 10.** Composición promedio del agua residual de la PTAR del IMTA

DQO (mg/L)	75 a 100
T (°C)	23.5
pH unidades	7.23
NT (mg/L)	49
NH <sub>4</sub> (mg/L)	27.5
SST (mg/L)	295

El colorante azul negro directo fue utilizado como se comercializa en el mercado (polvo), y es agregado directamente al agua residual.

### 3.11.2 Parámetros de análisis

Los parámetros que se analizaron en el influente y efluente del tratamiento del colorante azul negro directo en el sistema físico-químico se presentan en la Tabla 3.11.

**Tabla 3.11.** Parámetros de control en el sistema fisicoquímico

T °C
pH
Color (mg/L)
DQO (mg/L)
SST, SSV y SSF (mg/L)

### 3.11.3 Disposición de lodos producidos por el tratamiento físico-químico

El tratamiento físico-químico genera una cantidad moderada de lodos producidos en el tratamiento del colorante azul negro directo. En aproximadamente 1 m<sup>3</sup> de agua tratada a una concentración de 100 mg/L se producen 5 L de lodo fisicoquímico. Para poder determinar la obligatoriedad de una estabilización previa a la disposición del lodo se realizó una prueba CRIT del sedimento. En esta investigación no se estudió la posible recuperación del nanomaterial y el colorante.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

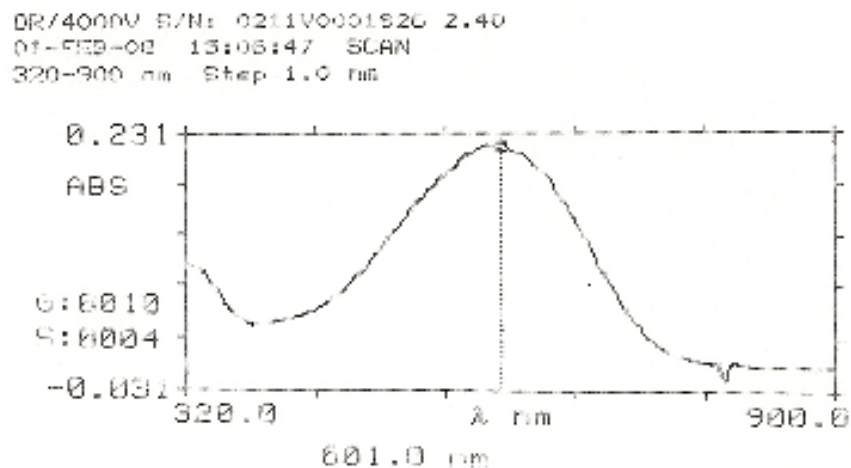
---

---

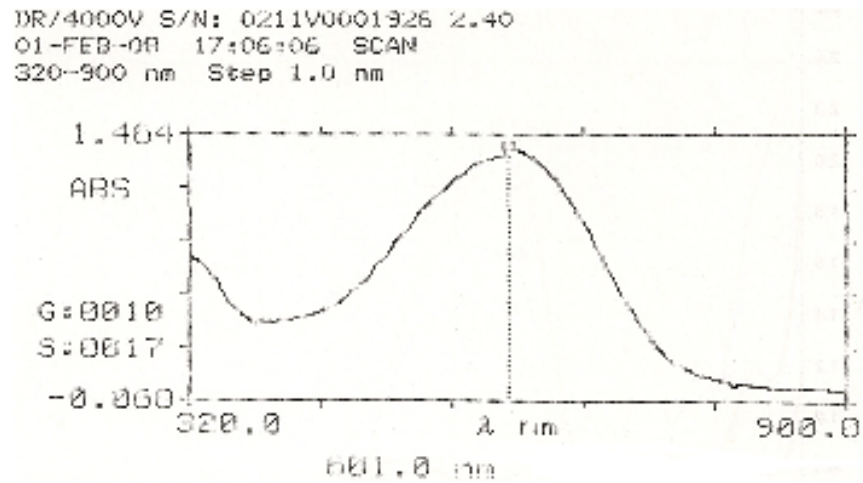
#### 4.1 Pruebas preliminares

##### 4.1.1 Barrido y curva de calibración del colorante azul negro directo

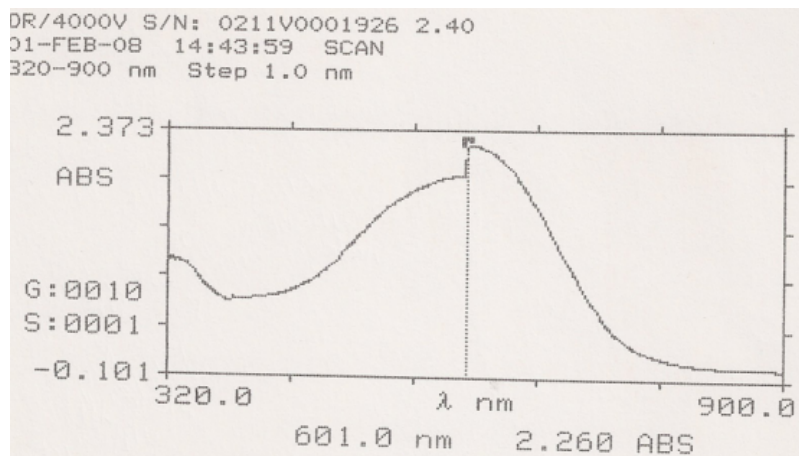
Para el barrido del colorante se preparó una solución madre de 150 (mg/L), posteriormente se leyó en el espectrofotómetro para determinar la curva característica y la longitud de onda a la cual absorbe obteniendo los siguientes resultados como se muestran en las Figuras, 4.1, 4.2 y 4.3.



**Figura 4.1.** Espectro del colorante azul negro directo a una concentración de 15 mg/L



**Figura 4.2.** Espectro del colorante azul negro directo a una concentración de 90 mg/L



**Figura 4.3.** Espectro del colorante azul negro directo a una concentración de 150 mg/L

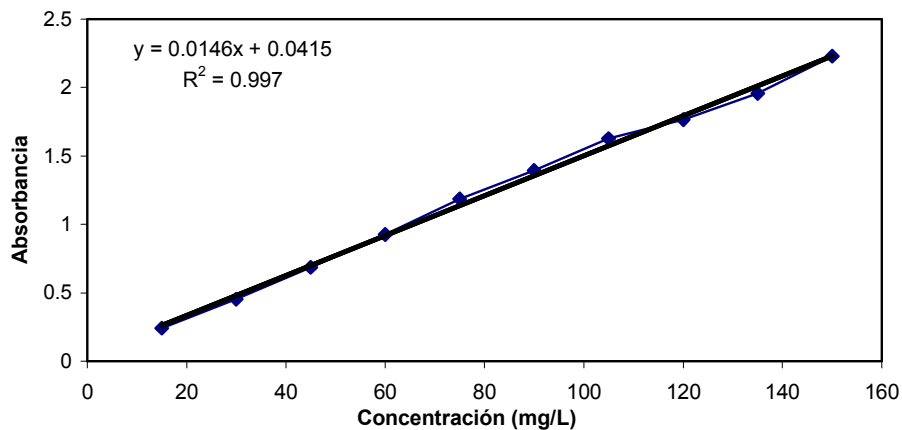
La longitud de onda a la cual absorbe el colorante es 601 nm.

Una vez conocida la curva y la longitud de onda, se procedió a realizar una curva de calibración con la cual se trabajó durante toda la experimentación. Los intervalos que se tomaron para la curva y sus respectivas absorbancias se muestran en la Tabla 4.1.

**Tabla 4.1.** Intervalos y valores de absorbancias para la determinación de la curva de calibración del colorante azul negro directo

CONCENTRACIÓN (mg/L)	ABSORBANCIA
5	0.172
15	0.206
30	0.436
45	0.686
60	0.908
75	1.136
90	1.362
105	1.6
120	1.834
135	2.03
150	2.286

De acuerdo con los datos obtenidos se trazó la siguiente curva de la Figura 4.4 dando un coeficiente de correlación del 99.7%, suficiente para corroborar que la ecuación obtenida de esta regresión será satisfactoria para trabajar en la experimentación.

**Figura 4.4.** Curva de calibración del colorante azul negro directo

#### 4.1.2 Pruebas en reactores mezclados

Las pruebas consistieron en determinar las mejores dosis de nanomaterial y las isotermas de adsorción con los cuales se trabajó en los diferentes procesos de tratamiento, se experimentó con el nanomaterial en polvo constituido por óxidos metálicos: dióxido de titanio y óxido de magnesio al 50/50%; posteriormente se analizó el nanomaterial en gránulos de óxido de magnesio y gránulos de dióxido de titanio y finalmente, se experimentó con óxidos comerciales para determinar la eficiencia del nanomaterial.

Para cada una de las pruebas se analizaron los siguientes parámetros:

Color<sub>real</sub>,  
DQO<sub>soluble</sub> y  
SST, SSV, SSF

Los resultados de cada una de las pruebas se muestran a continuación.

#### 4.1.2.1 Prueba con nanomaterial en polvo constituido por óxido de magnesio y dióxido de titanio 50/50%

##### **Color<sub>real</sub>**

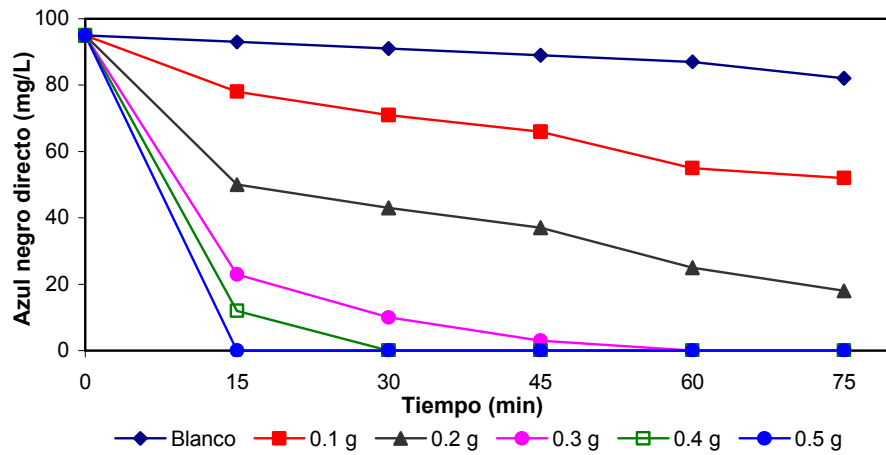
En la Tabla 4.2 se observan las remociones obtenidas de la prueba usando el nanomaterial en polvo 50/50 de óxido de magnesio y dióxido de titanio, en un agua sintética constituida por agua residual más colorante azul negro directo a una concentración de 95 mg/L.

**Tabla 4.2.** Remociones de color real (mg/L) obtenidas en cada uno de los reactores durante 75 min

Nanomaterial g/600 mL	REACTOR	Ci (mg/L)	15 min	30 min	45 min	60 min	75 min
BLANCO	1	95	93	91	89	87	86
0.1	2	95	78	71	66	55	52
0.2	3	95	50	43	37	25	18
0.3	4	95	23	10	3	0	0
0.4	5	95	12	0	0	0	0
0.5	6	95	0	0	0	0	0

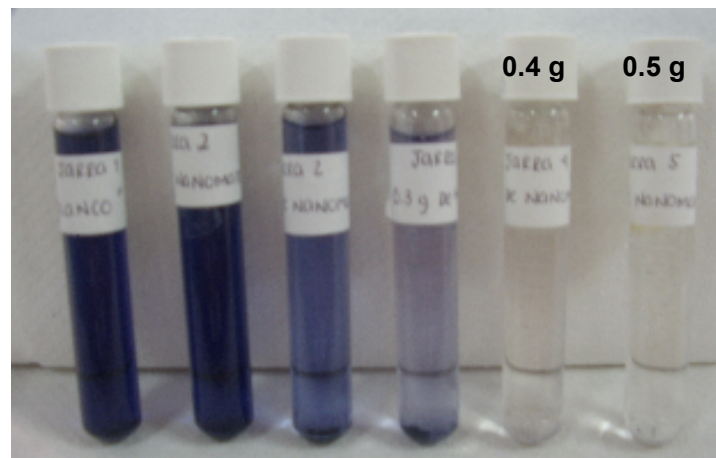
Con los resultados obtenidos en cuanto a la remoción de color de acuerdo con la Figura 4.5 se puede concluir que las mejores dosis obtenidas en esta prueba fueron 0.4 y 0.5 g/600 mL de nanomaterial de óxido de magnesio y dióxido de titanio al 50/50, teniendo eficiencias de remoción del 100% de color en 30 min de reacción.





**Figura 4.5.** Gráfica de remoción de color<sub>real</sub> en (mg/L) en la prueba con nanomaterial en polvo

En la Figura 4.6 se muestran los efluentes finales de la prueba con nanomaterial en polvo en la cual se puede observar claramente la remoción de color en los reactores con las mejores dosis.



**Figura 4.6.** Efluentes finales de la prueba con nanomaterial en polvo

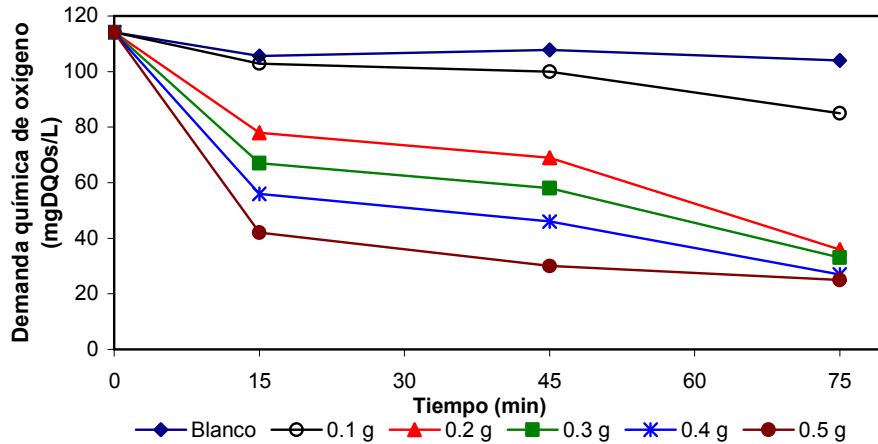
### **$DQO_{soluble}$ (mg/L)**

En cuanto a la  $DQO_{soluble}$  los datos obtenidos durante la prueba de 75 min se muestran en la Tabla 4.3. La concentración inicial de  $DQO_{soluble}$  fue de 114.11 mg/L.

**Tabla 4.3.** Remociones de  $DQO_{soluble}$  obtenidas en cada uno de los reactores durante un tiempo de 75 min

Nanomaterial g/600 mL	REACTOR	15 min	45 min	75 min
BLANCO	1	105.64	107.8	104
0.1	2	102.92	100	85
0.2	3	78	69	36
0.3	4	67	58	33
0.4	5	56	46	27
0.5	6	42	30	25

En la Figura 4.7 se puede observar la variación que presentó cada reactor en cuanto a la remoción de  $DQO_{soluble}$  obtenida durante la prueba experimental, obteniendo las mejores eficiencias de remoción cercanas al 80% en los reactores con 0.4 y 0.5 g de nanomaterial en polvo en un periodo de 75 min.



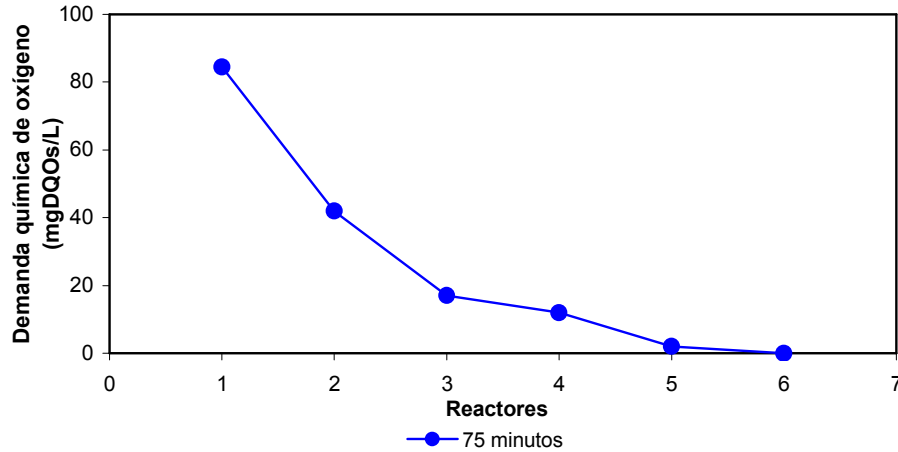
**Figura 4.7.** Gráfica de remoción de  $DQO_{soluble}$  en (mg/L) en la prueba con nanomaterial en polvo

Después de 24 horas de haber transcurrido el experimento se observó que las muestras tomadas al finalizar la prueba presentaban un sedimento en el fondo de los tubos de ensayo, donde se recolectó la muestra, por lo cual se midió nuevamente la concentración de  $DQO_{soluble}$  para ver la variación que esto presentaba. En la Tabla 4.4 se muestran las concentraciones obtenidas de la medición.

**Tabla 4.4.** Concentraciones de  $DQO_{soluble}$  (en mg/L) obtenidas después de 24 h de sedimentación

REACTOR	$DQO_{soluble}$ (mg/L)
1	84.5
2	42
3	17
4	12
5	2
6	0

La Figura 4.8 muestra una disminución significativa en la concentración de  $DQO_{soluble}$  en comparación a la obtenida. Esto se debe a la gran cantidad de partículas coloidales que están suspendidas en el agua y que, posteriormente, después de un considerable tiempo de sedimentación dejan de contribuir en los valores de  $DQO_{solubles}$  medidos.



**Figura 4.8.** Gráfica de remoción de  $DQO_{\text{soluble}}$  (mg/L) después de 24 h de sedimentación en muestras tomadas a los 75 min de reacción

### **SST (mg/L)**

Al inicio de la prueba se realizó el parámetro de SST del agua residual y del agua residual + el colorante dando los siguientes resultados:

**Agua residual** = 70 mg/L

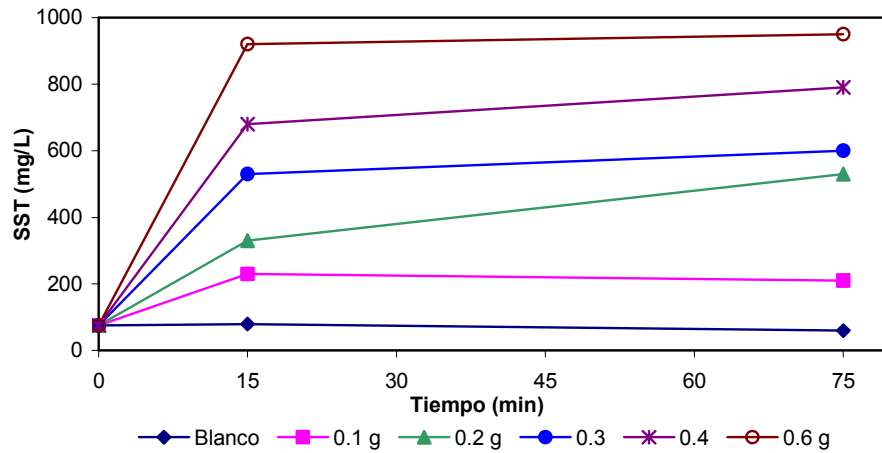
**AR + Colorante** = 75 mg/L

En la Tabla 4.5 se muestran los resultados obtenidos de la concentración de SST a los tiempos de 15 y 75 min de experimentación.

**Tabla 4.5.** Concentraciones de SST (mg/L) obtenidas a los 15 y 75 min de experimentación

REACTOR	15 min	75 min
1	80	60
2	230	210
3	330	530
4	530	600
5	680	790
6	920	950

En cuanto a los sólidos suspendidos totales se observa en la Figura 4.9 un incremento considerable en los reactores 5 y 6 con 0.4 y 0.5 g/600 mL de nanomaterial en polvo. Esto es debido a la formación de flóculos causados por la adsorción del nanomaterial ya que provoca una cierta cantidad de lodos.



**Figura 4.9.** Gráfica de SST (mg/L) a los 15 y 75 min de experimentación en la prueba con nanomaterial en polvo

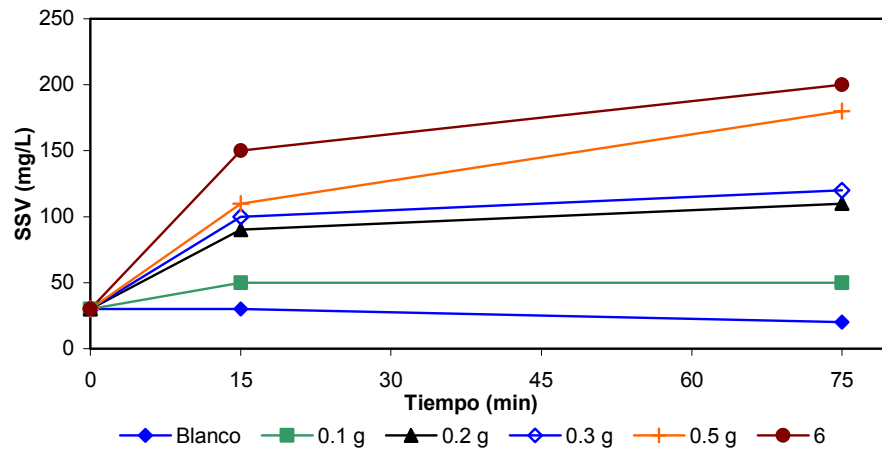
### SSV (mg/L)

En la Tabla 4.6 se muestran los datos obtenidos de la concentración de SSV (mg/L) en los intervalos de tiempo de 15 y 75 min, teniendo al inicio de la prueba una concentración de 30 mg/L.

**Tabla 4.6.** Concentraciones de SSV (mg/L) obtenidas a los 15 y 75 min de experimentación

REACTOR	15 min	75 min
1	30	20
2	50	50
3	90	110
4	100	120
5	110	180
6	150	200

Los datos obtenidos de SSV como se observa en la Figura 4.10 indican que la mayor cantidad de sólidos que prevalecen en el tratamiento son fijos debido a la relación de sólidos totales, lo cual corresponde al nanomaterial y algunos compuestos inorgánicos presentes en el agua residual.



**Figura 4.10.** Gráfica de SSV (mg/L) a los 15 y 75 min de experimentación en la prueba con nanomaterial en polvo

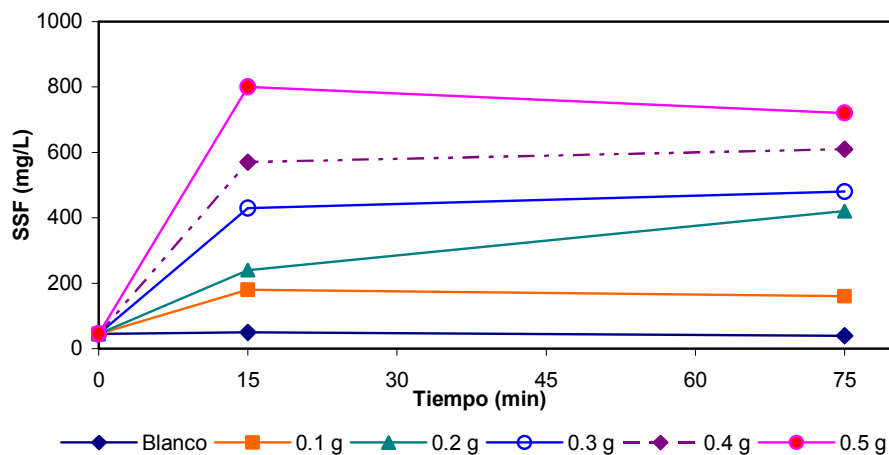
### SSF (mg/L)

Se muestran en la Tabla 4.7 los resultados obtenidos de las concentraciones de SSF (mg/L) en la experimentación en los tiempos de análisis de 15 y 75 min, teniendo como dato inicial de SSF una concentración de 45 mg/L.

**Tabla 4.7.** Concentraciones de SSF (mg/L) obtenidas a los 15 y 75 min de experimentación

REACTOR	15 min	75 min
1	50	40
2	180	160
3	240	420
4	430	480
5	570	610
6	800	720

En la Figura 4.11 puede verse con claridad que el aumento de sólidos fijos es en proporción al aumento de masa de nanomaterial en cada una de los reactores, lo cual indica que, mientras más nanomaterial se adicione al sistema, mayor cantidad de lodos tiene dependiendo de la concentración de colorante presente en el agua residual, ya que a una concentración baja y con nanomaterial en exceso éste está sedimentando sin ningún efecto positivo dentro del tratamiento.



**Figura 4.11.** Gráfica de SSF (mg/L) a los 15 y 75 min de experimentación en la prueba nanomaterial en polvo

#### 4.1.2.2 Prueba con nanomaterial en gránulos de óxido de magnesio y dióxido de titanio

Para la prueba con nanomaterial en gránulos de óxido de magnesio y dióxido de titanio se obtuvieron los siguientes resultados de la experimentación en cuanto a,  $Color_{real}$  y  $DQO_{soluble}$ .

##### **Color<sub>real</sub>**

En la Tabla 4.8 se muestran las remociones obtenidas durante la experimentación con el nanomaterial en gránulos. Los intervalos de tiempo en los que se muestreo fueron de 15 min durante 75 min, iniciando con una concentración de colorante azul negro directo de 95 mg/L, obteniendo como máxima remoción un 85% con dosis de 1 g de gránulos de óxido de magnesio.

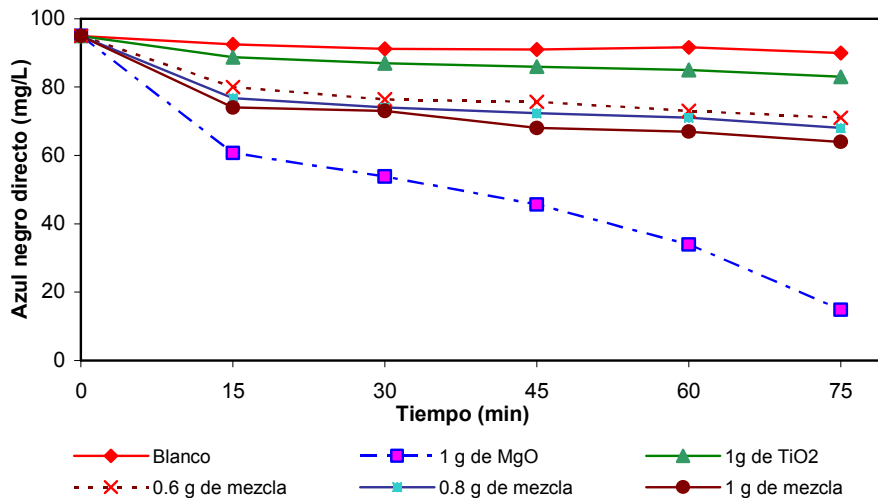
**Tabla 4.8.** Remociones de color real (mg/L) obtenidas en la prueba con nanomaterial en gránulos durante 75 min

NANOMATERIAL EN GRÁNULOS		REACTOR	Ci	15 min	30 min	45 min	60 min	75 min
TiO <sub>2</sub>	MgO							
0	0	1	95	92.5	91.2	91	91.6	90
0	1	2	95	60.7	53.8	45.6	33.9	14.8
1	0	3	95	88.7	87	86	85	83
0.3	0.3	4	95	80	76.4	75.7	73	71
0.4	0.4	5	95	76.7	74	72.3	71	68
0.5	0.5	6	95	74	73	68	67	64

Es notable la poca efectividad que presenta el nanomaterial en gránulo en cuanto a la adsorción del colorante y sobre todo la baja eficiencia cuando los óxidos metálicos se encuentran por separado. En la Figura 4.12 se observa que el reactor 2, que corresponden a 1 g de gránulos de óxido de magnesio, presentó la mejor eficiencia de toda la prueba, obteniendo un 85% de remoción de color, mientras que el reactor 3 que contenía 1 g de gránulos de dióxido de titanio sólo presentó un 13% de remoción.

Los demás reactores estaban constituidos por diferentes masas de nanomaterial en gránulo del cual cada óxido correspondía al 50% en masa.

La poca eficiencia que presentó esta prueba se debió a que el nanomaterial en polvo presenta mayor área superficial que el nanomaterial en gránulo. También puede ser posible que cuando el nanomaterial está constituido por ambos óxidos tenga mayor efectividad, pero habría que hacer experimentos para corroborar esto, lo que está fuera del alcance de este estudio.



**Figura 4.12.** Gráfica de remoción de color real durante la prueba de jarras con nanomaterial en gránulo

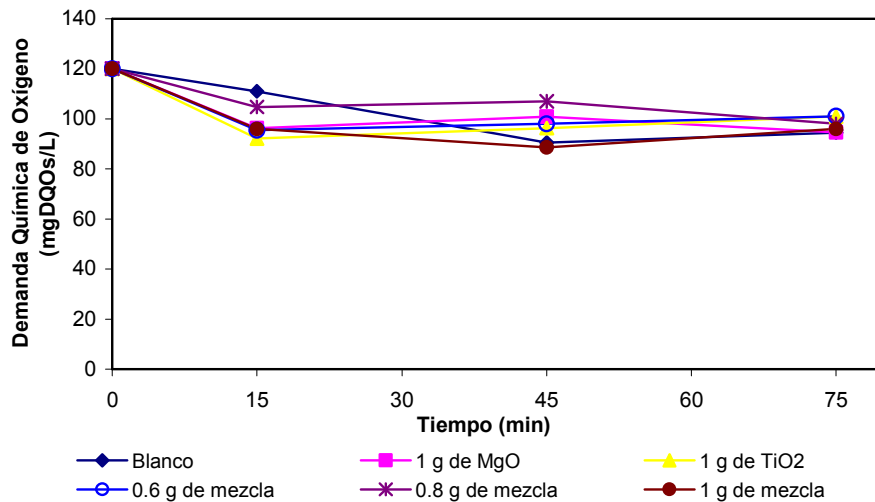
### **$DQO_{soluble}$ (mg/L)**

En la Tabla 4.9 se presentan los resultados obtenidos en cuanto al parámetro de  $DQO_{soluble}$  en los intervalos de tiempo de 15, 45 y 75 min, la prueba se inició con una concentración de  $DQO_{soluble}$  de 120 (mg/L) observando que la remoción de ésta fue casi nula obteniendo un 17% de remoción en el reactor 2 con 1 g de gránulos de óxido de magnesio.

**Tabla 4.9.** Remociones de  $DQO_{\text{soluble}}$  (mg/L) obtenidas en la prueba con nanomaterial en gránulos durante un tiempo de 75 min

REACTOR	15 min	45 min	75 min
1	111	90.6	94.5
2	96.4	100.9	94.7
3	92.1	96.4	101
4	95.5	98	101
5	104.8	107	98
6	96	88.7	96

En la Figura 4.13 se puede observar que la remoción de la materia orgánica medida como  $DQO_{\text{soluble}}$  no se llevó a cabo con éxito en la prueba, obteniendo como máximo un porcentaje de remoción del 17% en el reactor 2, el cual contenía gránulos de óxido de magnesio. Se concluye de estas pruebas, que el nanomaterial en gránulo no es efectivo para la remoción de DQO en el tratamiento de decoloración en este sistema.



**Figura 4.13.** Gráfica de remoción de materia orgánica medida como  $DQO_{\text{soluble}}$  (mg/L) a los tiempos de 15, 45 y 75 min de experimentación en la prueba con nanomaterial en gránulos

Posteriormente, al igual que la prueba con nanomaterial en polvo se dejó sedimentar por un lapso de tiempo de 24 h, los resultados que se obtuvieron se resumen en la Tabla 4.10.

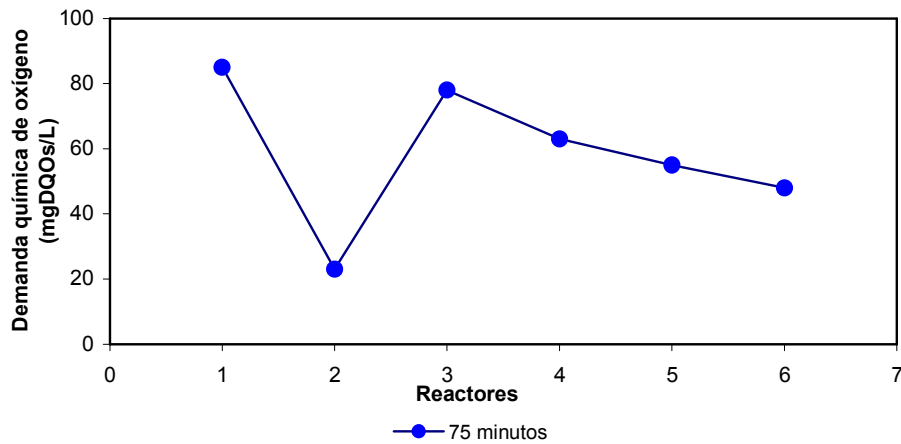
En la Figura 4.14 se observa que la mejor eficiencia se obtuvo en el reactor 2, el cual contenía 1 g de gránulos de óxido de magnesio, dando un 80% de eficiencia de remoción de  $DQO_{\text{soluble}}$ . Debido a que es poco común que en los tratamientos se



tengan tiempos de sedimentación mayores de 2 a 3 h se concluye que la presentación del nanomaterial en gránulo no es eficiente para este tratamiento, ni aún el óxido de magnesio que presentó mejores eficiencias.

**Tabla 4.10.** Concentraciones de  $DQO_{\text{soluble}}$  sedimentada por 24 h

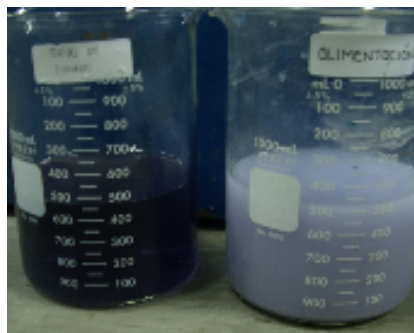
REACTOR	FIN DE LA PRUEBA
1	85
2	23
3	78
4	63
5	55
6	48



**Figura 4.14.** Gráfica de remoción de  $DQO_{\text{soluble}}$  (mg/L) sedimentada por 24 h en la prueba con nanomaterial en gránulos

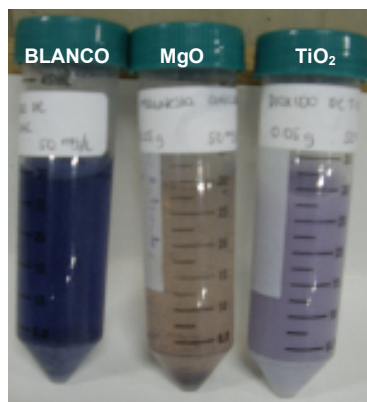
#### 4.1.2.3 Prueba con óxidos comerciales

Esta prueba no se finalizó debido a que al inicio de la experimentación al adicionar el óxido de magnesio a los reactores se formó una suspensión en forma lechosa como se muestra en la Figura 4.15. Se dejó sedimentar la suspensión durante 24 h y finalmente se concluyó que el óxido de magnesio comercial no es tan eficiente en el tratamiento como el nanomaterial. Con respecto al dióxido de titanio éste no tuvo ninguna influencia sobre la decoloración del colorante ya que al adicionarse en la solución se asentó en el fondo del vaso de precipitado (Figura 4.15) y no removió en lo absoluto.



**Figura 4.15.** Muestras de adsorción con óxido de magnesio y dióxido de titanio comerciales

Las muestras con óxidos comerciales se dejaron sedimentar durante 3 días (Figura 4.16) observando que la muestra con óxido de magnesio comercial tuvo una decoloración tornándose a un color café oscuro, mientras que la muestra con dióxido de titanio siguió teniendo la consistencia de una mezcla lechosa, por lo cual, ni aún con el tiempo de contacto de los óxidos comerciales con la solución de colorante durante 3 días fueron obtenidos resultados exitosos.



**Figura 4.16.** Muestras de óxidos comerciales sedimentadas por 3 días

### 1.1.3 Isotermas de adsorción

El objetivo de las isotermas de adsorción es evaluar la capacidad de adsorción del nanomaterial para la remoción del colorante azul negro directo en el agua residual.

A continuación se presentan los resultados obtenidos de las isotermas de Freundlich y de Langmuir, realizadas a una temperatura de 25°C.

#### 4.1.3.1 Isoterma de Freundlich

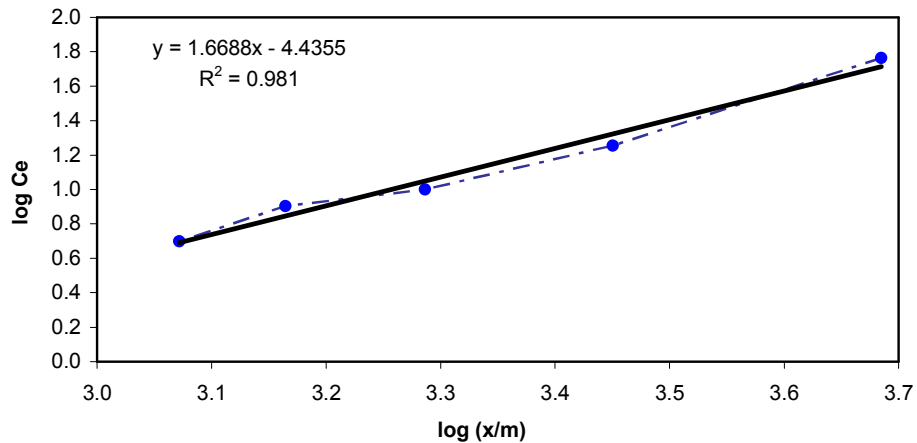
Una vez realizada la prueba se analizaron los datos obtenidos de acuerdo a las ecuaciones que se presentaron en la metodología para la isoterma de Freundlich dando como resultado los valores presentados en la Tabla 4.11.

**Tabla 4.11.** Resultados de los valores de la isoterma de Freundlich

Isoterma de Freundlich						
C <sub>0</sub> (mg/L)	C <sub>e</sub> (mg/L)	x (mg)	m (g)	x/m	log (x/m)	log C <sub>e</sub>
300	52	96	0.1	960	2.9823	1.7160
300	38	164	0.2	820	2.9138	1.2553
300	18	190	0.3	633	2.8016	0.6990
300	8	194	0.4	485	2.6857	0.4771
300	3	198	0.5	396	2.5977	0.0000

Posteriormente se graficó **log (x/m)** con respecto al **log C<sub>e</sub>** (Figura 4.17) para obtener la isoterma y así el factor de correlación para, posteriormente, poder hacer una comparación con la isoterma de Langmuir.

El factor de correlación resultante de la isoterma de Freundlich fue del **98.1%**.



**Figura 4.17.** Gráfica de la isoterma de Freundlich

Por lo tanto:

$$1/n = 1.6688$$

$$n = 0.599$$

$$\log K_f = 4.4355$$

$$K_f = 2.73 \times 10^4$$

La ecuación obtenida para la isoterma de Freundlich fue la siguiente:

$$\frac{x}{m} = X = 2.73 \times 10^4 C_e^{1/0.599}$$

#### 4.1.3.2 Isotherma de Langmuir

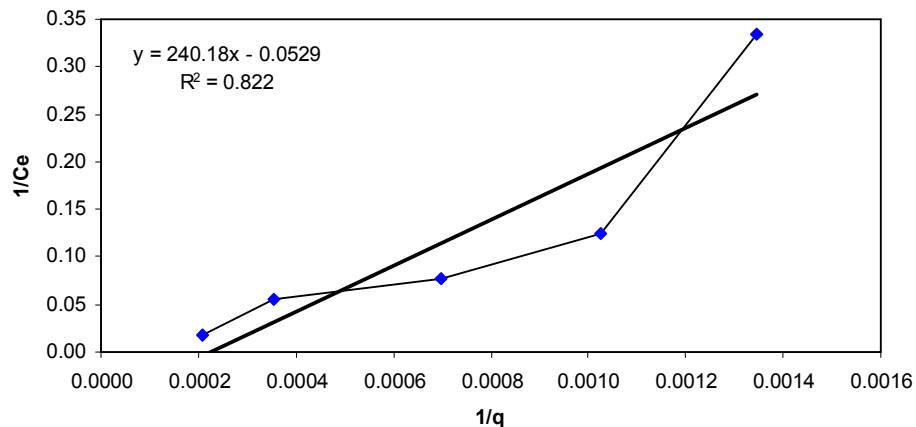
En la Tabla 4.12 se muestran los datos obtenidos de la isoterma de Langmuir en la prueba con nanomaterial en polvo (50/50%) de óxido de magnesio y dióxido de titanio, teniendo una concentración inicial del colorante azul negro directo de 100 mg/L.

**Tabla 4.12.** Resultados de los valores de la isoterma de Langmuir

Isotherma de Langmuir						
C <sub>0</sub> (mg/L)	C <sub>e</sub> (mg/L)	x (mg)	m (g)	q=x/m	1/q	1/C <sub>e</sub>
100	52	96	0.1	960	0.0010	0.0192
100	18	164	0.2	820	0.0012	0.0556
100	11	190	0.4	475	0.0021	0.2000
100	5	194	0.6	323	0.0031	0.3333
100	3	198	0.8	248	0.0040	1.0000

Posteriormente, se graficó (**1/q**) con respecto a (**1/C<sub>e</sub>**), como se muestra en la Figura 4.18, para obtener la isoterma y el factor de correlación.

El factor de correlación resultante de la isoterma de Langmuir fue del 82.2%.



**Figura 4.18.** Gráfica de la isoterma de Langmuir

Dados los resultados obtenidos en ambas isotermas y respecto al factor de correlación de cada una, se eligió trabajar con la isoterma de adsorción de Freundlich ya que presentó un 98.1% siendo este el valor más alto del análisis.

## 4.2 Caracterización del inóculo

Se realizó la caracterización del lodo utilizado como inóculo en los sistemas experimentales de lodos activados y en los reactores discontinuos secuenciados. La proporción utilizada fue del 20% con respecto al volumen total de cada reactor. Los resultados se muestran en la Tabla 4.13.

**Tabla 4.13.** Tabla de parámetros realizados al inóculo proveniente de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales Municipales del IMTA (PTARM-IMTA)

Parámetro	PTARM-IMTA
Sólidos suspendidos totales (mg/L)	8220
Sólidos suspendidos volátiles (mg/L)	5215
Sólidos sedimentables (mL/L)	970
pH (unidades)	7.2
Índice volumétrico de lodos (mL/g)	157

## 4.3 Arranque y aclimatación de los sistemas biológicos

### 4.3.1 Arranque de los sistemas de lodos activados

El arranque de los reactores (lodos activados y testigo) se llevó a cabo con los parámetros de control mostrados en la Tabla 4.14. La duración de los ciclos fue variable dependiendo de la aclimatación de la biomasa al agua residual y a las diferentes concentraciones (20, 40, 60, 80 y 100 mg/L) del colorante azul negro directo.

**Tabla 4.14.** Parámetros de operación en el arranque de los sistemas de LA

Parámetro	Lodos activados	Testigo
Nanomaterial (50/50% MgO/TiO <sub>2</sub> ), g	4	0
Volumen total del reactor empacado, L	6	6
Volumen de lodos activados, L	1.2 L	1.2
SSV de lodos activados, mg/L	5215	5840
Temperatura dentro del reactor, °C	25 ± 1	24 ± 1
Flujo de aire en fase aerobia, L/min	3.5	3.5
O. D. en fase aerobia, mg/L	4	4

### 4.3.2 Aclimatación del sistema de lodos activados

La estrategia de operación con la cual se arrancó el sistema de lodos activados como ya se dijo en la metodología fue la de eficiencias fijas (Melgoza *et al.*, 2000). En los procesos de biodegradación, la estrategia de arranque del sistema es un factor muy importante ya que de ésta depende el nivel de inducción de los microorganismos al componente tóxico (Buitrón y Ortiz, 1997).

El reactor de lodos activados y el reactor control, trabajaron durante su operación con tiempos de residencia hidráulica de  $25\text{h} \pm 0.89$  y  $24.9\text{h} \pm 0.903$  respectivamente, permitiendo el tiempo necesario a los microorganismos para poder degradar al menos el 80% de la materia orgánica y la remoción de color. La aclimatación de los reactores se logró en el ciclo 10 a una concentración de colorante azul negro directo de 20 mg/L.

Debido a que los tiempos de reacción fueron constantes y las eficiencias de remoción globales del colorante azul negro directo para el reactor de lodos activados fueron del 91%, se consideró que la biomasa estaba aclimatada. No obstante, el reactor testigo presentó porcentajes de remoción de color del 83%, obteniendo así también su aclimatación. El criterio que se utilizó para cada cambio de concentración fue, que la degradación global del colorante fuera del 80% como mínimo durante 5 ciclos repetitivos.

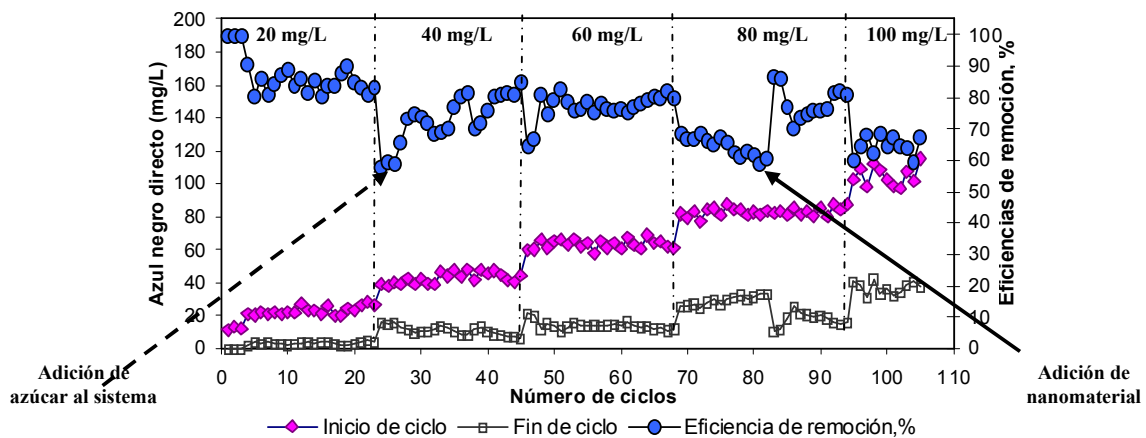
Los parámetros que se determinaron durante la aclimatación de ambos reactores se muestran en la Tabla 4.15. Los valores de OD se mantuvieron entre 3.5 mg/L, indicando las condiciones oxidativas en los reactores. La temperatura se mantuvo constante a  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ; el pH durante el inicio del ciclo tuvo valores promedio de 7.4 unidades y, al final, valores promedio de 8.1 unidades. La remoción de DQO estuvo entre el 89% y 77%, respectivamente.

**Tabla 4.15.** Parámetros determinados durante la etapa de aclimatación del reactor de lodos activados y el reactor testigo

Parámetro	Lodos activados (fin de ciclo)	TESTIGO (fin de ciclo)
T, °C	$25 \pm 1$	$25 \pm 1$
pH, unidades	$8.2 \pm 0.16$	$8 \pm 0.46$
OD (mg/L)	$4.1 \pm 0.34$	$3.5 \pm 0.31$
Azul negro directo (mg/L)	$2.17 \pm 1.62$	$5.5 \pm 1.71$
Color, escala (Pt-Co)	$169 \pm 17.14$	$230 \pm 26.54$
DQO <sub>s</sub> , (mg/L)	$18.8 \pm 4.7$	$34.21 \pm 5.34$

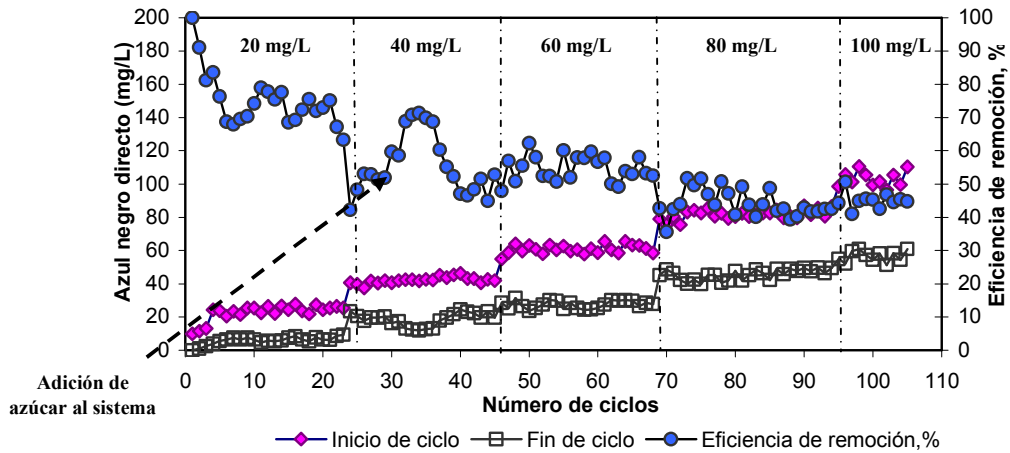
### 4.3.3 Operación de reactores de lodos activados

Después de la aclimatación de la biomasa al agua residual y al colorante azul negro directo, el reactor operó durante 95 días (95 ciclos). La concentración aumentó a 40 mg/L, observándose los mismos tiempos de reacción de  $25 \text{ h} \pm 0.89$  y  $24.9 \text{ h} \pm 0.903$  para el reactor de lodos activados y el reactor testigo a pesar del aumento de concentración, esto debido a que el nanomaterial en el sistema funcionó como un amortiguador a los cambios bruscos de concentración permitiendo así la aclimatación de los microorganismos. Las eficiencias promedio obtenidas en la remoción del colorante azul negro directo durante toda la experimentación fueron del 73% para el reactor de lodos activados y 59% para el reactor testigo. En la Figura 4.19 se observa la evolución de la degradación del colorante azul negro directo en el reactor de lodos activados con concentraciones de 20, 40, 60, 80 y 100 mg/L, pudiéndose observar que en cada aumento de la concentración las eficiencias de remoción del colorante bajaron en los primeros tres ciclos y posteriormente aumentaron, esto debido a la aclimatación de la biomasa al compuesto tóxico. En el ciclo 69 se observa que las eficiencias de remoción del colorante bajaron por el aumento de concentración, provocando una intoxicación de la biomasa obteniendo como máxima remoción del colorante el 55%. Esto se debió a que el nanomaterial presente en el sistema se saturó y los microorganismos quedaron expuestos al colorante provocando una inhibición. En ese momento, debido a la baja eficiencia de remoción del colorante se decidió agregar una cantidad igual de nanomaterial de óxido de magnesio y dióxido de titanio al 50/50% como se arrancó el sistema, dando como resultado un aumento en la remoción del colorante del 80%. Pero, al cambiar la concentración de 80 a 100 mg/L, nuevamente volvieron a bajar las eficiencias al 65%.



**Figura 4.19.** Evolución de la biodegradación del colorante azul negro directo en el reactor de lodos activados

En la Figura 4.20 se observa la evolución de la degradación del colorante azul negro directo en el reactor testigo de lodos activados. Debido a que el tiempo de residencia hidráulica y el cambio de concentraciones se mantenían igual que en el reactor con nanomaterial, la biomasa no tuvo el tiempo necesario para poder asimilar completamente el colorante, por lo cual las eficiencias de remoción alcanzadas durante su operación fue de, en promedio, 59%.

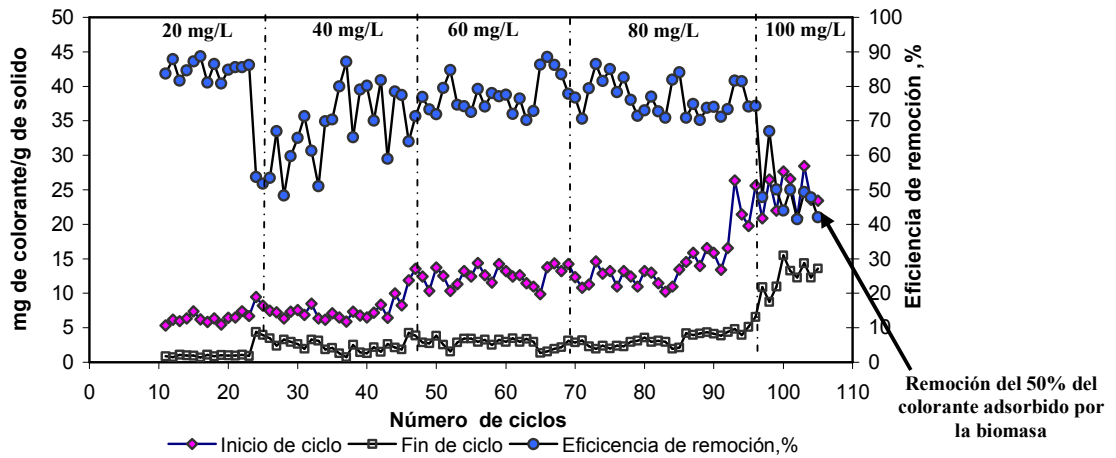


**Figura 4.20.** Evolución de la biodegradación del colorante azul negro directo en el reactor testigo de lodos activados

Se realizaron pruebas de extracción con metanol del colorante azul negro directo a la biomasa después del ciclo 10 en los reactores de lodos activados y testigo, como se indica en la metodología, para verificar que realmente el colorante estaba siendo biotransformado y no adsorbido por los microorganismos.

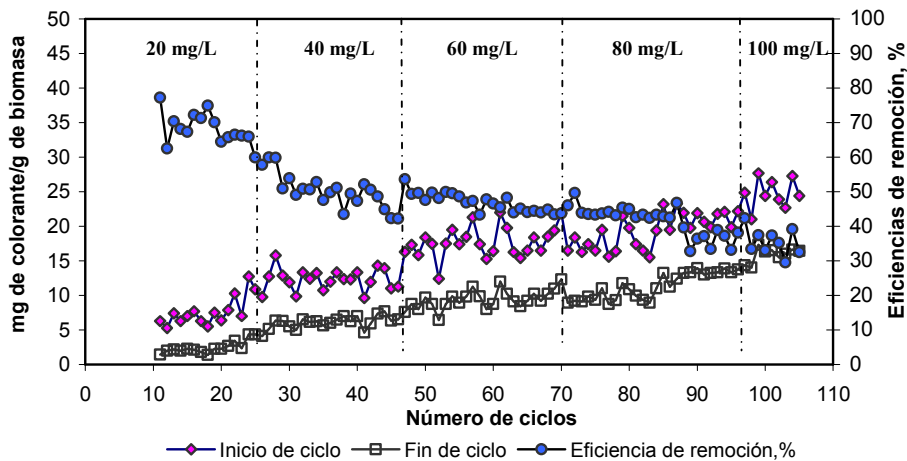
En la Figura 4.21 se muestra la evolución de la prueba de extracción con metanol para el reactor de lodos activados iniciando en el ciclo 10, observando que al inicio de los ciclos la biomasa adsorbía aproximadamente de un 15 a 25% de la concentración inicial del colorante, pero posteriormente al final de los ciclos el colorante era removido. Al aumentar la concentración a 100 mg/L en el ciclo 95 la biomasa sólo removió un 50% del colorante que había adsorbido.





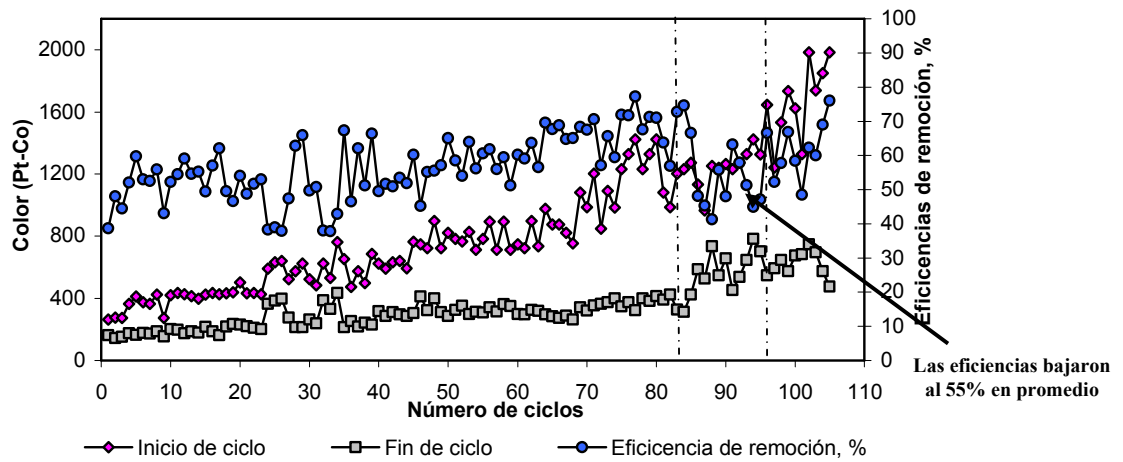
**Figura 4.21.** Extracción con metanol del colorante azul negro directo a la biomasa durante la evolución del reactor de lodos activados

En la Figura 4.22 se muestra la evolución de la prueba de extracción con metanol para el reactor testigo de lodos activados. Se observa que, al paso de los ciclos, la biomasa se volvió más susceptible a los cambios de concentración. Esto dió como consecuencia la intoxicación de los microorganismos por el colorante y así una baja eficiencia de remoción. Se tuvo en promedio el 45% de remoción del colorante adsorbido por la biomasa.

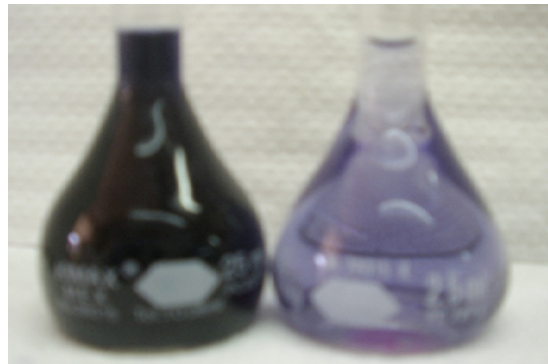


**Figura 4.22.** Extracción con metanol del colorante azul negro directo a la biomasa durante la evolución del reactor testigo de lodos activados

La remoción global promedio del color (Pt-Co) para el reactor de lodos activados durante el arranque, hasta el ciclo 82 fue del 70%, posteriormente las eficiencias de remoción disminuyeron al 55%, como se muestra en la Figura 4.23. En la Figura 4.24 se presentan muestras del reactor del ciclo 67 teniendo eficiencias de remoción de color del 74%. Se observan el cambio de color de un tono azul intenso disminuyendo a un tono más claro después de 24 h de reacción.

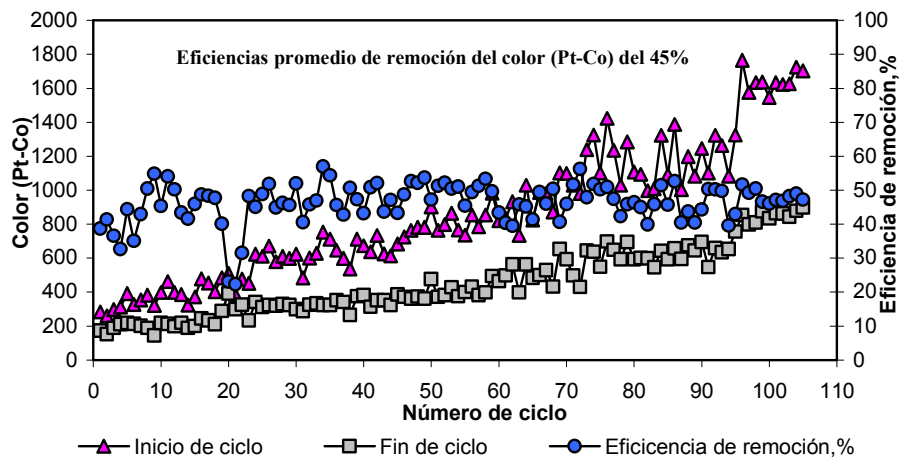


**Figura 4.23.** Evolución de la remoción del color (Pt-Co) en el tratamiento del colorante azul negro directo en el reactor de lodos activados



**Figura 4.24.** Influyente y efluente del tratamiento del colorante azul negro directo en el ciclo 67 a una concentración de 60 mg/L

Los resultados de las eficiencias de remoción para el tratamiento en el reactor testigo de lodos activados se muestran en la Figura 4.25. Se observa una remoción promedio del 45%.

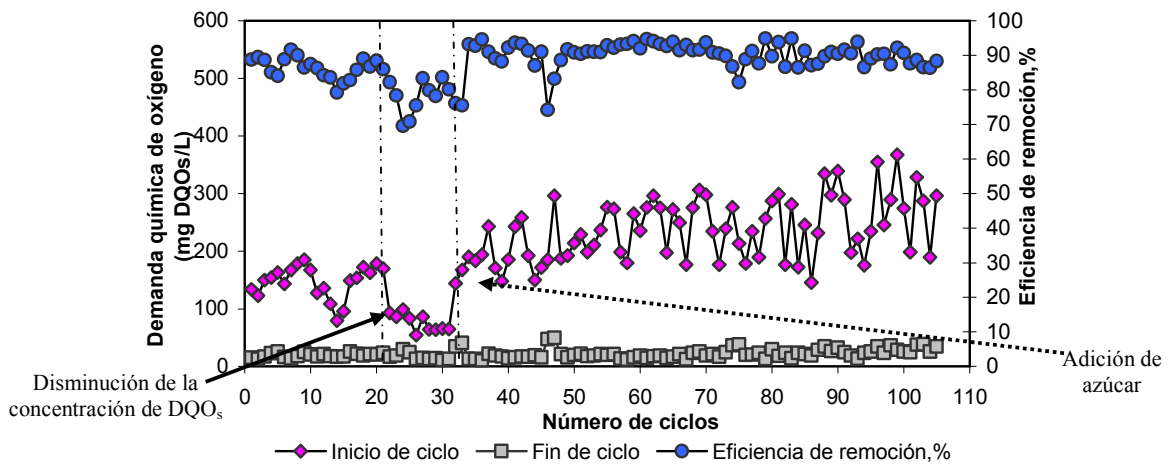


**Figura 4.25.** Evolución de la remoción del color (Pt-Co) en el tratamiento del colorante azul negro directo en el reactor testigo de lodos activados

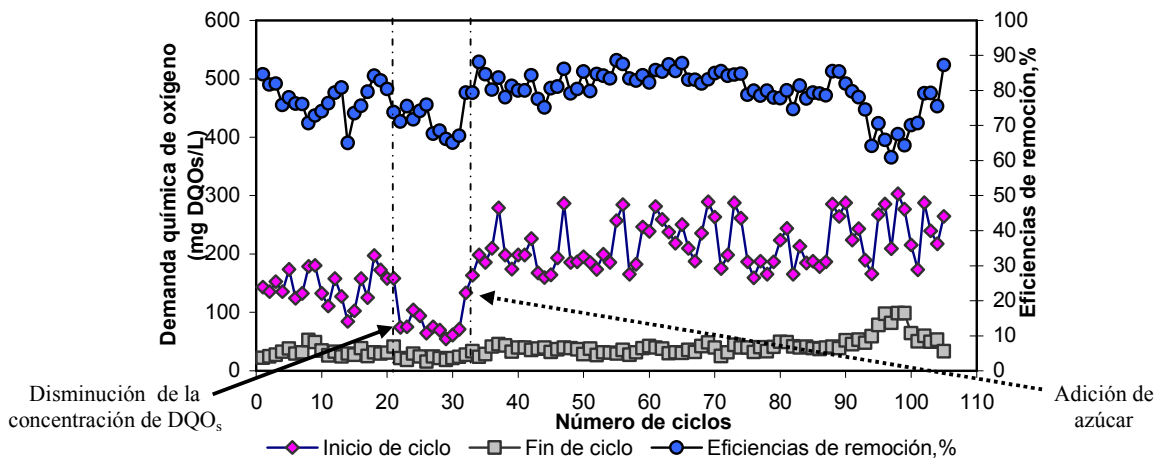
Durante la operación del reactor de lodos activados, el pH al inicio y fin de ciclo se mantuvo en valores de  $7.46 \pm 0.105$  y  $8.18 \pm 0.167$ , respectivamente. El sistema se mantuvo en condiciones adecuadas para llevar a cabo las reacciones de oxidación para la biodegradación del colorante azul negro directo. En cuanto a la evolución del pH para el reactor testigo de lodos activados se tuvieron al inicio y fin de ciclo valores promedio de  $7.45 \pm 0.101$  y  $8 \pm 0.467$ , observando una disminución del pH hasta 6 unidades durante los ciclos del 94 al 100. Esto se debió a un flujo de aire excesivo, lo cual originó la formación de espuma, producto del desarrollo de bacterias filamentosas dentro del reactor pero, posteriormente, después del ciclo 100, el valor de pH se mantuvo constante en valores promedio de 7.9 unidades.

Para el control de la degradación del colorante azul negro directo como carga orgánica en el reactor de lodos activados y el testigo, se determinó la demanda química de oxígeno soluble ( $DQO_s$ ), debido a que inicialmente se midió como demanda química de oxígeno total ( $DQO_t$ ) pero los valores obtenidos eran mayores a los del influente debido a la alta concentración de sólidos suspendidos, por lo cual se procedió a centrifugar las muestras para llevar a cabo el análisis.

En las Figuras 4.26 y 4.27, se observa una disminución de  $DQO_s$  en el influente del ciclo 20 al 30. Esto se debió a que el agua residual de la PTARM del IMTA estaba muy diluida por causa de las lluvias por lo que hubo una disminución de nutrientes a los microorganismos y una baja eficiencia en cuanto a la remoción del colorante, como se puede observar en las Figuras 4.19 y 4.20. Debido a que la  $DQO_s$  de la planta de tratamiento de aguas residuales del IMTA era de 50 mg/L, se propuso aumentar la carga orgánica adicionando azúcar (sacarosa) como cosustrato a ambos reactores. Este cosustrato es fácilmente biodegradable por los microorganismos, por lo cual nuevamente se registraron valores promedio de  $DQO_s$  en el influente de 235 mg/L. Las remociones promedio obtenidas durante la operación de los reactores de lodos activados y el reactor testigo fueron del 90 y 78%, respectivamente.



**Figura 4.26.** Evolución de la remoción de materia soluble medida como DQO<sub>s</sub> en el tratamiento del colorante azul directo en el reactor de lodos activados



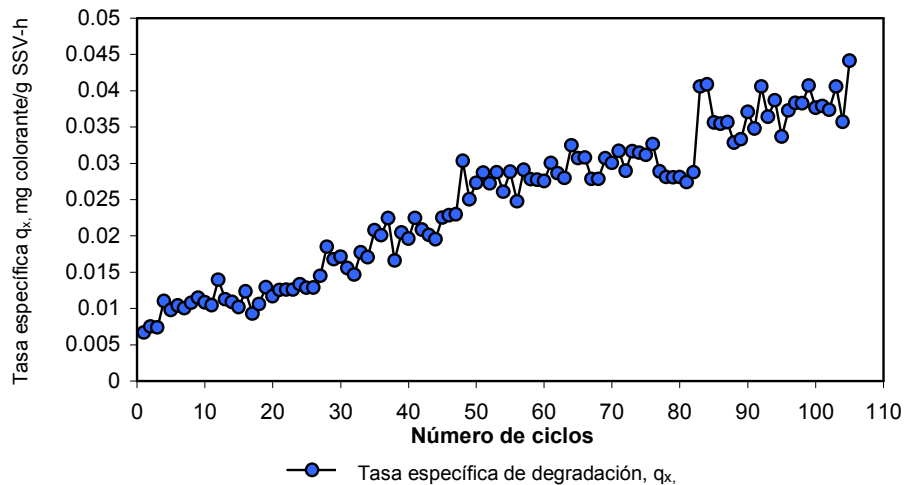
**Figura 4.27.** Evolución de la remoción de materia soluble medida como DQO<sub>s</sub> en el tratamiento del colorante azul negro directo en el reactor testigo de lodos activados

El control de la remoción de N-NH<sub>4</sub> y N-NO<sub>3</sub> en el reactor de lodos activados y testigo inició en el ciclo 25.

El nitrógeno amoniacal en el influente del reactor de lodos activados tuvo valores promedio de 27 mg/L teniendo eficiencias de remoción en la evolución del reactor del 95%, obteniendo al final del ciclo concentraciones de N-NO<sub>3</sub> de  $25 \pm 8.01$  indicando la nitrificación en el sistema. En el reactor testigo de lodos activados la remoción promedio que se obtuvo durante la evolución del reactor fue del 87%, teniendo una concentración de N-NO<sub>3</sub> al final del ciclo de  $17 \pm 7.99$  indicando también el proceso de nitrificación.

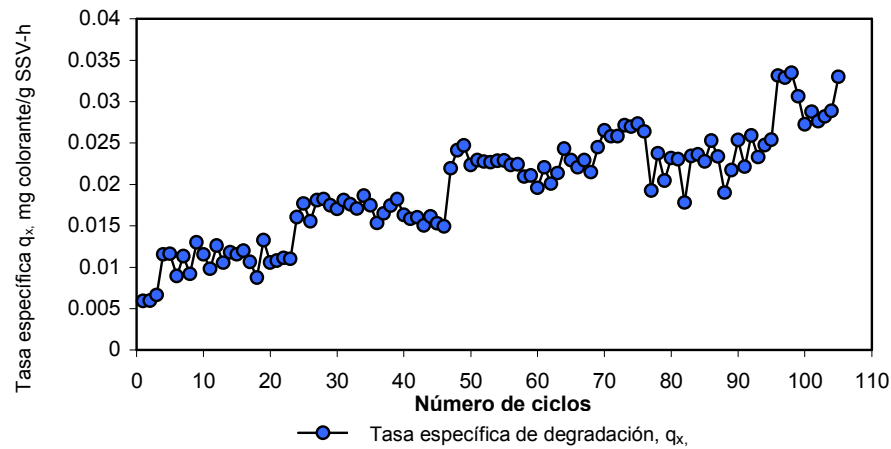
#### 4.3.4 Tasas de degradación

La evolución de la tasa de degradación específica indica la adaptación de la biomasa al consumo de sustrato. En la Figura 4.28 se muestra el incremento de la tasa de degradación específica del colorante azul negro directo durante la operación del reactor de lodos activados, observándose que a medida que la concentración del colorante fue incrementándose, también lo hizo la tasa de degradación. En las concentraciones de 20, 40, 60, 80 y 100 mg/L la tasa específica promedio de degradación fue de 0.011, 0.018, 0.028, 0.031 y 0.038 mg/gSSV-h, respectivamente, para un TRH de  $24 \pm 1$  h. La máxima tasa específica de degradación en el sistema fue de 0.044 mg/gSSV-h.



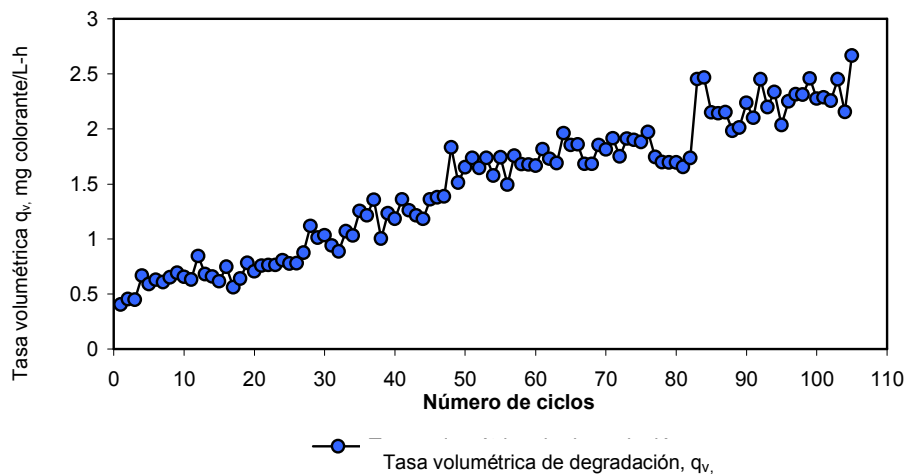
**Figura 4.28.** Tasa de degradación específica  $q_x$ , del colorante azul negro directo durante la operación del reactor de lodos activados

En la Figura 4.29 la tasa específica de degradación durante la evolución del reactor testigo en las concentraciones de 20, 40, 60, 80 y 100 mg/L fue de 0.006, 0.016, 0.021, 0.023 y 0.019 mg/gSSV-h, respectivamente, para un TRH de  $24 \pm 1$  h. La máxima tasa específica de degradación en el sistema fue de 0.033 mg/gSSV-h.



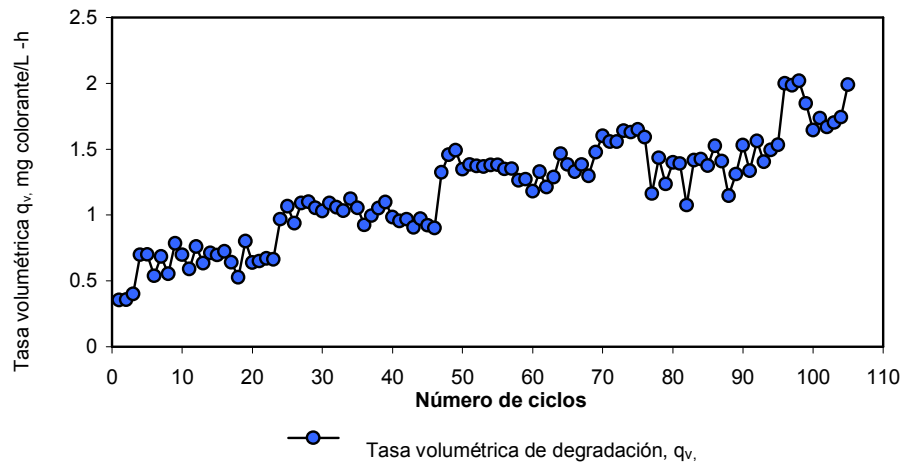
**Figura 4.29.** Tasa de degradación específica  $q_x$ , del colorante azul negro directo durante la operación del reactor testigo de lodos activados

Con respecto a la tasa volumétrica de degradación del colorante azul negro directo, en la Figura 4.30 se observa que al incrementarse la concentración del colorante también lo hizo la tasa volumétrica de degradación. En las concentraciones de 20, 40, 60, 80 y 100 mg/L del colorante, la tasa volumétrica de degradación promedio fue de 0.68, 1.08, 1.68, 1.99 y 2.31 mg colorante/L-h para un TRH de  $24 \pm 1$  h. La máxima tasa volumétrica de degradación fue de 2.66 mg colorante/L-h.



**Figura 4.30.** Tasa volumétrica de degradación  $q_v$ , del colorante azul negro directo durante la operación del reactor de lodos activados

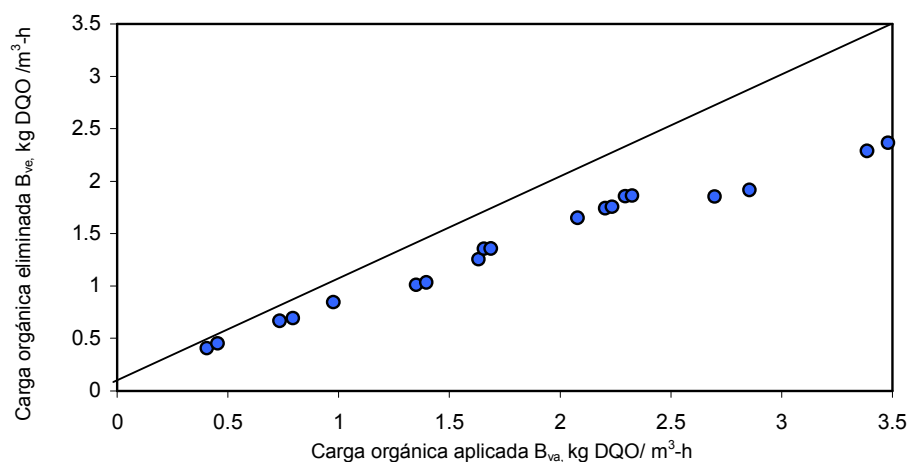
En la Figura 4.31 se muestra la evolución de la tasa volumétrica de degradación durante la operación del reactor testigo de lodos activados teniendo como valores 0.055, 0.98, 1.237, 1.346 y 1.546 mg colorante/L-h para un TRH de  $24 \pm 1$  h. La máxima tasa volumétrica de degradación fue de 1.99 mg colorante/L-h.



**Figura 4.31.** Tasa volumétrica de degradación  $q_v$ , del colorante azul negro directo durante la operación del reactor testigo de lodos activados

#### 4.3.5 Cargas orgánicas

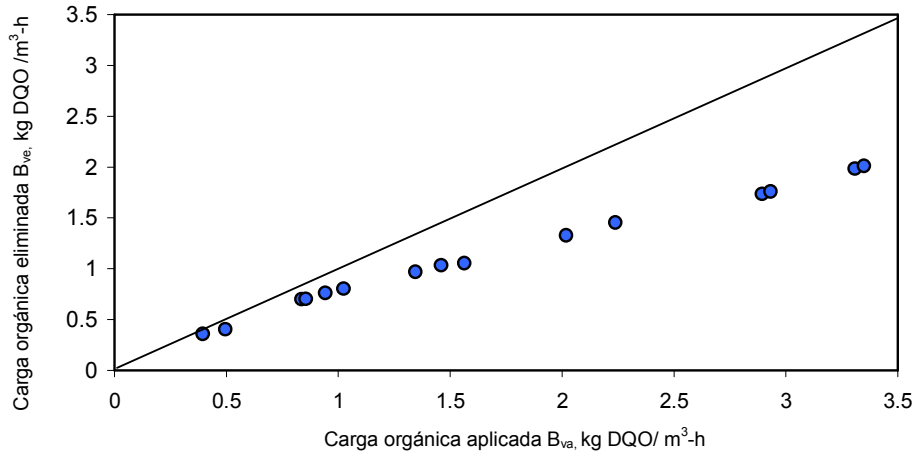
Las cargas orgánicas aplicadas y removidas o eliminadas en el reactor de lodos activados se muestran en la Figura 4.32. Se observó el aumento de la carga orgánica removida a medida que aumentaba la carga aplicada, alcanzando mayores eficiencias de remoción del colorante azul negro directo. En las concentraciones de 20, 40, 60, 80 y 100 mg/L de colorante, la carga orgánica aplicada fue de 0.91, 1.46, 2.13, 2.91 y 3.43 kg de DQO/m<sup>3</sup>-h, respectivamente. Los puntos que caen en la línea de 45° indican que se ha removido el 100% de la carga orgánica que se ha aplicado al reactor.



**Figura 4.32.** Carga orgánica aplicada y eliminada en el reactor de lodos activados

En la Figura 4.33 se muestra la evolución de la carga orgánica aplicada durante la operación del reactor testigo de lodos activados teniendo como valores 0.714, 0.96, 1.42, 2.01 y 3.13 DQO/m<sup>3</sup>-h, durante la evolución del sistema. Nuevamente los puntos que caen en la línea de 45° indican que se ha removido el 100% de la carga

orgánica que se ha aplicado al reactor. Se observó que las cargas removidas en el reactor de lodos activados fueron mayores que en el reactor testigo, teniendo una mayor aproximación de los puntos a la línea de 45°, indicando esto, una mayor eficiencia de remoción en el sistema con nanomaterial.



**Figura 4.33.** Carga orgánica aplicada y eliminada en el reactor testigo de lodos activados

En la Tabla 4.16 se muestra la comparación de los resultados obtenidos para el reactor de lodos activados con nanomaterial y el reactor testigo teniendo un tiempo promedio de residencia hidráulico de 25 h para ambos. Se observa que el reactor con nanomaterial presentó mayores eficiencias de remoción en cuanto al colorante azul negro directo y remoción de materia orgánica, debido a que el nanomaterial actuó como adsorbente en el sistema dejando a los microorganismos expuestos a concentraciones bajas de colorante. Esto propicio que los microorganismos pudieran aclimatarse al sustrato. Los resultados obtenidos para este sistema no fueron los esperados, ya que se había pronosticado debido a las pruebas preliminares que las remociones de colorante podrían alcanzar hasta un 90% de remoción utilizando el nanomaterial. La configuración del reactor y la distribución de aire no logró una perfecta homogenización del nanomaterial en el sistema provocando la acumulación de este en las esquinas del reactor y así una disminución en su eficiencia. En cuanto al reactor de lodos activados testigo, los cambios de concentración desestabilizaron el sistema ya que los microorganismos adsorbieron el colorante sin poderlo metabolizar provocando una inhibición de estos. Se realizó una comparación de medias entre ambos procesos pudiendo observar que las diferencias no fueron significativas teniendo únicamente un 10% de diferencia entre los procesos utilizando ( $p < 0.05$ ). La máxima remoción que se obtuvieron en el reactor de lodos activados con nanomaterial y el reactor testigo fue de 75 y 64%, respectivamente.



**Tabla 4.16** Comparación de los reactores de lodos activados en la degradación del colorante azul negro directo

REACTORES	TRH (h)	Color (Pt-Co) %	Colorante (%)	DQO (%)	NH <sub>4</sub> (%)
<b>LODOS ACTIVADOS NANOMATERIAL</b>	25.01±0.89	56.6±9.11	75.71±8.13	88.15±5.32	94.64±6.64
<b>LODOS ACTIVADOS TESTIGO</b>	24.97±0.903	46.34±5.82	64.32±11.49	78.71±6.23	85.5±4.78

Las concentraciones de biomasa en el reactor de lodos activados con nanomaterial se mantuvieron constantes en los primeros 35 ciclos teniendo 4.02 g/L de SST y 2.8 g/L de SSV. Posteriormente, la concentración de biomasa se vio afectada por la saturación del nanomaterial provocando un aumento de concentración de colorante en el sistema. Se tuvieron concentraciones de biomasa de 1.9 g/L de SSV. Cuando se adicionó más nanomaterial al sistema la concentración aumentó a 2.5 g/L de SSV. Para el reactor testigo las concentraciones de biomasa durante los primeros 35 ciclos fueron, en promedio, 3.6 g/L de SST y 2.1 g/L de SSV, pero con el aumento de concentración y la inadaptación de los microorganismos al colorante las concentraciones bajaron hasta tener, en promedio, 1.7 g/L de SSV en el reactor durante su operación.

#### 4.4 Arranque de los sistemas discontinuos secuenciados (SBR)

El arranque del reactor se llevó a cabo con los parámetros de control mostrados en la Tabla 4.17. La duración de los ciclos fue variable, dependiendo de la aclimatación de la biomasa al agua residual y a los cambios de ambiente sin aeración/con aeración.

**Tabla 4.17.** Parámetros de operación en el arranque del reactor discontinuo secuenciado

Parámetro	Reactor discontinuo secuencial	Testigo
Nanomaterial, g	0.6	0
Volumen total del reactor empacado, mL	800	800
Volumen de lodos activados, mL	200	200
SSV de lodos activados, mg/L	7152	6840
Temperatura dentro del reactor, °C	30± 1	30± 1
Flujo de aire en fase aerobia, L/min	3.5	3.5
OD en fase aerobia, mg/L	4.0	4.0

#### 4.4.1 Aclimatación de los sistemas discontinuos secuenciados

Debido a que se partió de un inóculo no adaptado al colorante azul negro directo, el sistema pasó por un periodo de adaptación, incluyendo una fase de selección microbiana. En la Tabla 4.18 se muestran las estrategias de operación en el desempeño de los reactores.

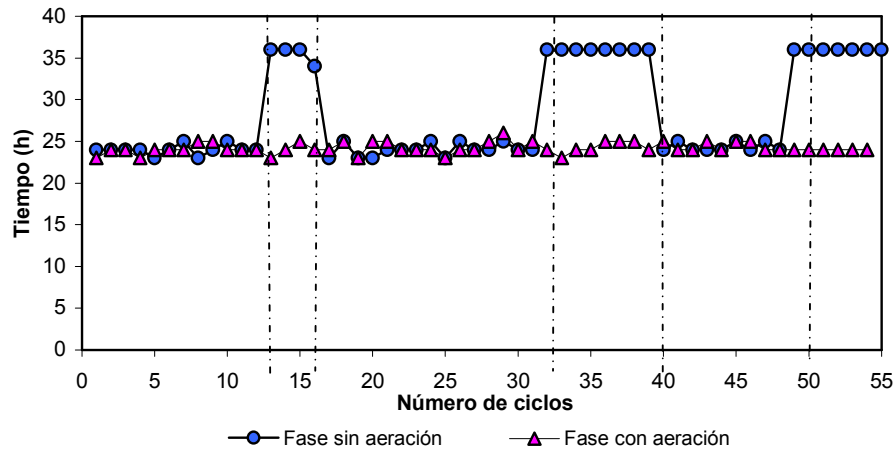
**Tabla 4.18.** Estrategia de arranque y operación en los reactores discontinuos secuenciados anaerobio/aerobio

PARÁMETRO	ARRANQUE Y ACLIMATACIÓN		OPERACIÓN	
	Reactor discontinuo secuencial	Testigo	Reactor discontinuo secuencial	Testigo
Tiempo de llenado, min	5	5	5	5
Tiempo de reacción (anaerobio/aerobio), h	Sin aeración: 24±1.5 Con aeración: 24 ± 0.89	Sin aeración: 24±1 Con aeración: 24±0.87	Sin aeración: 24±1.3 Con aeración: 24± 1	Sin aeración: 24±1.2 Con aeración: 24±1.1
Tiempo de sedimentación, min	10	16	8	11
Tiempo de descarga, min	5	5	5	5
Volumen del reactor, mL	800	800	800	800
Temperatura °C	27±1	26±1	29±1	29±1

La estrategia de operación es importante en los procesos de biodegradación ya que de ésta dependerá el nivel de inducción de los microorganismos al compuesto tóxico y a los cambios de ambiente sin aeración/con aeración (Buitrón y Ortiz, 1997). En este estudio, se utilizó la estrategia de eficiencias fijas (Melgoza *et al.*, 2000), la cual permitió a los microorganismos la adaptación a la reducción del colorante azul negro directo como mínimo en un 80%, originando la formación de las aminas aromáticas en la fase sin aeración. Terminando esta fase, el reactor se aireó para que existieran condiciones favorables para la oxidación de al menos 80% de las aminas formadas.

La aclimatación del reactor discontinuo secuencial con nanomaterial se alcanzó en el ciclo 9 a los 18 días de operación, con una concentración inicial de colorante azul negro directo de 20 mg/L. La biomasa se aclimató a las condiciones sin aeración esperando el tiempo necesario para su adaptación alcanzando condiciones reductoras con valores de -250 mV y condiciones de oxidación con valores positivos en la fase con aeración. El reactor testigo presentó valores de de -180 mV y valores positivos en la fase con aeración, teniendo eficiencias de remoción de colorante del 84% en los primeros 10 ciclos. Esto se puede atribuir a la adsorción del colorante en la biomasa. Posteriormente, las eficiencias bajaron. Los tiempos de residencia hidráulica en la aclimatación para ambos reactores fueron de 24 h de fase sin

aeración y 24 h de con aeración, teniendo ciclos de 48 h. En la Figura 4.34 se observa que durante la operación y con el cambio de concentraciones del colorante, los tiempos de reacción aumentaron hasta 36 h de fase sin aire y 24 h de fase con aire. Se logró que el sistema se regularizara nuevamente en los ciclos posteriores, cuando eran de 60 h.



**Figura 4.34.** Evolución de los tiempos de reacción para el reactor discontinuo secuencial y el reactor discontinuo secuencial (testigo)

Los tiempos de reacción para el reactor testigo fueron iguales al reactor discontinuo, obteniendo menores eficiencias de remoción del colorante en la operación debido a que a la biomasa en este sistema no se le dio el tiempo necesario para aclimatarse al sustrato.

Debido a que los tiempos de reacción fueron constantes y las eficiencias de remoción globales del colorante durante la aclimatación fueron del 90% para el reactor discontinuo secuenciado, se consideró que la biomasa estaba aclimatada. El criterio que se utilizó para cada cambio de concentración fue que la degradación global del colorante azul negro directo fuera del 80% como mínimo durante 5 ciclos repetitivos. En este momento se consideró que se podía aumentar la concentración. Los parámetros que se determinaron durante la aclimatación del reactor discontinuo se muestran en la Tabla 4.19. Los valores de los potenciales de óxido-reducción, pOR, se mantuvieron entre -286 mV en la fase anaerobia y +84 mV en la fase aerobia, indicando las condiciones reductoras y oxidativas en el reactor. La temperatura se mantuvo constante a  $28 \pm 1$  °C. El pH durante el inicio de la fase sin aeración tuvo un valor promedio de 7.42 unidades y al final del ciclo (fin de fase con aeración) fue de 8.1 unidades. La alcalinidad total como  $\text{CaCO}_3$  se mantuvo en valores de 400 y 550

mg/L, lo cual dio suficiente capacidad amortiguadora al sistema para neutralizar los ácidos grasos volátiles que se formaron en la fase sin aeración.

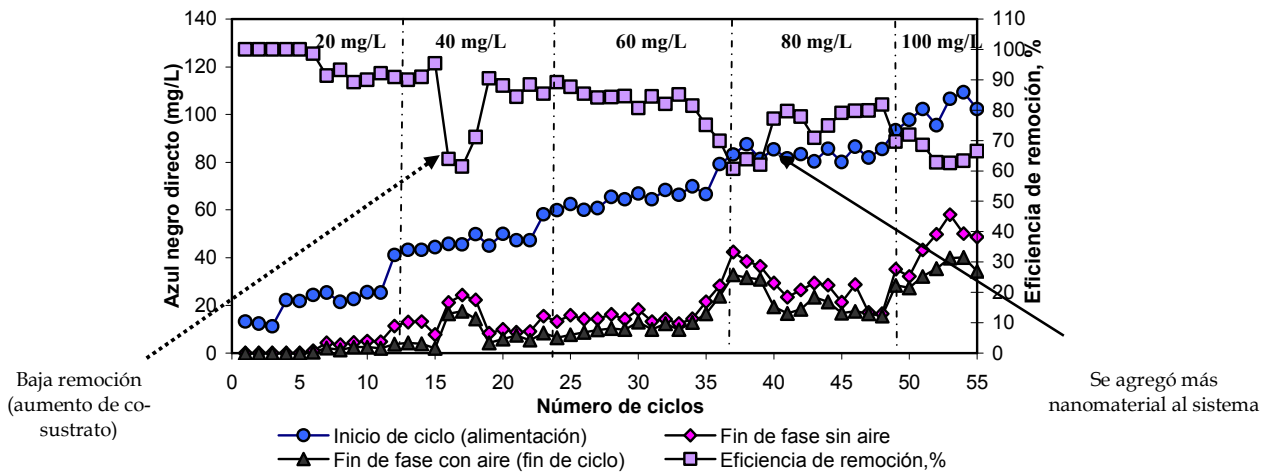
**Tabla 4.19.** Parámetros determinados durante la etapa de aclimatación del reactor discontinuo secuenciado

Parámetro	Fase sin aeración	Fase con aeración
T, °C	28 ± 1	28 ± 1
Valor de pH, unidades	6.9 – 7.42	7.85 - 8.1
Potencial de óxido-reducción, pOR, mV	- 286	+84
Alcalinidad total como CaCO <sub>3</sub> , (mg/L )	350	400
DQO <sub>s</sub> , % de remoción	87.5%	89%
Colorante azul negro directo, % de remoción	90%	87%

#### 4.4.2 Operación de los reactores discontinuos secuenciados

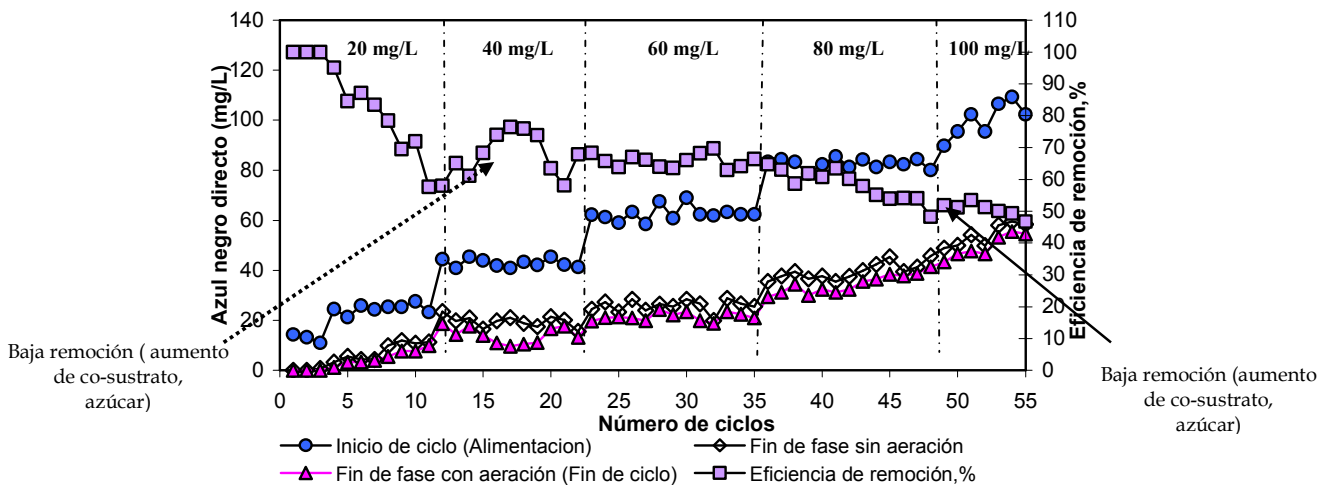
Después de la aclimatación de la biomasa al agua residual y a los cambios de ambientes sin aire/con aire, el reactor operó durante 103 días (46 ciclos). La concentración aumentó a 40 mg/L, observándose los mismos tiempos de reacción de 24±1 h en la fase sin aire y 24 h de fase con aire, a pesar del aumento de concentración.

En la Figura 4.35 se muestra la evolución de la operación del reactor discontinuo secuencial en las concentraciones de 20, 40, 60, 80 y 100 mg/L, indicando cada una de las fases del ciclo, desde el inicio (alimentación), fin de fase sin aeración a las 24 h y fin de fase con aeración a las 48 h (fin de ciclo). Se ven también las eficiencias de remoción obtenidas en cada uno. En el ciclo 16 se adicionó azúcar como co-sustrato al sistema, debido a una baja concentración de DQO en el agua residual en proporción de 1:30. Con esto se tuvo una disminución en la remoción del colorante al 60%. Posteriormente, después de tres ciclos consecutivos, las eficiencias subieron al 90% en promedio. En el ciclo 33 se nota nuevamente una disminución en las eficiencias de remoción, causada por la saturación del nanomaterial. Al agregar más nanomaterial al sistema, en una cantidad igual a la adicionada en el arranque del reactor, las eficiencias de remoción aumentaron. La remoción de colorante azul negro directo promedio fue 88%.



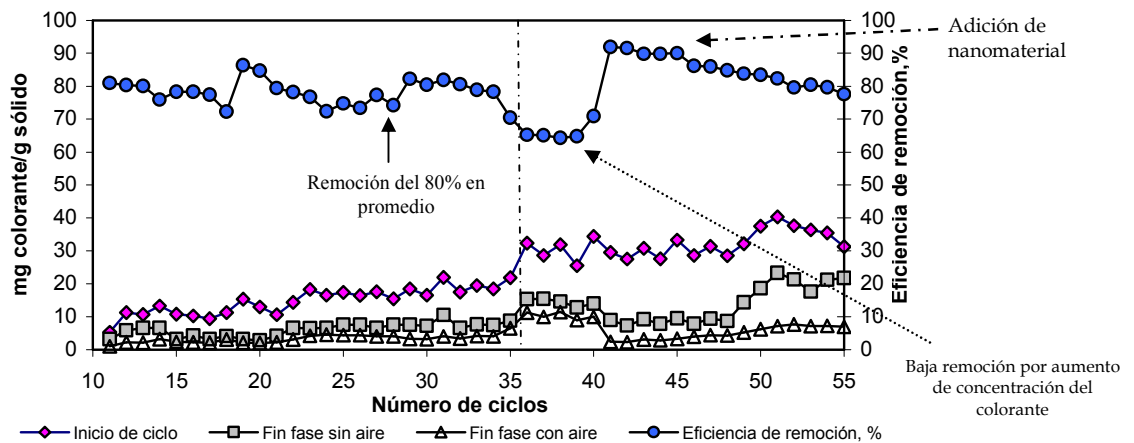
**Figura 4.35.** Evolución de la biodegradación del colorante azul negro directo en el reactor discontinuo secuencial al inicio de ciclo (alimentación), fin de fase sin aire y fin de fase con aire (fin de ciclo).

En el reactor testigo, Figura 4.36, se muestra un aumento en la remoción de colorante en los ciclos 16 al 19. Esto, a diferencia del reactor secuenciado que presentó una disminución en la remoción, sucedió como consecuencia de la adición de azúcar como co-sustrato al sistema lo que favoreció a los microorganismos facultativos para la biodegradación del colorante. Posteriormente, en los ciclos consecutivos sólo se lograron obtener remociones promedio del 58%.



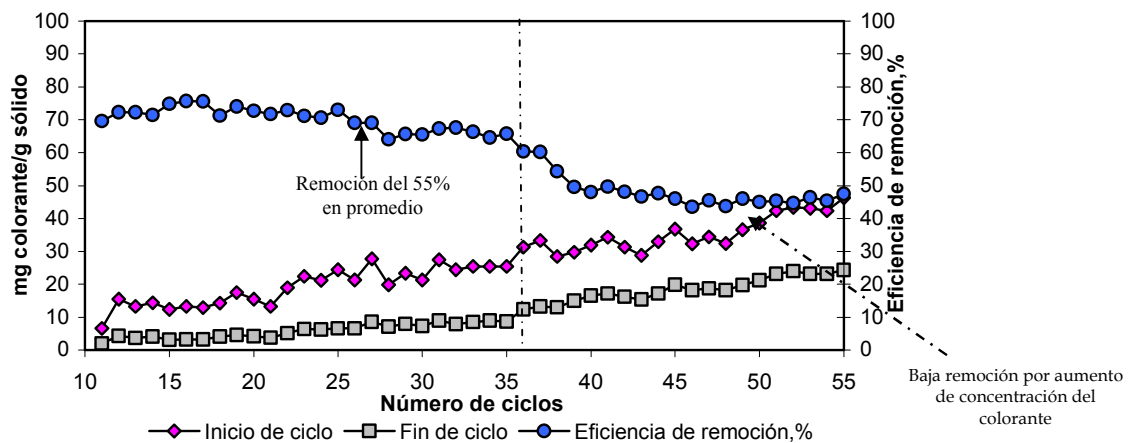
**Figura 4.36.** Evolución de la biodegradación del colorante azul negro directo en el reactor discontinuo secuencial (testigo) al inicio de ciclo (alimentación), fin de fase sin aire y fin de fase con aire (fin de ciclo).

Para poder verificar que el colorante azul negro directo era biodegradado por los microorganismos y no por la adsorción de estos, se realizaron pruebas de extracción con metanol a la biomasa. La Figura 4.37 muestra la evolución de la prueba de extracción del colorante con metanol a la biomasa del sistema. Se observó que al inicio de los ciclos cierta concentración del colorante de la alimentación era absorbido por los microorganismos. Estos fueron capaces de degradar el colorante adsorbido removiéndolo en un 80% en promedio. Posteriormente con el aumento de la concentración del colorante la biomasa se vio saturada provocando bajas eficiencias de remoción. Se adicionó nuevamente nanomaterial al sistema observando que las eficiencias aumentaron a 85%.



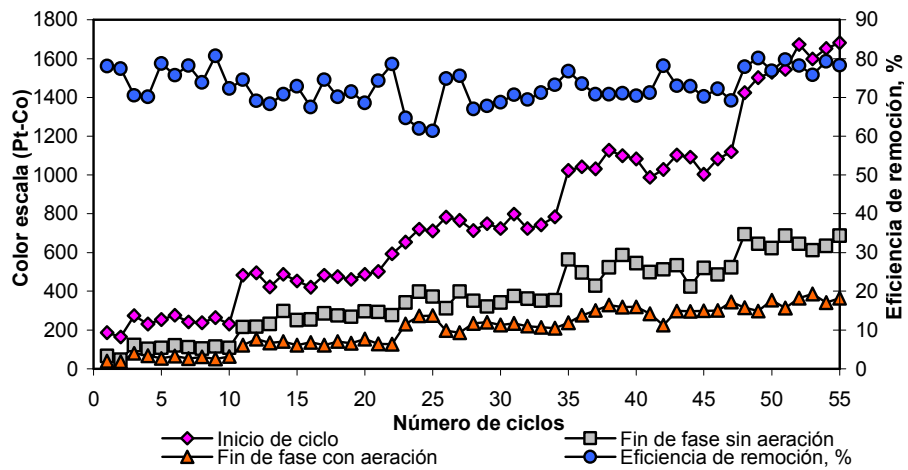
**Figura 4.37.** Extracción con metanol del colorante azul negro directo de la biomasa durante la evolución del reactor discontinuo secuencial

A diferencia del reactor secuenciado, la evolución del reactor testigo (Figura 4.38) mostró una tendencia descendente en cuanto a la degradación del colorante teniendo un 55% de remoción del colorante adsorbido como máxima remoción.

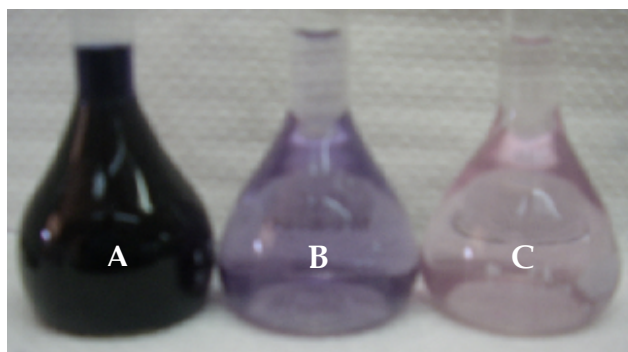


**Figura 4.38.** Extracción con metanol del colorante azul negro directo de la biomasa durante la evolución del reactor discontinuo secuencial (testigo)

Los resultados de las eficiencias de remoción del color escala (Pt-Co) en el tratamiento del colorante azul negro directo para las concentraciones de 20, 40, 60, 80 y 100 mg/L se muestran en la Figura 4.39. La remoción global del color escala (Pt-Co) fue del 73% en promedio durante el proceso sin aeración/con aeración. En la Figura 4.40 se presentan muestras del ciclo 48 en el reactor discontinuo, observando que el color característico del colorante azul negro directo es un tono azul intenso, como se observa en la muestra A, al terminar la fase sin aeración del ciclo aproximadamente a las 24 h de reacción se observó un cambio en la tonalidad del colorante pasando a un tono lila (muestra B) y al final de la fase con aire, terminado el ciclo, el color se tornó rosado (muestra C).

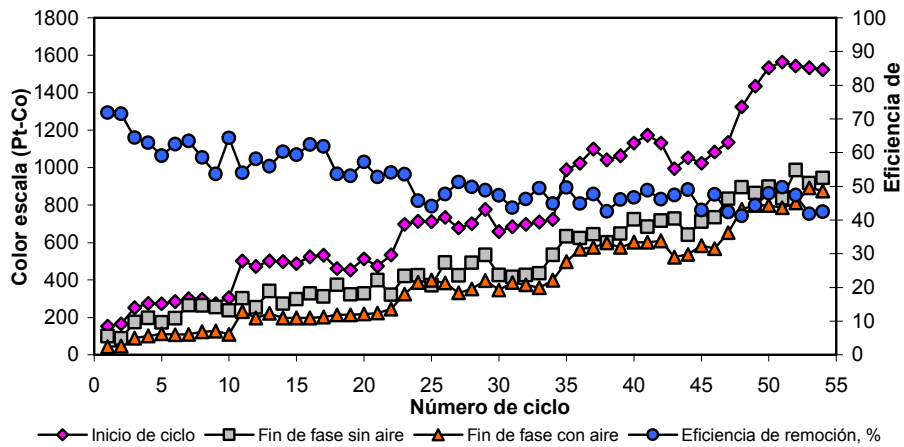


**Figura 4.39.** Evolución de la remoción del color (Pt-Co) en el tratamiento del colorante azul negro directo en el reactor discontinuo secuencial



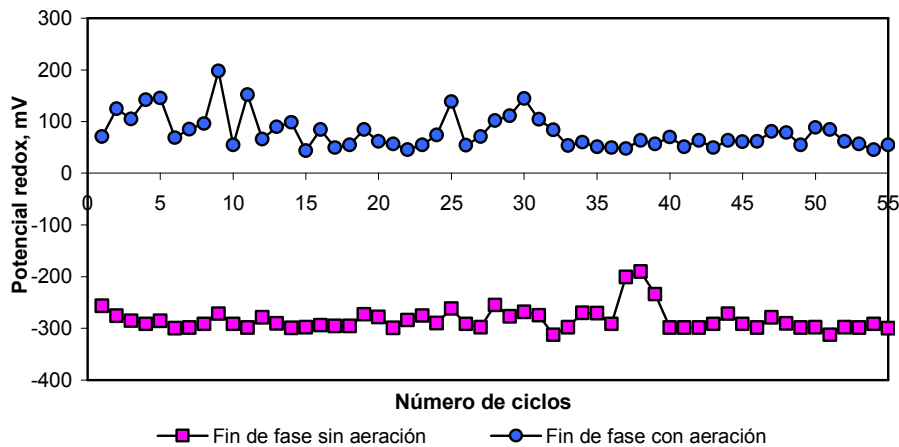
**Figura 4.40.** Muestras del reactor discontinuo secuencial en el ciclo 48, (A) influente (B) fin de fase sin aire y (C) fin de fase con aire

La evolución del reactor testigo se muestra en la Figura 4.41 obteniendo como máxima eficiencia de remoción un 45% de color escala (Pt-Co) durante la operación del reactor.



**Figura 4.41.** Evolución de la remoción del color (Pt-Co) en el tratamiento del colorante azul negro directo en el reactor discontinuo secuencial (testigo)

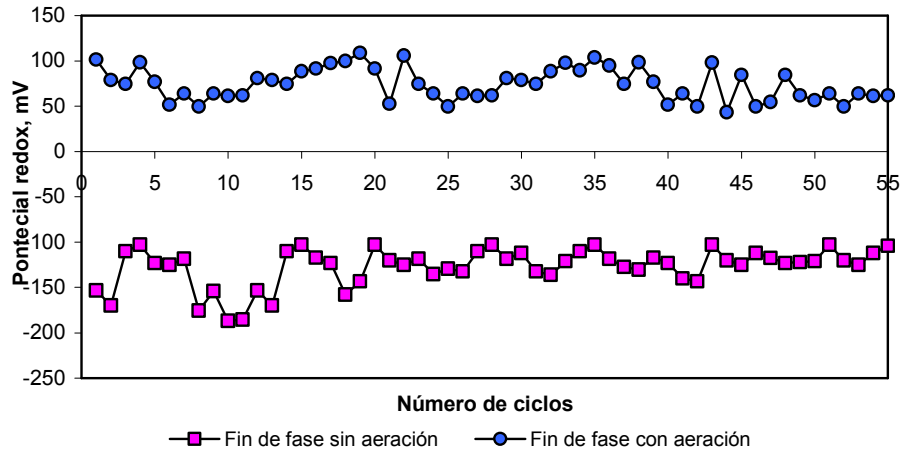
Durante la operación del reactor discontinuo secuenciado los valores promedio del potencial de óxido-reducción fueron de  $-293$  mV al final de la fase sin aeración, lo que indicó que en el reactor prevalecieron condiciones reductoras para efectuar la eliminación del colorante. Cuando el reactor se empezó a airear los valores del potencial redox cambiaron rápidamente desde valores negativos a valores positivos teniendo en promedio  $+79$  mV, lo que originó al sistema condiciones oxidativas para la biodegradación de las aminas producto de la transformación del colorante. La Figura 4.42 muestra el comportamiento del potencial redox durante la operación del reactor discontinuo secuenciado.



**Figura 4.42.** Evolución del potencial redox en el tratamiento del colorante azul negro directo en el reactor discontinuo secuencial

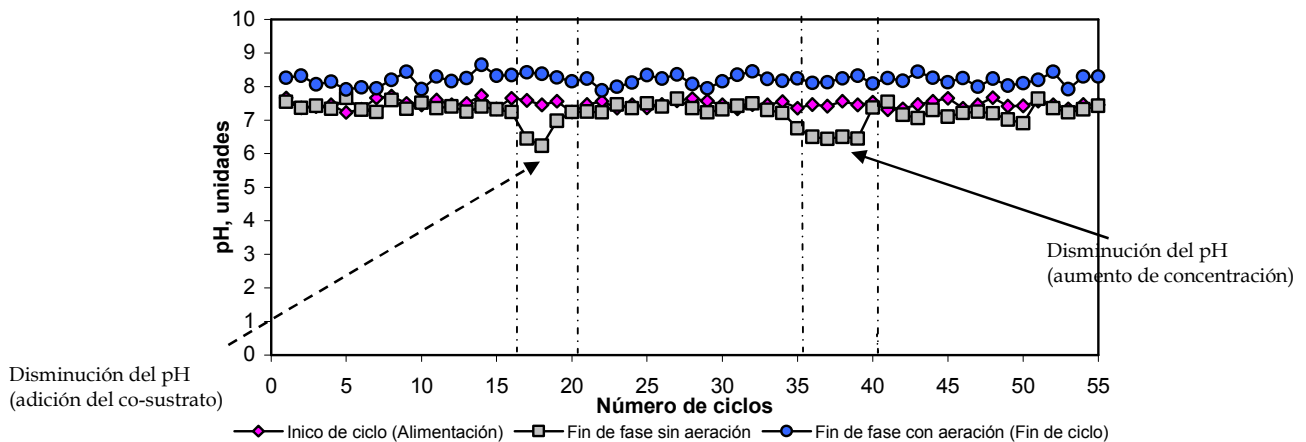
En el reactor testigo (Figura 4.43), con los tiempos de residencia hidráulica que se tuvieron, no se alcanzaron los valores requeridos para transformar el colorante. En promedio se tuvieron valores de  $-120$  mV en la fase sin aeración, por lo que las aminas cuantificadas no fueron las esperadas.





**Figura 4.43.** Evolución del potencial redox en el tratamiento del colorante azul negro directo en el reactor discontinuo secuencial (testigo)

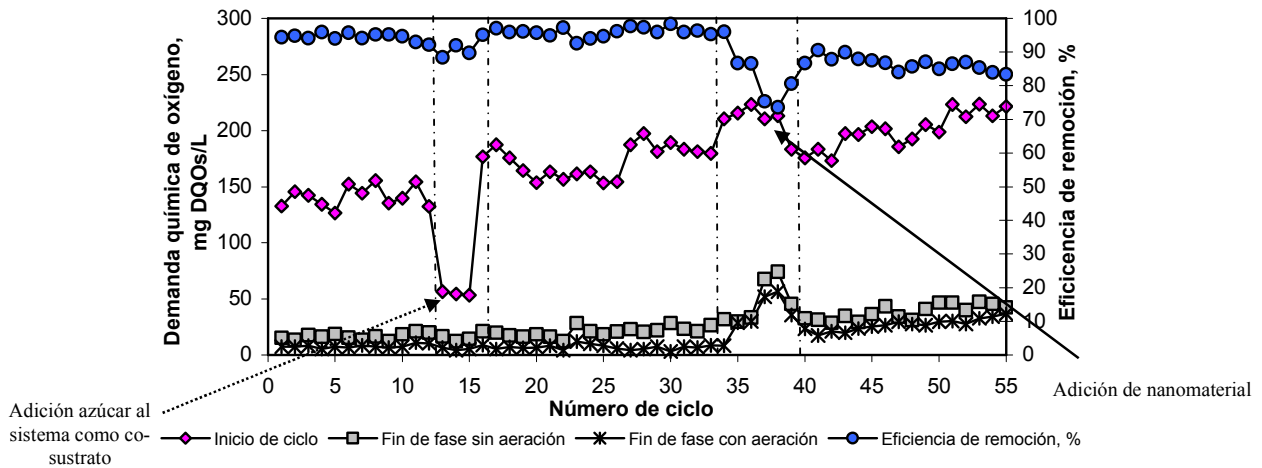
En la evolución del reactor secuenciado, el pH al inicio de cada ciclo fue en promedio de 7.42 unidades, al final de la fase sin aireación fue de 7.21 y al final de la fase con aire (fin de ciclo) fue 8.13 unidades en promedio. En la Figura 4.44 se observan 2 periodos de disminución del pH al final del ciclo. Esto se debió al aumento de DQO del ciclo 16 al 19 por la adición de azúcar al sistema como co-sustrato y del ciclo 35 al 38, por el aumento de concentración de colorante que causó una intoxicación de los microorganismos. Posteriormente, el sistema se mantuvo nuevamente con valores de pH de 8.13 unidades al final del ciclo. En cuanto a la operación del reactor testigo el sistema se mantuvo en condiciones adecuadas de pH, teniendo valores promedio de 6.9 y 8.4 al inicio y fin de cada ciclo.



**Figura 4.44.** Evolución del pH en el tratamiento del colorante azul negro directo en el reactor discontinuo secuencial

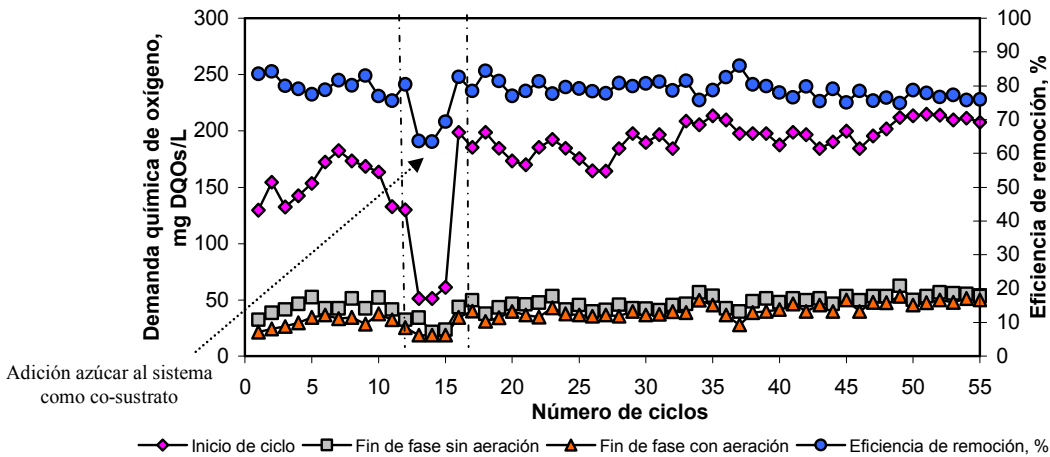
En los reactores discontinuos secuenciados se utilizó el parámetro de  $DQO_s$ , como ya se mencionó. Los resultados obtenidos para el reactor secuenciado y el reactor

testigo se muestran en la Figura 4.45 y Figura 4.46, en donde se observa el control de la degradación DQO medido como materia orgánica. Al igual que los sistemas de lodos activados, la DQO que presentaba el agua residual de la PTARM del IMTA era insuficiente para mantener a los microorganismos saludables en la degradación del colorante por lo que se adicionó al sistema el mismo co-sustrato (azúcar), fácilmente biodegradable por los microorganismos en proporción 1:30, aumentando la DQO en los ciclos del 15 al 19. Las eficiencias de remoción de DQO<sub>s</sub> durante la operación del reactor discontinuo secuenciado fueron en promedio del 91%.



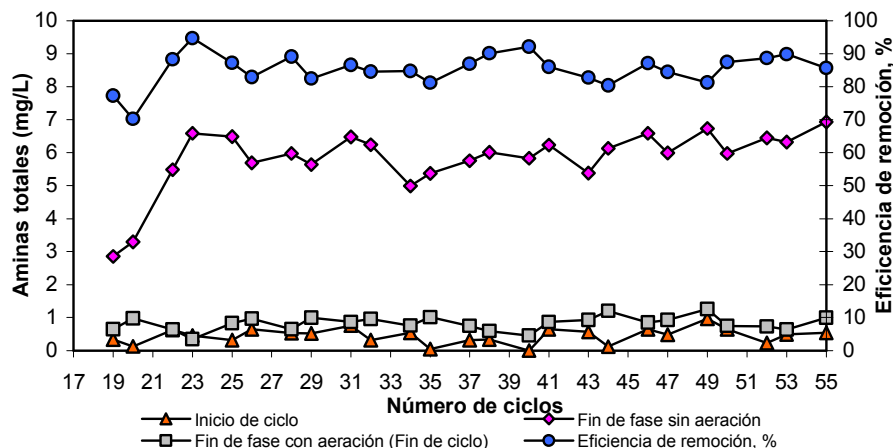
**Figura 4.45.** Evolución de la remoción de materia orgánica medida como DQO<sub>s</sub> en el tratamiento del colorante azul negro directo en el reactor discontinuo secuencial

Las eficiencias de remoción alcanzadas en promedio de DQO<sub>s</sub> en el reactor testigo Figura 4.46, fueron del 74% durante la evolución del reactor.



**Figura 4.46.** Evolución de la remoción de materia orgánica medida como DQO<sub>s</sub> en el tratamiento del colorante azul negro directo en el reactor discontinuo secuencial (testigo)

Las aminas totales, producto de la reducción del colorante, fueron analizadas después del ciclo 19. En la Figura 4.47 se muestra la evolución de la producción de aminas al fin de la fase sin aeración y la eliminación de estas al fin de la fase con aeración (fin de ciclo) en el reactor secuencial. La producción de aminas fue en promedio, de 5.96 mg/L y al final del ciclo se obtuvieron valores promedio de 0.67 mg/L dando eficiencias de remoción del 89% en la fase con aeración. Cabe hacer mención que las aminas cuantificadas durante la operación del reactor son menores a las esperadas, probablemente debido a la técnica empleada para su determinación. El balance de materia no corresponde con la estequiometría de la reducción y oxidación del colorante y no fue posible determinarlas mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC). En cuanto al reactor testigo, las aminas cuantificadas al final de la fase sin aeración estuvieron por debajo de los 2 mg/L y al fin de la fase con aeración 1.2 mg/L en promedio, atribuyendo esto a la falta de adaptación de los microorganismos al sustrato por la estrategia empleada para su aclimatación ya que los tiempos de reacción estuvieron en función del reactor secuencial con nanomaterial.



**Figura 4.47.** Evolución de la producción y remoción de aminas totales en el tratamiento del colorante azul negro directo en el reactor discontinuo secuenciado

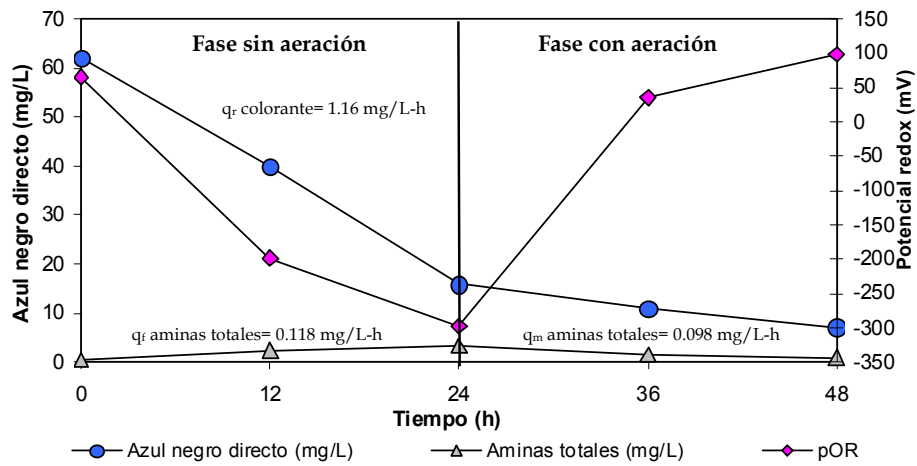
El control de la remoción de  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{NO}_3^-$  en el reactor secuencial y el reactor testigo inició en el ciclo 16. El seguimiento de los análisis, como ya se mencionó en el capítulo 3, se realizó 3 veces por semana.

En el reactor discontinuo secuencial de acuerdo a las fases del ciclo (sin aireación/ con aireación) se verificó que se llevaron a cabo las reacciones de nitrificación-desnitrificación con los datos obtenidos del sistema experimental ya que la concentración de  $\text{NH}_4^+$  en el influente fue, en promedio, 23 mg/L al fin de la fase sin

aeración. La concentración de  $\text{NH}_4^+$  se mantuvo casi constante con valores de  $23.7 \pm 4.28$  mg/L y, posteriormente, al final del ciclo (fase con aireación), el nitrógeno amoniacal fue oxidado logrando concentraciones de  $\text{NH}_4^+$  de  $2.32 \pm 1.01$  mg/L y concentraciones de  $\text{NO}_3^-$  de  $13 \pm 3.52$  mg/L. Al inicio de un nuevo ciclo, las concentraciones de  $\text{NO}_3^-$  fueron, en promedio de  $2.38 \pm 1.59$  mg/L debido a un remanente del ciclo anterior. Se pudo observar que, en la fase sin aireación, estos valores bajaron hasta  $1.02 \pm 0.39$  mg/L verificando así que en el reactor prevalecieron las condiciones para llevar a cabo los proceso de nitrificación-desnitrificación. Para el reactor testigo, los valores de  $\text{NH}_4^+$  en el influente fueron en promedio 21.8 mg/L y en el efluente (fin de fase aerobia) de  $7.76 \pm 1.02$  mg/L. Los valores de nitratos al final del ciclo fueron de  $5.53 \pm 2.37$  mg/L. En este sistema se pudo observar que el proceso de nitrificación estaba mejorando al pasar los ciclos, pero la desnitrificación no dio resultados favorables.

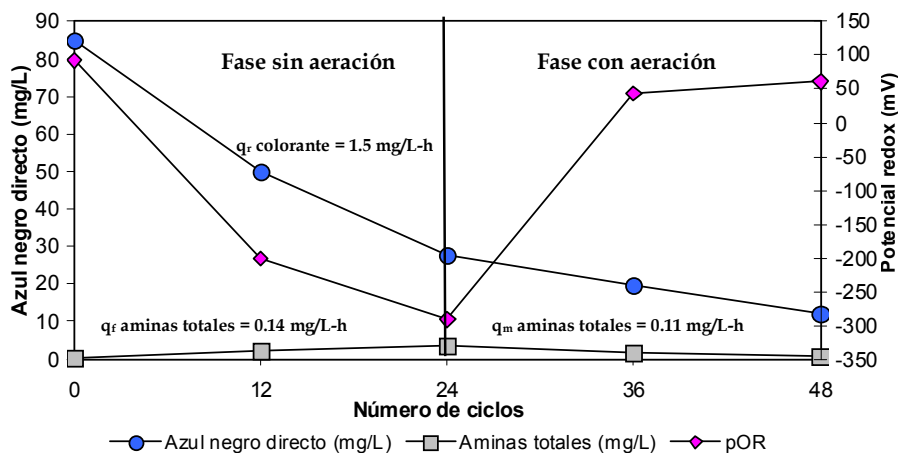
#### **4.4.2.1 Cinéticas experimentales**

Se realizaron cinéticas de degradación en cada cambio de concentración, una vez que el sistema se estabilizó, para analizar la evolución de la eliminación y biotransformación del colorante. En la Figura 4.48 se muestra una de las cinéticas de mejor comportamiento en el reactor discontinuo secuencial en el ciclo 25 con una concentración de 60 mg/L. En ésta se puede observar la evolución del potencial de óxido-reducción, pOR, al inicio del ciclo con +65.4 mV. En la fase sin aeración se obtuvieron las condiciones reductoras con valores de -297 mV y en la fase con aeración las condiciones de oxidación con +98 mV. La reducción del colorante se llevó a cabo con una velocidad de reducción ( $q_r$ ) de 1.16 mg/L-h. En esta cinética se cuantificaron las aminas totales de la biotransformación del colorante pero debido a la técnica empleada para su determinación no se lograron cuantificar con exactitud las aminas formadas. Se reportan valores bajos de formación y eliminación. La velocidad de formación de las aminas totales ( $q_f$ ) fue de 0.118 mg/L-h. La máxima cantidad de éstas se obtuvo en la fase sin aeración a las 23 horas de reacción, eliminándose en la fase con aeración con una velocidad de mineralización ( $q_m$ ) de 0.098 mg/L-h.



**Figura 4.48.** Cinética de reacción del colorante azul negro directo, reducción del colorante ( $q_r$ ) formación ( $q_r$ ) y mineralización ( $q_m$ ) de aminas aromáticas totales y potencial redox en el reactor discontinuo secuencial, durante el ciclo 25 con una concentración de 60 mg/L

En la Figura 4.49 se muestra la cinética del reactor discontinuo secuenciado en el ciclo 48 con una concentración de colorante de 80 mg/L. Observando la evolución del potencial de óxido-reducción, pOR, al inicio del ciclo con +92 mV. En la fase sin aeración se obtuvieron las condiciones reducción con valores de -291 mV y en la fase con aeración las condiciones de oxidación con +61 mV. La reducción del colorante se llevó a cabo con una velocidad de reducción de 1.5 mg/L-h. Se cuantificaron aminas aromáticas totales de la biotransformación del colorante. La velocidad de formación de las aminas totales fue de 0.14 mg/L-h, eliminándose en la fase con aeración con una velocidad de degradación de 0.11 mg/L-h.

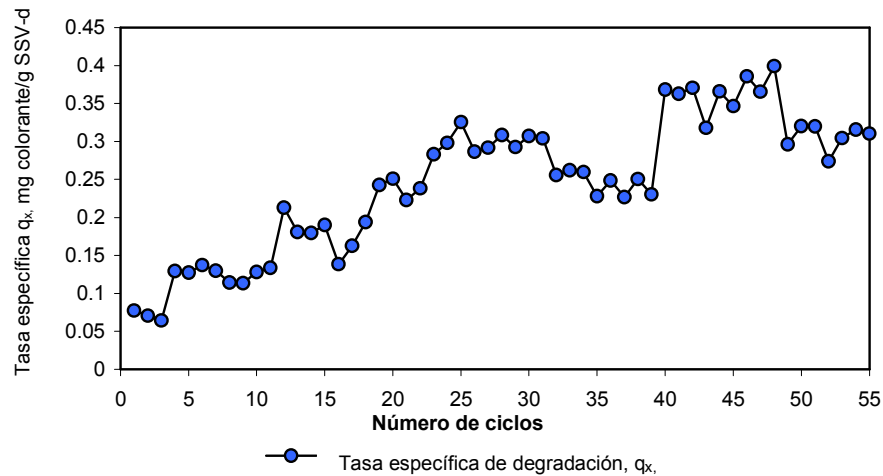


**Figura 4.49.** Cinética de reacción del colorante azul negro directo, reducción del colorante ( $q_r$ ) formación ( $q_r$ ) y mineralización ( $q_m$ ) de aminas aromáticas totales y potencial redox en el reactor discontinuo secuencial (testigo), durante el ciclo 48 con una concentración 80 mg/L

Se realizó la cuantificación de  $\text{CO}_2$  en la fase aerobia para determinar la mineralización de las aminas aromáticas producto de la reducción del colorante en la fase sin aeración, pero los resultados obtenidos no fueron los esperados, por lo cual no se reportan en este trabajo experimental.

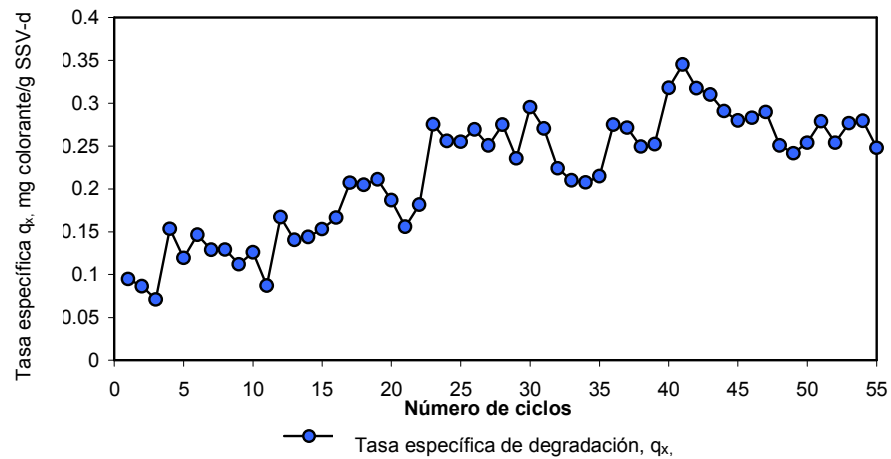
#### 4.4.3 Tasa de degradación

En la Figura 4.50 se muestra el incremento de la tasa de degradación específica del colorante durante la operación del reactor discontinuo secuencial observándose que, a medida que la concentración del colorante fue incrementándose, también lo hizo la tasa de degradación. En las concentraciones de 20, 40, 60, 80 y 100 mg/L la tasa específica promedio de degradación fue de 0.127, 0.201, 0.284, 0.326 y 0.305 mg/gSSV-d, respectivamente, para un TRH de  $48 \pm 1$  h. La máxima tasa específica de degradación en el sistema fue de 0.414 mg/gSSV-d.



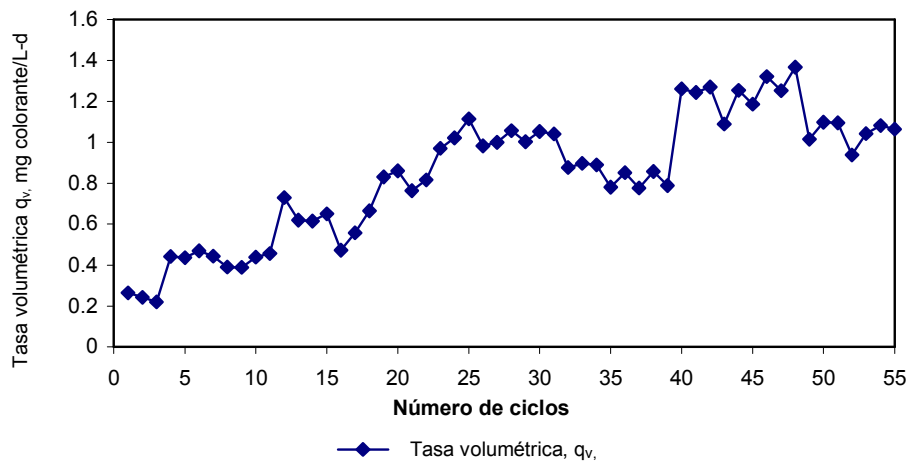
**Figura 4.50** Tasa de degradación específica  $q_x$ , del colorante azul negro directo durante la operación del reactor discontinuo secuencial, para un tiempo de TRH de  $48 \pm 1$  h

En la Figura 4.51 se muestra la tasa específica de degradación en la evolución del reactor discontinuo secuencial (testigo). Los valores promedio fueron de 0.101, 0.169, 0.174, 0.254 y 0.261 mg/gSSV-d. La máxima tasa específica de degradación para un TRH de  $48 \pm 1$  h fue, 0.317 mg/gSSV-d.



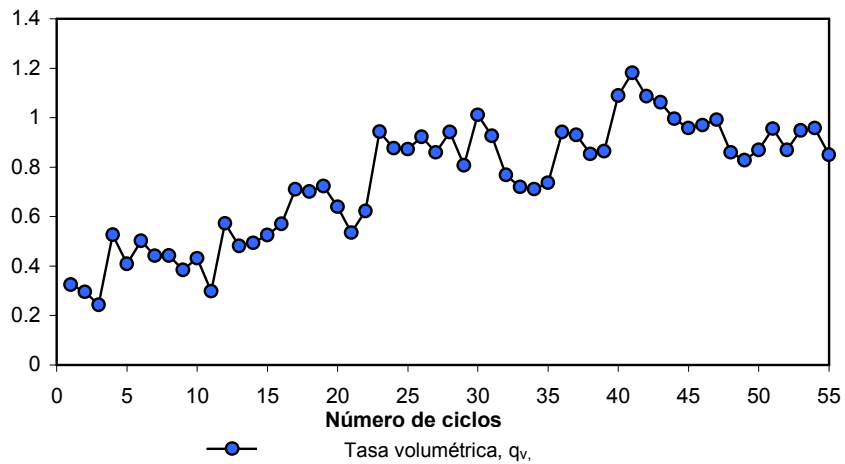
**Figura 4.51.** Tasa de degradación específica  $q_x$ , del colorante azul negro directo durante la operación del reactor discontinuo secuencial (testigo), para un tiempo de TRH de  $48 \pm 1$  h

En la Figura 4.52 se observa la tasa volumétrica de degradación del colorante en las concentraciones de 20, 40, 60, 80 y 100 mg/L para el reactor discontinuo secuencial teniendo en promedio 0.434, 0.69, 0.976, 1.17 y 1.04 mg/L-d, respectivamente, para un TRH de  $48 \pm 1$  h. La máxima tasa volumétrica de degradación fue de 1.42 mg/L-d.



**Figura 4.52.** Tasa volumétrica de degradación  $q_v$ , del colorante azul negro directo durante la operación del reactor discontinuo secuencial, para un tiempo de TRH de  $48 \pm 1$  h

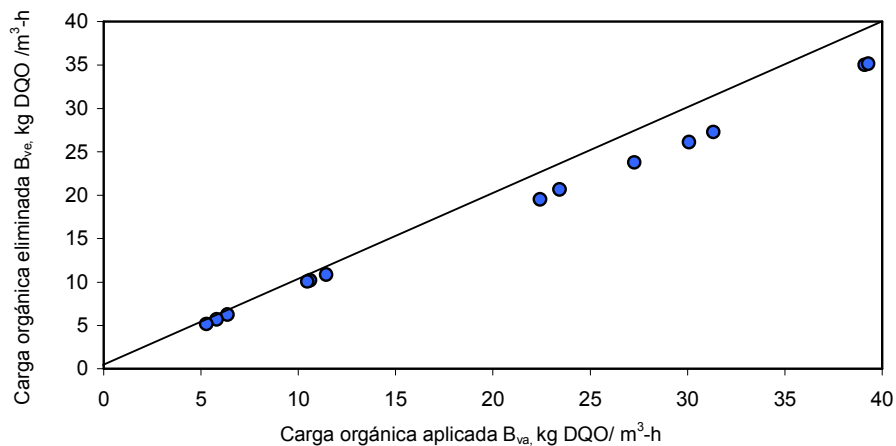
En la Figura 4.53 se muestra la evolución de la tasa volumétrica de degradación durante la operación del reactor discontinuo secuencial (testigo) teniendo como valores promedio 0.301, 0.429, 0.597, 0.853 y 0.894 mg/L-d para un TRH de  $48 \pm 1$  h. La máxima tasa volumétrica de degradación fue de 1.18 mg/L-d.



**Figura 4.53.** Tasa volumétrica de degradación  $q_v$ , del colorante azul negro directo durante la operación del reactor discontinuo secuencial (testigo), para un tiempo de TRH de  $48 \pm 1$  h

#### 4.4.4 Cargas orgánicas

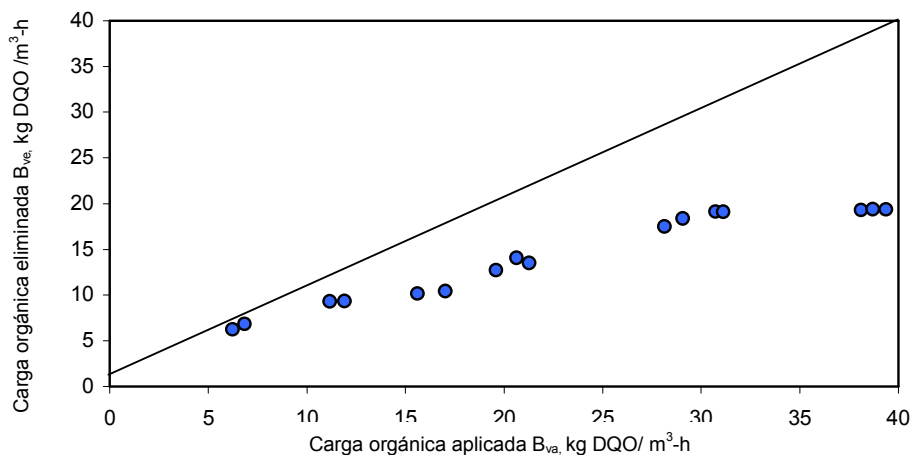
Las cargas orgánicas aplicadas y removidas por el reactor discontinuo secuencial se muestran en la Figura 4.54. Se observó el aumento de la carga orgánica removida a medida que aumentaba la carga aplicada, alcanzando mayores eficiencias de remoción del colorante. En las concentraciones de 20, 40, 60, 80 y 100 mg/L de colorante, la carga orgánica aplicada fue de 10.84, 22.93, 29.55, 39.19 y 43.17 kg de DQO/ $m^3$ -d respectivamente.



**Figura 4.54.** Carga orgánica aplicada y eliminada en el reactor discontinuo secuencial

En la Figura 4.55 se muestra la evolución de la carga orgánica aplicada durante la operación del reactor discontinuo secuencial (testigo) teniendo como valores promedio de 6.53, 11.52, 18.82, 28.6 y 34.66 kg de DQO/ $m^3$ -d durante la evolución del sistema.





**Figura 4.55.** Carga orgánica aplicada y eliminada en el reactor discontinuo secuencial (testigo)

En la Tabla 4.20 se muestra la comparación de los resultados obtenidos para el reactor discontinuo secuencial con nanomaterial y el reactor testigo teniendo un tiempo promedio de residencia hidráulico de 24h sin aireación/ 24h aireado dando ciclos de  $48 \pm 1.75$  h para ambos. El comportamiento del reactor discontinuo secuencial durante su operación presentó eficiencias de degradación del colorante y de materia orgánica medida como DQO de 88% y 91%, respectivamente. Se atribuyen las eficiencias obtenidas, a la adsorción del colorante en el nanomaterial, permitiendo a los microorganismos asimilar el sustrato y obtener las condiciones necesarias para su aclimatación. Se pudo observar que durante la operación del reactor, el sistema se vio afectado por la saturación del nanomaterial dando como consecuencias una inhibición de los microorganismos por las altas concentraciones. Esto ayuda a corroborar que el nanomaterial sí influyó en las eficiencias obtenidas y en la aclimatación del sistema, ya que una vez adicionado nuevamente el nanomaterial las eficiencias se estabilizaron. Cabe hacer mención que, a concentraciones mayores de 80 mg/L, la efectividad del nanomaterial disminuyó. En el reactor se pudieron observar los procesos de nitrificación y desnitrificación y reacciones de reducción del colorante originando aminas aromáticas, de las cuales sólo se pudieron cuantificar el 30% de las teóricamente formadas. Esto podría deberse a la técnica empleada para su determinación, teniendo un 89% de remoción de éstas en la fase con aeración. En el reactor testigo, las eficiencias promedio obtenidas de colorante y materia orgánica medida como DQO durante la operación del reactor fueron de 58 y 74%, respectivamente, observando la inhibición de los microorganismos por las altas concentraciones de colorante adsorbidas en la biomasa y dando como consecuencias la falta de aclimatación al sustrato. Se pudo observar el

**Resultados y discusión**  
 proceso de nitrificación en el sistema, pero no el proceso de desnitrificación. La recuperación de las aminas aromáticas en la fase sin aireación fue menor del 10% sin mostrar eliminación de éstas en la fase aerobia. Las concentraciones de biomasa para los reactores con nanomaterial y testigo durante la aclimatación y operación se muestran en la Tabla 4.21.

**Tabla 4.20** Eficiencias de remoción obtenidas en la operación del reactor discontinuo secuencial y el reactor testigo, así como los tiempos de residencia hidráulica

PARÁMETROS	Reactor discontinuo secuencial (nanomaterial)	Reactor discontinuo secuencial (testigo)
	CICLO (24h sin aireación/24h aireado)	CICLO (24h sin aireación/24h aireado)
T (h)	48 ± 1.75	48±1.2
Colorante (%)	88%	58%
DQO <sub>s</sub> (%)	91%	74%
NH <sub>4</sub> (%)	90%	65%
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (%)	81%	30%
Aminas (%)	89%	-

**Tabla 4.21** Concentraciones de biomasa medidas como sólidos suspendidos totales, SST, y volátiles, SSV, en la aclimatación y operación del reactor discontinuo secuencial y reactor testigo

REACTORES	ACLIMATACIÓN		OPERACIÓN	
	SST (g/L)	SSV (g/L)	SST (g/L)	SSV (g/L)
REACTOR DISCONTINUO SECUENCIAL CON NANOMATERIAL	3.22±0.26	2.74±0.57	3.45±0.31	2.24±0.34
REACTOR DISCONTINUO SECUENCIAL (TESTIGO)	3.11±0.45	2.09±0.33	3.01±0.65	1.79±0.394

#### 4.5 Arranque y operación del tratamiento físico-químico

El arranque del sistema de tratamiento físico-químico se llevó a cabo utilizando agua sintética conformada por agua residual proveniente de la planta de tratamiento de aguas residuales del IMTA y colorante azul negro directo a una concentración de 20 mg/L. El volumen útil del reactor fue de 10 L.

Los tiempos de reacción que se mantuvieron durante todas las pruebas realizadas fueron los presentados en la Tabla 4.22.

**Tabla 4.22.** Tabla de tiempos de mezclado en el tratamiento físico-químico

TABLA DE TIEMPOS DE REACCIÓN		
MEZCLADO		
Rápido	20 min	3.5 rev/min
Medio	10 min	2.5 rev/min
Lento	10 min	0.5 rev/min

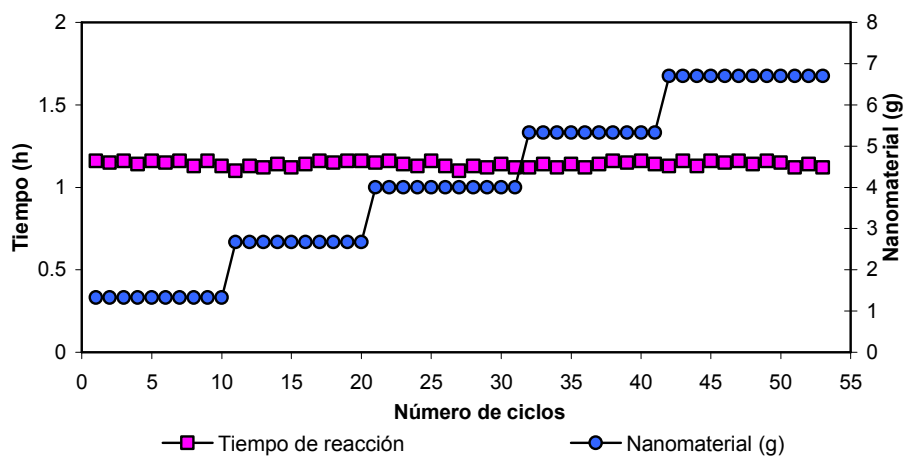
En la Figura 4.56 se puede observar el sistema experimental utilizado en el proceso físico-químico para el tratamiento del colorante azul negro directo.



**Figura 4.56** Sistema experimental para el tratamiento físico-químico del colorante azul negro directo

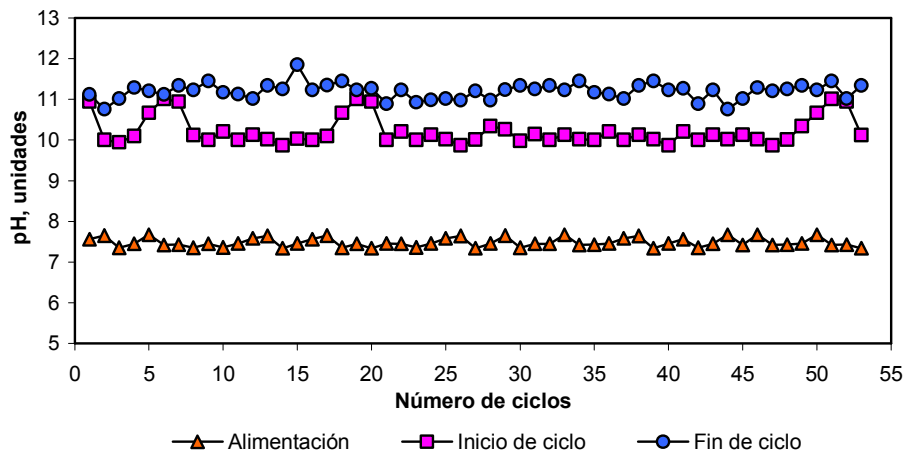
#### 4.5.1 Evolución de la operación del tratamiento físico-químico

La operación del reactor inició con una concentración de 20 mg/L teniendo tiempos de reacción de 1.16 h (79 min) en promedio como se muestra en la Figura 4.57. La cantidad de nanomaterial utilizado estuvo en función de la concentración de colorante que se removió, teniendo como referencia la dosis óptima determinada en las prueba preliminares de 0.4 g de nanomaterial y utilizando 6.6 g de nanomaterial para cada ciclo.



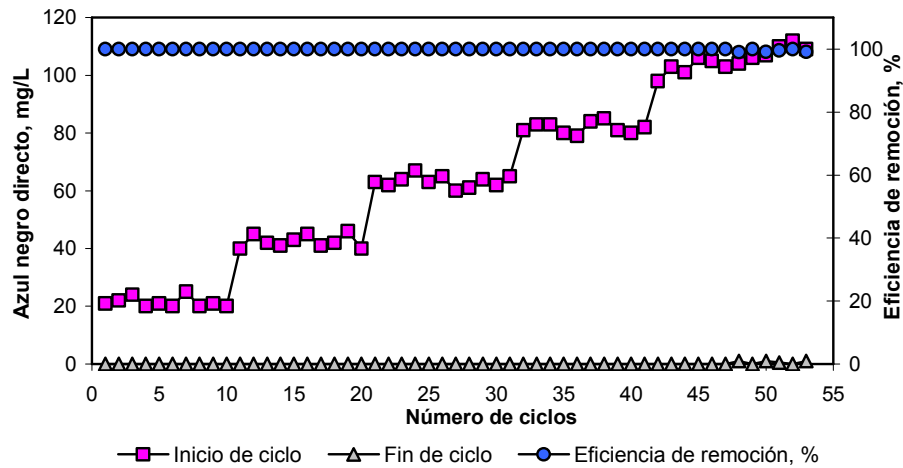
**Figura 4.57.** Tiempos de reacción en el tratamiento físico-químico del colorante azul negro directo y cantidad de nanomaterial empleado para cada ciclo

La evolución del pH durante la operación del reactor se muestra en la Figura 4.58 pudiendo observar que los valores obtenidos en la alimentación fueron en promedio de 7.5 unidades, mientras que al inicio del ciclo una vez adicionado el nanomaterial se obtuvieron valores en promedio de 10.5 unidades y al final del ciclo unidades de 11.3. Este aumento de pH se debió a que el nanomaterial al inicio del ciclo aún no estaba completamente homogenizado dentro del tanque, lo que provocó que al final del ciclo aumentara el pH. Esto se corrobora con una prueba previa que se realizó, en la cual se homogenizó nanomaterial en agua desionizada presentando valores de pH entre 11 y 11.5 unidades. Esto pudiera ser contraproducente en el tratamiento del colorante ya que el nanomaterial es efectivo para la remoción de colorante (mg/L) y de la materia orgánica, medida como DQO (mg/L), pero el aumento de pH puede ser un factor limitante así como la formación de lodos por el tratamiento. Por ello, el sedimento se sometió a una prueba CRIT para determinar las necesidades para su disposición controlada, si fueran necesarias.



**Figura 4.58.** Evolución del pH en el tratamiento físico-químico del colorante azul negro directo

La remoción del colorante azul negro directo mediante el tratamiento físico-químico durante la operación del reactor se muestra en la Figura 4.59 observando que las eficiencias de remoción alcanzadas fueron cercanas al 100% en un tiempo de reacción de aproximadamente 1.16 h. Las muestras obtenidas en el ciclo 24 en el tratamiento físico-químico del colorante se muestran en la Figura 4.60 dando como resultado al final del tratamiento un agua cristalina libre de color y una cantidad de lodo total producido por el tratamiento equivalente a 5 L de lodo al tratar 1 m<sup>3</sup>.

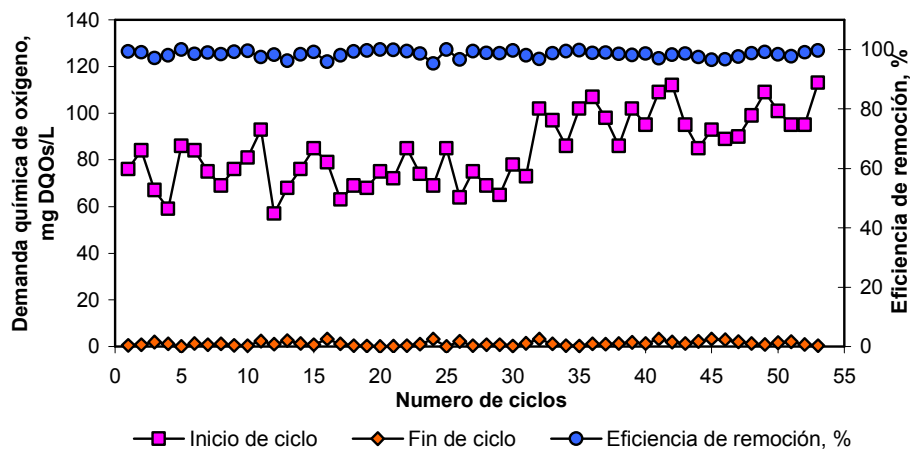


**Figura 4.59.** Evolución de la remoción del colorante azul negro directo en el tratamiento físico-químico



**Figura 4.60.** Muestras obtenidas del ciclo 24 en el tratamiento físico-químico del colorante azul negro directo

La remoción de materia orgánica medida como DQO tuvo eficiencias mayores del 95%, teniendo al inicio del ciclo valores promedio de DQO de 85 mg/L y al final de 3 a 5 mg/L. En la Figura 4.61 se muestra la evolución del reactor físico-químico en la remoción de materia orgánica medida como DQO.



**Figura 4.61.** Evolución de la remoción de materia orgánica medida como  $DQO_s$  (mg/L) en el tratamiento físico-químico

#### 4.5.2 Prueba de peligrosidad del sedimento producido en el tratamiento físico-químico

En el tratamiento físico-químico se genera una cantidad mínima de lodo. Al tratar 1 m<sup>3</sup> de agua se produce en promedio 5 L de lodo sin ser secado. Para poder evaluar su calidad, se procedió a realizar una prueba denominada CRIT, por corrosivo, reactivo, inflamable y tóxico, para determinar las medidas a tomar para su disposición si fueran necesarias. Se envió una muestra del lodo a analizar a un laboratorio de investigación y análisis, el cual siguió la norma correspondiente (NOM-052-SEMARNAT-05). Los resultados dados por este grupo se presentan en la Figura 4.62.

Parámetro	Numeral (NOM-052-SEMARNAT-05)	Alcance	Resultado	Límite Máximo Permisible (LMP)
CORROSIVIDAD	7.2.1	A	11,16	2 < pH < 12,5
	7.2.2	A	NO APLICA	2 < pH < 12,5
	7.2.3	A	NO APLICA	< 6,35 mm/año
REACTIVIDAD	7.3.1	B	NEGATIVO	NEGATIVO
	7.3.2	B	NEGATIVO	NEGATIVO
	7.3.3	B	NEGATIVO	NEGATIVO
	7.3.4	A	ND	250 mg HCN/kg
	7.3.4	A	ND	500 mg H <sub>2</sub> S/kg
INFLAMABILIDAD	7.6.1	A	>70	Líquido, > 60,5°C
	7.6.1	A	ND	<24% Alcohol (Etanol)
	7.6.2	B	NO APLICA	NEGATIVO
	7.6.3	C	NO APLICA	NEGATIVO
	7.6.4	C	NO APLICA	NEGATIVO
TOXICIDAD AL AMBIENTE	7.5.1	A	MENORES A LOS LMP	Ver Tabla 2 NOM-052-SEMARNAT-2005

#### NOTAS

ALCANCE A: Disposición de metodología oficial y límite máximo permisible numérico.

ALCANCE B: Disposición de metodología propia y límite máximo permisible cualitativo.

ALCANCE C: Declaración basada en información proporcionada por el generador y/o a la naturaleza del residuo.

**Figura 4.62.** Resultados obtenidos de la prueba CRIT de lodos producidos en el tratamiento físico-químico

Por los resultados presentados en la figura anterior, puede decirse que las muestras del residuo sólido analizado se identificaron de la siguiente manera:

NO presentan la característica de CORROSIÓN  
NO presentan la característica de REACTIVIDAD  
NO presentan la característica de INFLAMABILIDAD  
NO presentan la característica de TOXICIDAD AL AMBIENTE

por lo que no requeriría de algún tratamiento para su disposición controlada, siempre y cuando, considerando que el colorante en condiciones anaerobias puede reducirse a compuestos más tóxicos como las aminas aromáticas que podrían afectar el ambiente, por lo cual se requiere de un estudio previo para su disposición final.

#### **4.6 Discusión de resultados**

En las secciones anteriores se evaluaron los sistemas biológicos de tratamiento en referencia con los reactores testigos, observando que el nanomaterial adsorbente influyó en la aclimatación de los microorganismos, obteniendo así eficiencias de remoción del colorante esperadas, mientras que los reactores testigos sufrieron una inhibición por las altas concentraciones de colorante. Por ello, la discusión se hará solamente de los sistemas con nanomaterial.

##### **Reactor de lodos activados con nanomaterial**

Algunos autores han reportado que la biodegradación de los colorantes azo resulta difícil por medio de tratamientos aerobios (Bishop y Jiang, 1994). Sin embargo, con un proceso adecuado de aclimatación de los microorganismos es posible obtener su degradación (Kulla, 1981). En este estudio los resultados observados del reactor de lodos activados en las concentraciones de 20, 40, 60, 80 y 100 mg/L de colorante azul negro directo con tiempo de residencia hidráulica de  $25.01 \pm 0.89$ h fueron los siguientes; con respecto a la degradación de colorante y materia orgánica medida como DQO se tuvieron eficiencias de remoción de  $75.71 \pm 8.13$  y  $88.15 \pm 5.32\%$ , respectivamente, utilizando glucosa como co-sustrato en relación 1:30. Otros trabajos como el realizado por Fonseca-Zarco y Buitrón-Méndez (2005) reportan eficiencias globales de eliminación del AD79 del 92% y Wallace (2001) reportan como máximo un 71%. González-Alcaraz (2007) reporta la degradación del colorante AA113 con inóculo aerobio trabajando con concentraciones de 25 y 50 mg/L observando que durante la operación del reactor no se detectó la degradación del colorante. En estudios realizados por Quezada y colaboradores (1999) reportan la biodegradación del colorante RA 151 mediante un filtro sumergido, empacado con piedra volcánica porosa (tezontle) y operado en forma discontinua secuencial utilizando el colorante como única fuente de carbono y energía obteniendo eficiencias de eliminación del 70

al 93% con tiempos de residencia hidráulica de 9 a 12 días. Respecto a la formación de aminas en este sistema de acuerdo a estudios realizados por Coughlin y colaboradores (2002) demuestran que es posible la formación de subproductos en sistemas aerobios, lo cual puede deberse a la formación de capas en donde se encuentran bacterias facultativas que realizan la ruptura de los enlaces y que son, posteriormente, degradados por bacterias aerobias. En este trabajo no se encontraron subproductos de la posible reducción del colorante en el sistema, ya que no se presentó la formación de biopelícula debido a que no se contó con ningún tipo de material de soporte donde posiblemente se pudieran desarrollar bacterias facultativas a diferencia del trabajo de Coughlin y colaboradores. Cabe mencionar que las eficiencias obtenidas del sistema no fueron las esperadas, ya que la configuración del reactor y la distribución de aire no permitieron tener una buena homogeneización del nanomaterial depositándose éste en las esquinas del reactor, pero aún así, de acuerdo con los resultados obtenidos en otros trabajos (Wallace, 2001; González-Alcaraz, 2007; Quezada, 1999) la eliminación del colorante azul negro directo con TRH de 25 h fueron sobresalientes.

### **Reactor discontinuo secuencial con nanomaterial**

El inconveniente de utilizar procesos anaerobios para degradar colorante tipo azo es la formación de subproductos (Manu y Chaudhari, 2002) con cierto nivel de toxicidad que no se eliminan del influente y que se acumulan en el sistema (Méndez-Paz *et al.*, 2005). Por tanto la degradación de estos productos intermediarios se logra bajo condiciones aerobias, por lo que se requiere una fase aerobia para poder oxidarlos. Los sistemas de tratamiento secuenciado integrando ambientes anaerobio/aerobio para la degradación total del colorante azo es una alternativa para la mineralización de este tipo de compuestos recalcitrantes, ya que se originan bacterias facultativas, las cuales pueden llevar a cabo las reacciones de reducción del colorante en la fase anaerobia y reacciones de oxidación de los metabolitos formados de la reducción en la fase aerobia mineralizando así el colorante.

En este estudio se trabajó con un reactor discontinuo secuencial alternando fase de no aireación/aireación utilizando nanomaterial como adsorbente en el sistema, con TRH de 24 h sin aireación/24 h aireado dando ciclos de  $48 \pm 1.75$  h. El reactor operó satisfactoriamente para la biodegradación del colorante azul negro directo teniendo eficiencias de remoción de colorante y materia orgánica medida como DQO valores de 88 y 91%, respectivamente. En la fase anaerobia, cuando el reactor se estabilizó,



alcanzó valores de potencial de óxido-reducción de  $-293 \pm 12.32$ . De acuerdo con trabajos realizados por Krull *et al.* (1998), los valores negativos de potencial de óxido-reducción de  $-250$  mV y más bajos son una condición óptima para la biodegradación de compuestos azo, por lo que en el reactor se efectuaron las condiciones adecuadas para la reducción del colorante a los metabolitos correspondientes. En cuanto a las aminas aromáticas producto de la reducción del colorante, únicamente se recuperó un 30% de las aminas totales esperadas estequiométricamente. Estos resultados concuerdan con trabajos realizados por Gutiérrez-Sánchez (2007) y Libra *et al.* (2004) que reportan la recuperación de pequeñas concentraciones de las aminas formadas, equivalentes al 5% del valor esperado. Esto sucede debido a que las aminas resultan ser poco sensibles al método del p-aminobenzaldehído, que fue utilizado previamente para la determinación de aminas aromáticas totales. Por otra parte, en la fase aerobia no se presentaron problemas para la oxidación de las aminas formadas, lo que indica que en el reactor prevalecieron las condiciones adecuadas para que los microorganismos pudieran mineralizar las aminas aromáticas. Morales-Guzmán y Melgoza-Alemán (2009) reportan la biodegradación del colorante rojo directo 23 utilizando un reactor de lecho expandido con carbón activo granular con tiempo de residencia hidráulica de 48 h de fase anaerobia/24 h de fase aerobia dando ciclos de 72h obteniendo eficiencias de biotransformación del colorante del 90% y 100% de mineralización de las aminas. Gutiérrez-Sánchez (2007) reporta la biodegradación del colorante NR-5 mediante un reactor discontinuo secuencial empacado con tezontle con TRH de 72 h (48h fase anaerobia /24h fase aerobia) obteniendo eficiencias de remoción del colorante del 90% y de materia orgánica medida como DQO del 93%. En estudios realizados por Cruz y Buitrón (2001) reportan la biodegradación del colorante azul disperso 79 mediante un proceso acoplado anaerobio/aerobio operando en forma discontinua. Los resultados mostraron que el colorante fue biotransformado a aminas aromáticas en el reactor anaerobio, degradándolas en la fase aerobia en un 65% durante 24h de reacción. El proceso requirió de 96 h para alcanzar una remoción global de DQOs del 75%, necesitándose 72h para biotransformar completamente 124 mg/L de AD79. En el presente trabajo experimental se realizaron pruebas de mineralización cuantificando el  $\text{CO}_2$  producido en la fase aerobia, producto de la oxidación de las aminas aromáticas formadas por la reducción del colorante. Los resultados obtenidos no correspondieron a los esperados, de acuerdo con la estequiometría de la reacción, ya que se reportan valores mayores. Esto pudo deberse a que no se pudo determinar con exactitud la cantidad de aminas formadas durante la etapa anaerobia, por lo cual se omiten los

resultados de esta prueba experimental y deberá repetirse en futuros experimentos. De acuerdo con los resultados obtenidos en otros trabajos, el comportamiento del reactor discontinuo secuencial utilizando un nanomaterial como adsorbente en el sistema resultó ser una alternativa para el tratamiento del colorante, operando con TRH menores que en otros trabajos y además llevando a cabo las reacciones de nitrificación-desnitrificación en el mismo sistema.

### **Reactor fisicoquímico**

Se ha reportado que los tratamientos fisicoquímicos son muy costosos, tienen limitantes en cuanto a su versatilidad e interfieren con otros componentes del agua residual (Van der Zee y Villaverde, 2005). Pero, debido a la baja biodegradabilidad de los colorantes azo en el tratamiento biológico o los largos tiempos empleados para la aclimatación de la biomasa, los procesos fisicoquímicos pueden ser una alternativa para la eliminación de colorantes. Entre los procesos fisicoquímicos más utilizados para tratar este tipo de aguas se encuentran: coagulación, floculación, procesos de oxidación avanzada, adsorción (Dos Santos *et al.*, 2007).

En el sistema fisicoquímico se trabajaron concentraciones de 20, 40, 80 y 100 mg/L, con tiempos de residencia hidráulica de 76 min, obteniendo eficiencias de remoción de colorante y materia orgánica medida como DQO cercanas al 100% empleando el nanomaterial como adsorbente en concentraciones de 0.4g/L. Las reacciones que se llevaron a cabo en este sistema fueron de adsorción-sedimentación, con tiempos variables de agitación, promoviendo la formación y sedimentación, de los flóculos producto de la adsorción del colorante. Cabe hacer mención que los datos obtenidos en las pruebas preliminares indicaban que la cantidad a utilizar de nanomaterial a una concentración de 100 mg/L era de 0.4g pero, en las pruebas realizadas en el reactor, se observó que en volúmenes mayores el nanomaterial utilizado para un ciclo podía emplearse para tratar más volúmenes de agua con la misma concentración. Esto se debió probablemente a que en volúmenes mayores de agua a tratar se requería de una menor cantidad de nanomaterial, pudiendo tratar 2 veces el mismo volumen con la misma cantidad de nanomaterial utilizado para un ciclo. En estudios realizados para el tratamiento de colorantes azo mediante procesos fisicoquímicos, Khaled *et al.* (2009) reportan el uso de carbón activado elaborado con perlas de naranja en medio ácido para la eliminación del colorante amarillo directo (DY-12) teniendo como máximas eficiencias de remoción un 96% trabajando con concentraciones de 125 mg/L y 5 g/L de carbón. La máxima capacidad de adsorción del material fue de

75.76 mg/L teniendo valores de pH de 1.5 unidades. Otros trabajos reportan el uso de dióxido de titanio: Mahvi *et al.* (2009) utilizando oxidación fotocatalítica del colorante naranja reactivo 16 y usando irradiación con rayos UV en presencia de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> con tiempos de reacción de 190 min, pudieron observar productos de la mineralización del colorante.

Lizama *et al.* (2002) estudiaron la degradación fotocatalítica del colorante azul reactivo 19 (RB-19), utilizando suspensiones acuosas conteniendo TiO<sub>2</sub> u ZnO como catalizador, con un diseño multivariado, utilizando concentraciones de catalizador de 0.5 a 1.5 g/L y concentraciones de colorante de 30 a 70 mg/L obtuvieron mejores resultados con el TiO<sub>2</sub> teniendo un 90% de decoloración en 20 min de irradiación. Otros tratamientos realizados para la eliminación de colorantes se basan en la nanofiltración. Hassani *et al.*, (2008) evaluaron la remoción de 4 colorantes, ácidos, dispersos, reactivos y directos en rojo y azul. Los resultados mostraron que las eficiencias obtenidas en el proceso estaban entre 98% y 99.7%. La remoción de DQO para el azul disperso, rojo directo y rojo disperso fueron aproximadamente del 100%, en un tiempo de 2 h, con flujos de 16.6 a 12.6 L/m<sup>2</sup>-h. En el sistema experimental realizado en este trabajo se obtuvieron eficiencias muy cercanas al 100% también para la eliminación del colorante con tiempo de reacción de 76 min estando por debajo de los tiempos reportados por algunos autores. El único inconveniente de este proceso es la producción de lodos ya que se producen 5 L al tratar 1 m<sup>3</sup> de agua, los cuales deben disponerse. Este sedimento se analizó mediante una prueba CRIT para evaluar su calidad y determinar las medidas a tomar para su disposición si fuera necesario de acuerdo a la norma correspondiente, las cuales lo identificaron como un residuo no peligroso, por lo que pueden depositarse en sitios de confinamiento.

De acuerdo con los resultados obtenidos durante la operación de los reactores biológicos y el reactor fisicoquímico, en la Tabla 4.23 resume los tiempos de reacción, nanomaterial utilizado y eficiencias de degradación del colorante azul negro directo y materia orgánica medida como DQO. Se hace mención que el nanomaterial utilizado durante la operación de los sistemas biológicos fue el que se muestra en la tabla, mientras que en el sistema fisicoquímico el valor corresponde al nanomaterial utilizado por ciclo.

**Tabla 4.23** Tabla de resultados obtenidos de la operación de los tratamientos biológicos y fisicoquímico

SISTEMAS DE TRATAMIENTO	Nanomaterial (g)	TRH (h)	REMOCIÓN	
			Colorante (%)	DQO (%)
Reactor de lodos activados con nanomaterial	8	25.01±0.89	75.71±8.13	88.15±5.32
Reactor discontinuo secuencial con nanomaterial	1.1	48±1.75	88±4.23	91±3.45
Reactor fisicoquímico	6.66	1.16±0.13	99±0.76	98±1.5

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

---

---

#### 5.1 Conclusiones

Se demostró la factibilidad de utilizar un nanomaterial comercial a base de óxido de magnesio y dióxido de titanio como adsorbente en procesos biológicos y fisicoquímicos, trabajando con concentraciones de 20, 40, 60, 80 y 100 mg/L de colorante azul negro directo en ambos procesos. La concentración de nanomaterial más efectiva fue 0.4g de nanomaterial/ L.

#### ✓ OBJETIVOS ESPECIFICOS

- En el reactor de lodos activados la aclimatación de la biomasa a la degradación del colorante se logró en el ciclo 10 a los 10 días de operación con una concentración de 20 mg/L, utilizando 4 g de nanomaterial de dióxido de titanio y óxido de magnesio, teniendo TRH de  $25.01 \pm 0.89$  h. Las eficiencias de degradación logradas en el reactor durante su operación fueron del  $75.71 \pm 8.13\%$  para degradación del colorante y  $88.15 \pm 5.32\%$  para la materia orgánica medida como DQO. Se pudieron observar reacciones de nitrificación y no se mostró la presencia de subproductos.
- En cuanto a la operación del reactor discontinuo secuencial la biomasa se aclimató a los cambios de ambiente anaerobio/aerobio y a la degradación del colorante en el ciclo 9 a los 18 días de operación con una concentración de 20 mg/L utilizando una dosis de 0.55 g de nanomaterial de dióxido de titanio y óxido de magnesio. Operando en ciclos de  $48 \pm 1.75$  h (24h sin aireación/24 h aireado). Las eficiencias de remoción globales del colorante fueron del  $88.15 \pm 4.23\%$  y de

materia orgánica medida como DQO del  $91 \pm 3.45\%$ . En el sistema prevalecieron las condiciones para llevar a cabo la reducción del colorante a aminas aromáticas con potenciales de óxido-reducción de  $-298$  mV. La cantidad de aminas recuperadas fue del 30%, no pudiendo cuantificar su mineralización en la fase aerobia mediante la técnica de determinación de  $\text{CO}_2$ . En el reactor se observaron las reacciones de nitrificación-desnitrificación.

- Para ambos sistemas se utilizó como co-sustrato azúcar (sacarosa) en proporción 1:30 para aumentar la DQO, debido a las bajas concentraciones de carbono que presentaba el agua residual de la PTARM-IMTA.
- De las pruebas preliminares realizadas a los nanomateriales en polvo, gránulos y óxidos comerciales, se determinó que el nanomaterial en polvo (constituido de óxido de magnesio y dióxido de titanio) era la mejor opción para emplearlo en los sistemas de tratamientos ya que presenta mayor área superficial y mejores características de adsorción, la dosis encontrada para la remoción del colorante azul negro directo a una concentración de 100 mg/L fue de 0.4 g.
- Las condiciones adecuadas para que el nanomaterial presentara altas eficiencias de adsorción fueron, mantenerlo bien homogenizado en el sistema eliminando las zonas muertas donde posiblemente pudiera depositarse sin tener efecto positivo en el tratamiento y, una vez que se satura, adicionar una cantidad igual de nanomaterial sin saturar el sistema, ya que se observó en los sistemas biológicos que en concentraciones mayores de 10 mg/L puede disminuir su eficiencia.
- Las concentraciones de colorante evaluadas en los sistemas de tratamiento fueron 20, 40, 60, 80 y 100 mg/L. Presentando las máximas cargas orgánicas a concentraciones de 100 mg/L de colorante obteniendo para el sistema de lodos  $83.54 \text{ kgDQO/m}^3\text{-h}$  y de  $43.17 \text{ kgDQO/m}^3\text{-h}$  para el reactor discontinuo secuencial.
- Se observó que, para concentraciones mayores a 80mg/L de colorante, el nanomaterial disminuyó su eficiencia de adsorción, teniendo que adicionar nuevamente a los sistemas nanomaterial en una cantidad igual a la inicial,

obteniendo como máxima remoción del colorante en las concentraciones de 80 y 100 mg/L, un 80%.

- El sistema físico- químico operó en forma intermitente o por lote con tiempos de reacción de 1.16 h. Las eficiencias de remoción del colorante azul negro directo y de la materia orgánica, medida como DQO, en el proceso de adsorción-sedimentación fueron cercanas al 100% trabajando con concentraciones de 20 a 100 mg/L.
- Este sistema físico-químico presentó producción de lodos indicando que el tratamiento de 1m<sup>3</sup> de agua genera 5 L de lodo. Estos lodos fueron analizados mediante una prueba CRIT para determinar las medidas a tomar para su disposición final. Los resultados muestran que el residuo sólido se identificó como no corrosivo, no reactivo, no inflamable y no tóxico, pudiendo ser dispuesto directamente en un sitio confinado.

## 5.2 Recomendaciones

Se sugiere continuar realizando estudios en esta línea de investigación ya que hay modificaciones que se pueden dar a los sistemas para mejorarlos, como la manipulación del potencial redox, el O.D. y el tiempo de residencia hidráulica entre otras, por medio de la automatización de los sistemas, así como trabajar con un efluente real de la industria textil.

Realizar la cuantificación de aminas aromáticas específicas de la reducción del colorante mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) y cuantificar su mineralización mediante la determinación de CO<sub>2</sub>.

En el tratamiento físico-químico, se recomienda estudiar a detalle la producción de los lodos y su futura disposición y si es posible la recuperación del nanomaterial para disminuir los costos del tratamiento.

---

---

## REFERENCIAS

---

---

- Anliker, R., Moser, P. (1987). The limits of bioaccumulation of organic pigments in fish: Their relation to the partition coefficient and the solubility in water and octanol. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **13**: 43-52.
- ANIQ. (1988). Asociación Nacional de la Industria Química. Anuario Estadístico de la Industria Química Mexicana, Edición 1988: 287-303. Mexico D.F. México.
- APHA. (2005). *Standard Methods the Examination of Water and Wastewater*. 21ª ed. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Pollution Control Federation., Washington D.C. EE UU.
- Archibald, F. S. (1992). The role of fungus-fiber contact in the biobleaching of kraft brownstock by *Trametes versicolor*. *Holzforschung*. **46**: 305-310.
- Asher, B., Chozick, R., Irvine, R. L. (1992). Treatment of high strength mixed phenolic waste in an SBR. *Water Environmental Research*. **64**: 128-133.
- Banat, I. M., Nigam, P., Singh, D., Marchant, R. (1996). Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: A review. *Bioresource Technology*. **58**: 217-227.
- Bishop, P. (1996). The biodegradation of textiles dyes using biofilm treatment systems. En: Kuppusamy, I., Briones, R. (Eds.) Biodegradación de compuestos orgánicos industriales.1:1-10 UNAM, Instituto de Ingeniería, Marzo 26. México, D.F. México.
- Bishop, P. L., Jiang, H. (1994). Aerobic biodegradation of azo dyes in biofilms. *Water Science and Technolgy*. **29** (10-11): 525-530.
- Brown, D., Hamburger, D. (1987).The degradation of dyestuffs: Part III. Investigations of their ultimate degradability. *Chemosphere*. **16**(7): 1539-1553.
- Buitrón, G., Ortiz, J. (1997). Biodegradation of phenolic compounds with a sequencing batch biofilter. *Proc. Of the 52th Industrial Waste Conference*, Purdue University, 5-7 May. West Lafayette IN, EEUU.
- Buitrón, G., Melgoza, R.M., Jiménez, L. (2003). Pharmaceutical wastewater treatment using an anaerobic/aerobic sequencing batch biofilter. *Journal of Environmental Science and Health. Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*. **38**(10): 2077-2088.
- Buitrón, G., Razo-Flores, E., Meraz, M., Alatríste-Mondragón, F. (2006). Biological wastewater treatment systems. IWA Publishing. *Advanced Biological Treatment. Processes for Industrial Wastewaters*: 141-180. Londres, Reino Unido.



- Bumpus, J.A., Brock, B.J. (1988). Biodegradation of Crystal Violet by the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *Appl. Environmental Microbiology*. **54**(5): 1143-1150.
- Clarke, E. A., Anliker, R. (1980). Organic dyes and pigments. Handbook of Environmental Chemistry. Ed. Springer Verlag. **3**(A), Berlín Alemania.
- CNA. (2001). Programa Nacional Hidráulico 2001-2006/Comisión Nacional del Agua, 1ª Edición México D.F. México.
- CONAGUA. (2008). Estadísticas del agua en México, 1ª Edición, pp 86-90. México D.F. México.
- Coughlin, M.F., Kinkle, B.K., Bishop, P.L. (2002). Degradation of acid orange 7 in an aerobic biofilm. *Chemosphere*. **46**(1):11-19.
- Cruz, A., Buitrón, G., Ilangovan, K. (1996). Desarrollo de tecnología para el tratamiento de aguas residuales de la industria textil. En X Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Febrero. Toluca, México.
- Cruz, A., Buitrón, G. (2001). Biotransformation of disperse blue 79 by anaerobic sequencing batch biofilter. *Water Science and Technology*. **42**(5-6): 312-320.
- Delée, W., O'Neill, C., Hawkes, F. R., Pinheiro, H. M. (1998). Anaerobic treatment of textile effluents: A review. *Journal Chemical Technology Biotechnology*. **73**(4): 323-335.
- Dos Santos, A. B., Cervantes, F.J., Van Lier, J.B. (2007). Review paper on current technologies for decolorization of textile wastewater: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology*. **98**(12): 2369-2385.
- Fonseca-Zarco, A. y Buitrón-Méndez, G. (2005). Mineralización del colorante azul azo disperso 79 en un sistema SBR anaerobio/aerobio en un solo reactor. Federación Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente; AIDIS. Memorias., FEMISCA: 1-10, México, D.F.
- Ghoropade, A. J., Spencer, H. T. (1993). Azo dyes metabolism by *Pseudomonas putida*. 48<sup>th</sup> Purdue Ind. Conf. Proc., Lewis Pub: 699-714. Chelsea, Michigan, EEUU.
- González-Alcaraz D. (2007). Degradación de colorantes tipo azo por medio de un proceso anaerobio/aerobio discontinuo secuencial. Tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería. Instituto de Ingeniería. UNAM. México DF. México.
- Gutiérrez-Sánchez, A. (2007). Biodegradación del colorante azo negro reactivo 5 en un biofiltros discontinuo secuenciado anaerobio/aerobio. Tesis de Maestría en Ingeniería y Ciencias Aplicadas con opción terminal en Tecnología Química. Centro de Investigación e Ingeniería y Ciencias Aplicadas. Facultad de Ciencias Químicas. UAEM. Cuernavaca, Morelos.
- Irvine, R. L., Ketchum, L.I. H., Jr. (1989), Sequencing batch reactors for biological wastewater treatment. *CRC Critical Reviews in Environmental Control*. **18**(4): 255-294.
- Jian, H., Bishop, P. L. (1994). Aerobic biodegradation of azo dyes in biofilms. *Water Science Technology*. **29**(10-11): 525-530.
- Khaled, A., Nemr, A., El-Sikaily, A., Abdelwahab, O. (2009). Treatment of artificial textile dye effluent containing direct yellow 12 by orange peel carbon. *Desalination*. **238**: 210-232.
- Kulla, H. G. (1981). Aerobic bacterial degradation of azo dye. En: Microbial degradation of xenobiotic and recalcitrant compounds. Leisinger, T., Hutter, R., Cook, A. M., Nuesch, J. (Eds) Academic Press: 387-399. Londres, Reino Unido.

- Kuppusamy, I. (1996). Impacto ambiental de la industria textil en México: avances en la biodegradación anaerobia y precipitación de colorantes tipo azo. En *Memorias del Segundo Minisimposio Internacional sobre remoción de contaminantes de aguas y suelos*. Instituto de Ingeniería, UNAM. Noviembre 17: 144-158. México D.F. México.
- Leist, K. H. 1982. Subacute toxicity studies of selected organic colorants. *Ecotoxicol Environmental*. **6**(5): 45-63.
- Libra, J.A., Borchert, M., Vigelahn, L., Storm, T. (2004). Two stage biological treatment of a diazo reactive textile dye and the fate of the dye metabolites. *Chemosphere*. **56**: 167-180.
- Lizama, C., Freer, J., Baeza, J., Mansilla, H. (2002). Optimized photodegradation of reactive blue 19 on TiO<sub>2</sub> and ZnO suspensions. *Catalysis Today*. **76**: 235-246.
- López-Ayala, S. (2004). Degradación de un colorante diazo mediante procesos de oxidación química y biológica. Tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental. Programa de Maestría y Doctorado Ambiental. Universidad Nacional Autónoma de México: 91. México, D.F.
- Mahvi A., H., Ghanbarian, M., Nasser, S., Khairi, A. (2009). Mineralization and discoloration of textile wastewater by TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Desalination*. **239**: 309-316.
- Manu, B., Chaudhari, S (2002): Anaerobic decolorization of simulated textile wastewater containing azo dyes. *Bioresource Technology*. **82**(3): 225-231.
- Masciangioli, T. Zhang, W.-X. (2003). *Environmental Science Technology*. **37**(5): 102A-108A.
- Masten, S.J., Davies, S.H.R. 1994. The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters. *Environmental Science and Technology*. **28** (4): 181A-185A.
- Matsumoto, M. R., Jensen, J. N., Reed, B. E. (1995). Physico-chemical processes. *Water Environmental Research*. **67**(4): 419-432.
- Melgoza, R. M., Juárez-Bonifaz, L., Buitrón, G. (2000). Estrategias de arranque de un biofiltro SBR anaerobio/aerobio para la mineralización de nitrofenoles. En *Memorias XII Congreso Nacional FEMISCA*: 540-547. Morelia, Michoacán, México.
- Melgoza-Alemán, R. M. (2003). Biodegradación de compuestos nitroaromáticos y un colorante azo por medio de un biofiltro discontinuo anaerobio/aerobio. Tesis de Doctorado en Ingeniería Ambiental. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería Ambiental. Instituto de Ingeniería. UNAM. México DF, México
- Mendez-Paz, D., Omil, F., Lema, J.M. (2005). Anaerobic treatment of azo dye acid Orange 7 under batch conditions. *Enzyme and Microbial Technology*. **36** (2-3): 264-272
- Metcalf y Eddy. (2003). "Wastewater Engineering. Treatment, Disposal, Reuse". Ed. Mc Graw Hill, 4a. Ed. EEUU.
- Meyer, U. (1981). Biodegradation of synthetic organic colorants. En: *Microbial degradation of xenobiotic and recalcitrant compounds*. Leisinger, T., Hutter, R., Cook, A. M., Nuesch, J. (Eds). Academic Press: 371-385. Londres, Reino Unido.
- Miganjos, C., Moya, S. J. (2007). Nuevos materiales en la sociedad del siglo XXI. *Consejo Superior de Investigaciones Científicas*: 56-62. Madrid, España.
- Moeller, G., Garzón, M. (2000). Decoloración y reducción de toxicidad de efluentes de la industria química de colorantes CONACYT- CNA. Elaborado para Fondo Sectorial para Investigación y Desarrollo sobre el Agua. Jutepec, Mor., México.

- Moeller, G., Garzón, M. (2003). Desarrollo de tecnologías no convencionales para el tratamiento de efluentes de la fabricación de colorantes tipo azo. IMTA, Proyecto interno. Jiutepec, Mor., México.
- Morales-Guzmán, F., Melgoza-Alemán, R. M. (2009). Tratamiento del colorante azo rojo directo 23 mediante reactores discontinuos secuenciados anaerobios/aerobios. *Información Tecnológica. La Serena*. **20**(1): 73-82.
- NNI (2004). Nanoscale Science, Engineering, and Technology Subcommittee, Committee on Technology, National Science and Technology Council, The National Nanotechnology Initiative Strategic Plan. Washington, EEUU.
- Nigam, P., Armour, G., Banat, M., Singh, D., Marchant, R. (2000). Physical removal of textile dyes and solid state fermentation of dyes-adsorbent agricultural residues. *Bioresource Technology*. **72**: 219-226.
- Ollgaard, H. (1998). Survey of azo-colorants in Denmark: Consumption, use, health and environmental aspects. Ministry of environment and Energy. Denmark Danish Environmental Protection Agency. **20**: 147-290.
- O'Neill, C., Hawkes, F. R., Hawkes D. L., Lourenço, N. D., Pinheiro, H. M., Delée, W. (1999). Colour in textile effluents-sources, measurement, discharge contents, and simulation: A review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. **74**: 1009-1018.
- Oren, A., Gurevich, P., Henis, Y. (1991). Reduction of nitrosubstituted aromatic compounds by the halophilic anaerobic eubacteria *Haloanaerobium praevalens* and *Sporohalobacter marismortui*. *Applied and Environmental Microbiology*. **57** (11): 3367-3370.
- Pagga, U., Brown, D. (1986). The degradation of dyestuffs. Part II, Behavior of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere*. **15**: 479-491.
- Pulgarin, C., Invernizzi, M., Parra, S., Sarria, V., Polania, R., Péringer, P. (1999). Strategy for the coupling of photochemical and biological flow reactors useful in mineralization of biorecalcitrant industrial pollutants. *Catalysis Today*. **54**: 341-352.
- Quezada, M., Linares, I., Buitrón, G. 1999. Use of sequencing batch biofilter for degradation of azo dyes (acids and basics). En *Waste Minimisation and End of pipe Treatment in Chemical and Petrochemicals Industries*, Buitrón, G., Macarie, H. (Ed.) IAWQ International Specialised Conference of the Chemical Industry Group; 644. Mérida, Yucatán, México.
- Razo, F. E. 1997. Biotransformation and biodegradation of N-substituted aromatics in methanogenic granular sludge. Tesis para obtener el grado de Doctor. *Landbouwniverditeit Wageningen*, Holanda.
- Root, U., Minke, R. (2001). Overview of wastewater and recycling in the textile processing industry. *Water Science and Technology*. **40**(1): 137-144.
- Seshadri, S., Bishop, P. L. (1994). Anaerobic/aerobic treatment of selected azo dyes in wastewater. *Waste Management*. **14**(2): 127-137.
- Stolz, A. (2001). Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes. *Applied Microbiology and Biotechnology*. **56**: 69-80.
- Supaka, N., Juntongjin, K., Damronglerd, S., Delia, M. L., Strehaiano, P. (2004). Microbial decolorization of reactive azo dyes in a sequential anaerobic-aerobic system. *Chemical Engineering Journal*. **99**(2): 169-176.
- Tan, N. C. G., Borger, A., Slenders, P. (1999). Degradation of azo dye Mordant Yellow 10 in a sequential anaerobic and bioaugmented aerobic reactor. *Wastewater Science and Technology*. **42**(5-6): 337-344.

- The, Fu Yen. (1999). Chemical principles for environmental processes. Environmental Processes. Volumen 4B. Editorial Prentice Hall. 1a Edición. NJ. EEUU.
- University of Texas, Austin. (1993). U.S. Mexican free trade: Trade: The effect on textiles and apparel, petrochemicals and banking in Texas, PolyStudies Program Policy Report No. 5, Lyndon B., Johnson School of Public Affairs. Texas, EE UU.
- Urquiza, M. G. (2000). Efecto de las variables experimentales en la evaluación de las isotermas de adsorción de cadmio en el suelo. Tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental. Facultad de Ingeniería, UNAM. México D.F. México.
- U.S. EPA (1999). Folleto informativo de tecnología de aguas residuales. Reactores por tandas. EPA 832-F-99-073. Washington, D.C. EEUU.
- Vandevivere, C., Phillippe, B. R., Verstraete, W. (1998). Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. *Journal Chemical Technology*. **72**: 289-302.
- Van der Zee, F. P., Villaverde, S., (2005). Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes- A short review of bioreactor Studies. *Water Research*. **39**(8): 1425-1440.
- Van der Zee, F., Field, A., Lettinga, G. (1999). The role of auto - catalysis in the mechanism of anaerobic azo reduction. En *Waste Minimisation and End of Pipe Treatment in Chemical and Petrochemical Industries*. Buitrón, G., Macarie, H. (Eds). IAWQ. International Specialized Conference of the Chemical Industry Group. Noviembre 14 al 18; 644. Mérida, Yucatán. México.
- Wallace, S. 2001. Advanced designs for constructed wetlands. *Biocycle*. **42**: 40- 44.
- Weber, W. J. Jr., Smith, E. H. 1987. Simulation and design models for adsorption processes. *Environmental Science and Technology*. **21**: 1040-1050.
- Weber, E., Wolfe, L. (1987). Kinetics studies of reduction of aromatic azo compounds in anaerobic sediment/water systems. *Environmental Toxicology and Chemistry*. **6**: 911-920.
- Wilmontt, N., Guthrie, J., Nelson, G. (1998). The biotechnology approach to color removal from textile effluent. *JSDC*. **114**: 38-41.
- Woolard, C. R. (1996). The advantages of periodically operated biofilm reactors for treatment of highly variable wastewater. En First IAWQ Specialized Conference on Sequencing Batch Reactor Technology: 23-29. Munich, Alemania.
- World Bank Group (1998). Dye Manufacturing. Pollution and Abatement Handbook: 298-301. Washington, DC EEUU.
- Zimmermann, T., Gasser, F., Kulla, G., Leisinger, T. (1984). Comparison of two azoreductases acquired during adaptation to growth on azo dyes. *Archives of Microbiology*. **138**: 37-43.
- Zissi, U., Lyberatos, G. (1996). Azo-dye biodegradation under anoxic conditions. *Water Science Technology*. **34**: 495-500.

## **NORMATIVA**

- DOF. (2006). NOM-052-SEMARNAT 2005 .Norma Oficial Mexicana Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos. Diario Oficial de la Federación. Poder Ejecutivo Federal. México D.F. México.

# **ANEXO 1**

(Técnicas analíticas)

### A-1. 1 Determinación del colorante azo Azul negro directo

Se tomaron 10 mL de muestra y se centrifugaron a 3500 rpm durante 5 minutos. Después se hizo la separación de la fase líquida y la fase sólida, determinándose el colorante en la fase líquida a 601 nm. Previamente, se hizo la curva de calibración del colorante en agua residual sintética.

#### CURVA DE CALIBRACIÓN DEL COLORANTE AZUL NEGRO DIRECTO

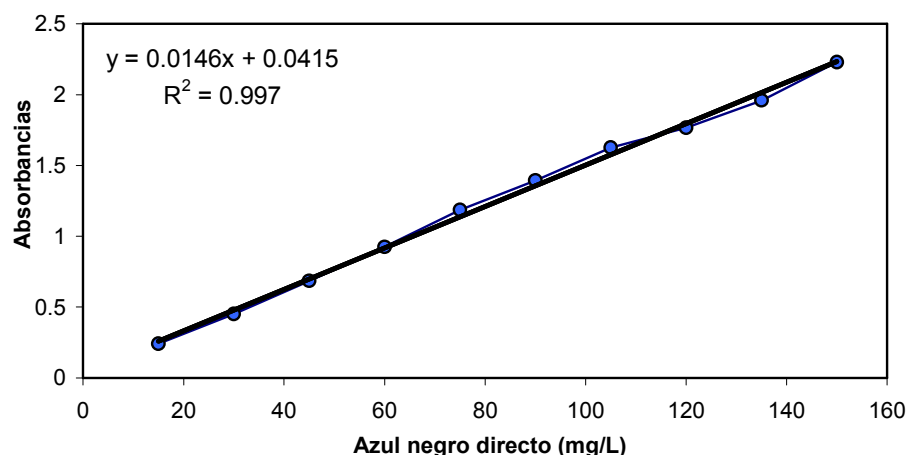
Para la curva del colorante azul negro directo se preparó una solución madre de 150 mg/L utilizando agua residual de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales del IMTA, PTAR-IMTA, para hacer las diluciones. De la solución se tomaron 10 alícuotas preparando las siguientes concentraciones:

ALICUOTAS	COLORANTE (mg/L)
1	15
2	30
3	45
4	60
5	75
6	90
7	105
8	120
9	135
10	150

Una vez preparadas las soluciones a las diferentes concentraciones de 15 a 150 mg/L, se leyeron a una longitud de onda de 601 nm en un espectrofotómetro marca HACH, modelo DR/2400, con intervalo de medición de 400-800 nm, obteniendo las siguientes absorbancias:

CONCENTRACIÓN (mg/L)	ABSORBANCIA
15	0.241
30	0.452
45	0.686
60	0.925
75	1.186
90	1.394
105	1.626
120	1.735
135	1.858
150	2.229

Posteriormente, se procedió a trazar una gráfica para obtener la curva de calibración. La gráfica se muestra a continuación:



### A-1. 2 Prueba de extracción con metanol

Se agregaron 10 mL de metanol a la fase sólida, se mezclaron en un vial cerrado por 1 minuto, se centrifugó a 3500 rpm durante 5 minutos y se hizo la determinación del colorante a 601 nm. Previamente se hizo la curva de calibración del método.

#### CURVA DEL COLORANTE AZUL NEGRO DIRECTO CON METANOL

Para la curva del colorante azul negro directo diluida con metanol se preparó una solución madre de 150 mg/L utilizando metanol grado reactivo para hacer las diluciones. De la solución se tomaron 11 alícuotas preparando las siguientes concentraciones:

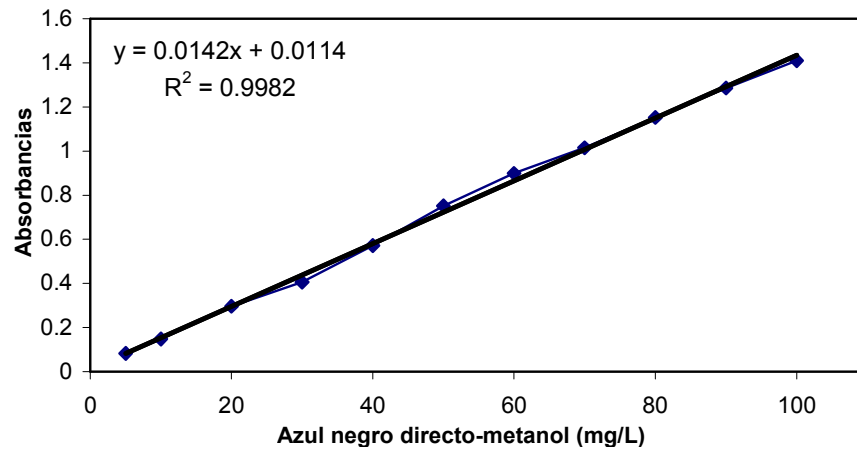
ALICUOTAS	COLORANTE (mg/L)
1	5
2	10
3	20
4	30
5	40
6	50
7	60
8	70
9	80
10	90
11	100

Una vez preparadas las soluciones a las diferentes concentraciones de 5 a 100 mg/L se leyeron a una longitud de onda de 601 nm en un espectrofotómetro marca HACH, modelo DR/2400, con intervalo de medición de 400-800 nm obteniendo las siguientes absorbancias:

CONCENTRACIÓN (mg/L)	ABSORBANCIA
5	0.083
10	0.149
20	0.297
30	0.406
40	0.572
50	0.752
60	0.899
70	1.014
80	1.152
90	1.286
100	1.41



Posteriormente, se procedió a trazar una gráfica para obtener la curva de calibración, la gráfica se muestra a continuación:



### **A-1. 3 Determinación de aminas aromáticas totales por el método colorimétrico del p-dimetil aminobenzaldehído**

#### **PREPARACIÓN DE REACTIVOS Y CURVA DE CALIBRACIÓN**

##### **HCI I M**

Medir 82.1 mL de HCl y aforar a un litro con agua destilada.

##### **Solución de p- dimetil aminobenzaldehído al 5% en etanol**

Pesar 5 g de p-dimetil aminobenzaldehído y aforar a 100 mL con etanol, colocar en un recipiente color ambar.

##### **Solución de ácido cítrico al 15.7% en NaOH 6N**

Pesar 15.7 de ácido cítrico y aforar a 100 mL con NaOH 6N se prepara pesando 240 g de NaOH, disolviéndola en 1000 mL de agua destilada. (Ésta es una reacción exotérmica por lo cual se recomienda el uso de un baño maría con agua fría).

#### **CURVA DE CALIBRACIÓN**

1. Prepara una solución de 100 mg/L de la amina de interés.
2. Tomar diferentes alícuotas de esta solución según el rango de la curva de calibración y aforar a 100 mL cada una de las alícuotas.
3. Desarrollar el procedimiento descrito en seguida y graficar los datos obtenidos.

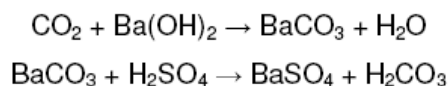
#### **PROCEDIMIENTO**

1. Tomar 200  $\mu$ L de la muestra previamente filtrada.
2. Agregar 800  $\mu$ L de agua destilada y 50  $\mu$ L de HCl y mezclar.
3. Agregar 3 mL de etanol, 500  $\mu$ L de p-dimetil aminobenzaldehído y 500  $\mu$ L de ácido cítrico y mezclar.
4. Dejar en reposo durante 10 min y agregar 2.5 mL de agua destilada.
5. Medir la absorbancia en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 440 nm.
6. Correr un blanco reactivo.

#### A-1.4 Determinación del CO<sub>2</sub> en la mineralización del colorante azul negro directo

Se prepararon 2 matraces Erlenmeyer de 1000 mL con una solución de Ba(OH)<sub>2</sub> 0.1 N en cada uno y cerrados herméticamente con tapones horadados. Al primer matraz se le sumergió una línea con el flujo de aire que normalmente se le suministra al reactor discontinuo secuenciado, y otra línea a la altura de la boquilla del matraz sin tener contacto con la solución, con el otro extremo sumergido en el agua residual sintética del reactor. Este matraz funcionó como una trampa para el CO<sub>2</sub> contenido en el aire suministrado al sistema. Al segundo matraz con solución se le sumergió una línea con el otro extremo introducido a la altura de la tapa del reactor sin tener contacto con el agua residual sintética. Al finalizar la fase aerobia del ciclo se titularon inmediatamente los 2 matraces con una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 N para determinar la alcalinidad total como CaCO<sub>3</sub> de ambos y se determinó el pH también de los dos. Con estos resultados se calcularon la alcalinidad de bicarbonato, de carbonato y el CO<sub>2</sub> libre para determinar el CO<sub>2</sub> total existente en el segundo matraz, el cual se consideró como muestra representativa del CO<sub>2</sub> total producido en el reactor discontinuo secuencial. El blanco reactivo para las determinaciones fue el matraz utilizado como trampa de CO<sub>2</sub>. Al final se determinó el CO<sub>2</sub> total del sistema como la diferencia entre el CO<sub>2</sub> total del matraz con la muestra y el matraz blanco reactivo.

Las reacciones que se llevaron a cabo en los matraces durante la fase aerobia de los ciclos analizados y durante la titulación de ambos matraces fueron las siguientes:



Las ecuaciones utilizadas durante el desarrollo de esta técnica de análisis se presentan a continuación:

Alcalinidad total como CaCO<sub>3</sub>:

$$T = \text{mg CaCO}_3 / L = \frac{(\text{ml ácido})(N \text{ ácido})(50000)}{1000}$$

Alcalinidad de bicarbonato:

$$B = \text{HCO}_3^- \text{ como mg CaCO}_3 / \text{L} = \frac{T - 5,0 \times 10^{(pH-10)}}{1 + 0,94 \times 10^{(pH-10)}}$$

Alcalinidad de carbonato:

$$C = \text{CO}_3^{2-} \text{ como mg CaCO}_3 / \text{L} = 0,94 \times B \times 10^{(pH-10)}$$

Dióxido de carbono libre:

$$A = \text{mg CO}_2 / \text{L} = 2,0 \times B \times 10^{(6-pH)}$$

donde:

*T*: Alcalinidad total, mg CaCO<sub>3</sub>/L

*A*: Dióxido de carbono libre, mg CO<sub>2</sub>/L

*B*: Alcalinidad de bicarbonato, mg CaCO<sub>3</sub>/L

*C*: Alcalinidad como carbonato, mg CaCO<sub>3</sub>/L