



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA**

**INSTITUTO DE INGENIERÍA**

**TRATAMIENTO DE COLORANTES AZO MEDIANTE UN  
SISTEMA HÍBRIDO QUÍMICO BIOLÓGICO**

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**DOCTOR EN INGENIERÍA AMBIENTAL**

P R E S E N T A :

**DORIAN PRATO GARCIA**

TUTOR:

**Dr. GERMÁN BUITRÓN MÉNDEZ**

## **JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. JUAN GENESCÁ LLONGUERAS

Secretario: Dra. GEORGINA FERNÁNDEZ VILLAGÓMEZ

Vocal: Dr. FRANCISCO JAVIER CERVANTES CARRILLO

1<sup>er</sup>. Suplente: Dr. RUBÉN CÉSAR VÁSQUEZ MEDRANO

2<sup>do</sup>. Suplente: Dr. GERMÁN BUITRÓN MÉNDEZ

Lugar donde se realizó la tesis:

INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM.  
Laboratorio de Investigación en Procesos Avanzados de Tratamiento de Aguas,  
Unidad Académica del Instituto de Ingeniería. Campus UNAM Juriquilla, QRO.

## **TUTOR DE TESIS:**

---

Dr. Germán Buitrón Méndez

*Esta investigación fue financiada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, Proyecto 100298.*

*Se agradece asimismo a la Coordinación de Estudios de Posgrado (CEP) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por la beca otorgada para la realización de los estudios de doctorado.*

*Se agradece también a Gloria Moreno Rodríguez y a Jaime Pérez Trevilla del Laboratorio de Investigación en Procesos Avanzados de Tratamiento de Aguas (LIPATA) por el soporte técnico recibido durante los análisis químicos y biológicos.*

*...Esperanza, Rafael, gracias por apoyarme,  
por luchar a mi lado todos los días.*

*... Ange esto no hubiese sido posible  
sin tu amor y comprensión.*

*Every strike brings me  
closer to the next home run.  
B. Ruth.*

# *Agradecimientos*

*Esta tesis es producto del compromiso e ideas de muchas personas dentro y fuera de la Universidad Nacional Autónoma de México. Les agradezco sinceramente por su asesoría y amistad, por confiar en mí y por permitirme aprender a su lado.*

*Al Dr. Germán Buitrón, por su apoyo y asesoría constante.*

*Al Dr. Joan Genescá, por sus comentarios y apoyo total dentro y fuera de las aulas.*

*Al Dr. Francisco Cervantes, sus ideas generaron mucha curiosidad y conocimiento.*

*Al Dr. Rubén Vásquez, su amistad, consejo y apoyo no tienen precio.*

*A la Dra. Georgina Fernández, por contribuir a mi formación y enriquecer este trabajo.*

*Al Dr. Alejandro Vargas, por su valiosa paciencia y asesoría.*

*Al Dr. Gilles Levresse del Centro de Geociencias de la UNAM-Juriquilla, por su oportuna y amable colaboración con las mediciones ambientales.*

*Mayra, Bere, Paco, Jitla, Juanito, Caro, Nancy, Jaime, Gastón, Aury, Sven, Xochitl, Lilimon, Gloria, Jimbo, mis amigos y compañeros de trabajo del laboratorio, gracias por hacer tan divertido e interesante aprender.*

# Resumen

En este trabajo se estudió un proceso híbrido químico-biológico para la degradación de mezclas sintéticas de colorantes azo. La investigación fue dividida en dos etapas, la primera de ellas fue orientada a la optimización del proceso de pre-tratamiento, mientras que la segunda etapa tuvo como objetivo evaluar la robustez del proceso biológico y establecer las ventajas y desventajas de una estrategia de operación híbrida.

El pre-tratamiento químico fue empleado para realizar un cambio estructural de la molécula de colorante con el objetivo de aumentar su biodegradabilidad. En dicha etapa se evaluó la capacidad de los procesos Fenton, foto-Fenton y  $\text{TiO}_2$ -anatasa para romper el enlace azo y generar sub-productos más biodegradables. El trabajo se enfocó inicialmente al tratamiento de rojo ácido 151 (RA151), naranja ácido 7 (NA7) y azul ácido 113 (AA113), posteriormente, los procesos químicos fueron aplicados para el tratamiento de mezclas de los mismos. Teniendo en cuenta que la eficiencia del proceso de pre-tratamiento depende de las características del influente, se evaluó el efecto de los cambios de concentración, pH y la presencia de auxiliares químicos en su desempeño.

Finalmente se debe mencionar, que mediante el uso de técnicas quimiométricas como el diseño de experimentos y metodologías de superficie de respuesta fue posible seleccionar la mejor alternativa de pre-tratamiento. Durante esta etapa, se estudió también el efecto de la estrategia de dosificación de reactivos en la biodegradabilidad y toxicidad del efluente producido. La toxicidad del efluente fue evaluada mediante bacterias *Vibrio fischeri*, mientras que la biodegradabilidad fue evaluada con lodos activados no aclimatados.

Los resultados mostraron que el proceso foto-Fenton permitió la decoloración eficiente de mezclas de colorantes, facilitando la generación de un efluente biodegradable con el menor consumo de reactivos. Aunque los procesos Fenton y  $\text{TiO}_2$  lograron decolorar igualmente las mezclas, la menor biodegradabilidad del efluente y los mayores consumos de reactivo les restaron aplicabilidad.

El proceso híbrido foto-Fenton-aerobio facilitó la degradación de mezclas de colorantes azo de diferente concentración (150, 300 y 600 mg/L). Las mezclas de 150 y 300 mg/L fueron decoloradas 97% durante el pre-tratamiento, mientras que en un reactor aerobio discontinuo (*Sequencig Batch Reactor*), resultó factible remover 98% del contenido aromático residual. La mezcla de 600 mg/L fue decolorada 96% en el pre-tratamiento.

Sin embargo, se debe mencionar que la eficiencia de remoción de aromáticos se redujo hasta 72% durante el pos-tratamiento aerobio. Lo cual estaría relacionado con una mayor concentración de aromáticos en el efluente pre-tratado.

En este trabajo se demostró que resulta factible la degradación de mezclas de colorantes mediante un proceso híbrido químico-biológico. Se debe mencionar que las técnicas aplicadas permitieron la cuantificación rápida y económica de colorantes. La determinación precisa de la dosis de reactivos requerida para su decoloración y la selección de la mejor estrategia de dosificación de los reactivos. Lo cual resulta notable para el desarrollo de una estrategia de operación más robusta y para la reducción de los costos de operación.

# Abstract

In this work a sequential chemical-biological hybrid process was applied for the degradation of synthetic azo dye mixtures. This research was divided into two stages. The first one was oriented to the optimization of the chemical pre-treatment process. The second stage was aimed to assess the robustness of biological process and to establish the advantages and disadvantages of hybrid strategy. The work was initially focused on the treatment of acid red 151 (AR151), acid orange 7 (AO7) and acid blue 113 (AB113). Then the chemical processes were applied to the degradation of azo dye mixtures.

Due to the robustness of the pre-treatment process depends on the characteristics of the influent. The effects of pH and concentration changes as well as the presence of chemical auxiliaries were evaluated in their performance. Finally, should be mentioning that by using chemometric techniques such as design of experiments and response surface methodologies, it was possible to select the best pre-treatment process. During this stage was also studied the effect of the Fenton's reagent dosage strategy into the biodegradability and toxicity of the produced effluent. The effluent toxicity was assessed through *Vibrio fischeri* bacteria. While the biodegradability was performed using unacclimated activated sludge. The results showed that the photo-Fenton process achieved efficient decolourisation of the azo dye mixtures and allowing the generation of a biodegradable effluent with lower reagent consumption. Although Fenton and TiO<sub>2</sub> processes were able to decolorize the same influent. The lower biodegradability of the effluent and the higher reagent consumption limited its applicability.

The proposed hybrid photo-Fenton-aerobic process allowed the degradation of azo dyes mixtures at different concentrations (150, 300 and 600 mg/L). The mixtures (150 and 300 mg/L) were decolorized up to 97% in the photo-Fenton process. While in the aerobic process was feasible to remove up to 98% of residual aromatic content. The most concentrated mixture (600 mg/L) was decolorized 96% in the pre-treatment. However, it should be mentioned that in the aerobic stage the aromatic removal decreased to 72%. This could be related with the higher concentration of aromatics in the pre-treated effluent.

In this work it was shown that it is possible the degradation of dye mixtures using a hybrid chemical-biological process. It is noteworthy that analytical techniques used have allowed a rapid and economical quantification of dyes, the precise quantification of the reagents required for decolourisation as well as the selecting of the best strategy for its dosification. That is notable for the robust operation of the hybrid process and to reduce its operating costs.



# Tabla de Contenido

<b>Resumen</b> .....	<b>I</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>III</b>
<b>Tabla de Contenido</b> .....	<b>IV</b>
<b>Lista de Figuras</b> .....	<b>VIII</b>
<b>Lista de Tablas</b> .....	<b>IX</b>
<b>Abreviaturas y Acrónimos</b> .....	<b>X</b>
<b>Unidades y Símbolos</b> .....	<b>XI</b>
<b>Capítulo 1</b>	
<b>Tratamiento de Colorantes Azo Mediante un Sistema Híbrido Químico-Biológico.</b> .....	<b>1</b>
1.1 Introducción .....	2
1.2 Características Generales de los Efluentes Textiles.....	3
1.3 Impacto Ambiental de los Efluentes Textiles .....	4
1.4 Organización de la Tesis.....	5
<b>Capítulo 2</b>	
<b>Tecnologías Disponibles para la Degradación de Colorantes: Procesos Convencionales vs. Procesos Híbridos</b> .....	<b>7</b>
2.1 Colorantes e Industria Textil .....	8
2.2 Degradación de Colorantes en Plantas de Tratamiento Convencionales .....	12
2.3 Tratamiento de Colorantes Mediante Procesos Biológicos .....	13
2.3.1 Tratamiento de Colorantes Mediante Procesos Aerobios .....	13
2.3.2 Tratamiento de Colorantes Mediante Procesos Anaerobios .....	14
2.3.3 Tratamiento de Colorantes Mediante Procesos Anaerobios-Aerobios.....	15
2.4 Degradación de Colorantes Mediante Procesos de Oxidación Avanzada .....	16
2.4.1 Procesos de Oxidación Avanzada en Fase Heterogénea .....	16
2.4.2 Procesos de Oxidación Avanzada en Fase Homogénea .....	17
2.4.2.1 Procesos Fenton y foto-Fenton.....	18
2.4.2.2 Cinética de las Reacciones Fenton y foto-Fenton.....	19
2.4.2.3 Tratamiento de Colorantes con Procesos Fenton y foto-Fenton .....	21
2.5 Procesos Aplicados al Tratamiento de Colorantes: Ventajas y Desventajas.....	22
2.6 Tratamiento de Colorantes Mediante Procesos Híbridos Secuenciales .....	27
2.7 Tratamiento de Colorantes Mediante Procesos Híbridos Simultáneos .....	28
2.8 Estrategias para la Optimización Operativa de Procesos Híbridos .....	31
2.9 Conclusiones .....	31
<b>Capítulo 3</b>	
<b>Objetivos</b> .....	<b>33</b>
3.1 Objetivo General .....	34
3.2 Objetivos Específicos.....	34
3.3 Hipótesis.....	35
3.4 Alcances y Limitaciones.....	35

<b>Capítulo 4</b>	
<b>Metodología Experimental.....</b>	<b>36</b>
4.1 Estrategia Experimental.....	37
4.1.1 Etapa Química o de pre-Tratamiento .....	37
4.1.2 Etapa Biológica o de pos-Tratamiento .....	38
4.2 Descripción de los Colorantes.....	39
4.3 Descripción de los Reactores CPC .....	39
4.3.1 Reactor Solar CPC R <sub>exp</sub> .....	39
4.3.2 Reactor Solar CPC R <sub>1</sub> .....	40
4.3.3 Reactor Solar CPC R <sub>2</sub> .....	40
4.4 Cálculo de la Energía Acumulada en el Reactor Solar.....	41
4.5 Descripción del Reactor Aerobio de pos-Tratamiento.....	42
4.6 Técnicas Analíticas.....	43
4.6.1 Determinación de Colorantes Mediante Espectrofotometría .....	43
4.6.2 Determinación de Mezclas de Colorantes Mediante Espectrofotometría .....	43
4.6.3 Determinación de Mezclas de Colorantes Mediante Cromatografía Líquida.....	44
4.6.4 Determinación de sub-productos de Degradación Mediante HPLC.....	44
4.6.5 Determinación de sub-productos de Degradación Mediante CG/EM.....	45
4.7 Determinación de Peróxido de Hidrógeno.....	45
4.8 Determinación de Carbono Orgánico Disuelto, COD .....	46
4.9 Determinación de la Demanda Química de Oxígeno, DQO .....	46
4.10 Determinación del Contenido Aromático.....	46
4.11 Análisis de Biodegradabilidad de los Efluentes pre-Tratados .....	46
4.11.1 Ensayos de Biodegradabilidad Inmediata.....	46
4.11.2 Ensayos de Biodegradabilidad Inherente.....	47
4.11.3 Ensayo de Toxicidad Microtox® .....	48
4.12 Metodología Aplicada en el Diseño de Experimentos.....	49
4.12.1 Metodología de los Experimentos en Fase Homogénea: Fenton .....	49
4.12.2 Metodología de los Experimentos en Fase Homogénea: foto-Fenton.....	49
4.12.3 Metodología de los Experimentos en Fase Heterogénea: TiO <sub>2</sub> -Anatasa.....	51
<b>Capítulo 5</b>	
<b>Degradación de Rojo Ácido 151, Naranja Ácido 7 y Azul Ácido 113 Mediante Procesos de Oxidación Avanzada: Selección de la Dosis de Reactivos y Análisis de Robustez.....</b>	<b>52</b>
5.1 Introducción .....	53
5.2 Materiales y Métodos.....	55
5.2.1 Materiales .....	55
5.2.2 Métodos Analíticos .....	56
5.2.3 Reactores Empleados.....	57
5.2.4 Metodología Empleada.....	57
5.3 Resultados y Discusión.....	59
5.3.1 Determinación de la Dosis Óptima de Reactivos.....	59
5.3.1.1 Efecto del Escalamiento en la Eficiencia de Decoloración.....	62
5.3.2 Evolución de la Degradación de los Colorantes en Procesos Fenton .....	63
5.3.3 Análisis de Robustez del Proceso de Tratamiento foto-Fenton.....	67
5.3.3.1 Efecto de los Cambios de Concentración de Colorante .....	67
5.3.3.2 Efecto de la Presencia de Sales Inorgánicas en la Eficiencia de Decoloración.....	68
5.3.3.3 Efecto del pH en la Eficiencia de Decoloración.....	70
5.3.4 Tratamiento de Colorantes Mediante Procesos foto-Fenton .....	71
5.3.5 Análisis Cinético de la Decoloración en Procesos foto-Fenton .....	72
5.4 Conclusiones .....	76

<b>Capítulo 6</b>	
<b>Degradación de Mezclas de Colorantes Azo Mediante Tres Procesos de Oxidación Avanzada.....</b>	<b>77</b>
6.1 Introducción.....	78
6.2 Materiales y Métodos.....	80
6.2.1 Materiales.....	80
6.2.2 Métodos Analíticos.....	80
6.2.3 Reactores Empleados en el pre-Tratamiento.....	80
6.2.4 Ensayos de Biodegradabilidad.....	81
6.2.5 Metodología Aplicada.....	81
6.2.5.1 Ensayos en Fase Heterogénea: TiO <sub>2</sub> -Anatasa.....	82
6.2.5.2 Ensayos en Fase Homogénea: Fenton y foto-Fenton.....	82
6.3 Resultados y Discusión.....	83
6.3.1 Determinación de las Mejores Condiciones Operativas en Fase Heterogénea.....	83
6.3.2 Tratamiento de Mezclas en Fase Homogénea: Fenton y foto-Fenton.....	86
6.3.3 Selección de la Mejor Alternativa de pre-Tratamiento.....	87
6.3.4 Análisis de Robustez del pre-Tratamiento: Presencia de Auxiliares Químicos.....	88
6.3.5 Análisis de Robustez del pre-Tratamiento: Cambios de Concentración.....	90
6.4 Conclusiones.....	92
<b>Capítulo 7</b>	
<b>Degradación de Mezclas de Colorantes Azo Mediante un Proceso foto-Fenton-Aerobio: Análisis de eficiencia y de Estabilidad.....</b>	<b>93</b>
7.1 Introducción.....	94
7.2 Materiales y Métodos.....	96
7.2.1 Materiales.....	96
7.2.2 Métodos Analíticos.....	96
7.2.3 Descripción de los Reactores Empleados.....	97
7.2.3.1 Reactor Solar.....	97
7.2.3.2 Reactor Biológico.....	97
7.2.4 Metodología Aplicada.....	97
7.3. Resultados.....	98
7.3.1 Pre-tratamiento de Colorantes Mediante foto-Fenton.....	98
7.3.2 Degradación del Efluente pre-Tratado Mediante un Proceso Aerobio.....	102
7.3.3 Efecto de las Variables de Proceso en la Estabilidad del Sistema Híbrido.....	104
7.4 Conclusiones.....	105
<b>Capítulo 8</b>	
<b>Estudio y Selección de Alternativas de Inyección de Reactivos en Procesos de Oxidación Avanzada foto-Fenton.....</b>	<b>106</b>
8.1 Introducción.....	107
8.2 Materiales y Métodos.....	109
8.2.1 Materiales.....	109
8.2.2 Métodos Analíticos.....	109
8.2.3 Ensayos de Biodegradabilidad y Toxicidad.....	109
8.2.3.1 Ensayos de Toxicidad.....	109
8.2.3.2 Ensayos de Biodegradabilidad Inherente.....	110
8.2.4 Reactores Empleados.....	110
8.2.5 Metodología Aplicada.....	110
8.2.5.1 Inyección de Reactivo Fenton en un Pulso: Estrategia E <sub>1</sub> .....	111
8.2.5.2 Inyección Continua de Reactivo Fenton: Estrategia E <sub>2</sub> .....	111
8.2.5.3 Inyección Continua de Reactivo Fenton: Estrategia E <sub>3</sub> .....	112
8.3 Resultados y Discusión.....	113

8.3.1 Evaluación de las Estrategias de Suministro de Reactivos.....	113
8.3.1.1 Fundamento Teórico-Experimental de las Estrategias de Dosificación .....	113
8.3.2 Desempeño General de las Estrategias de Dosificación de Reactivos .....	115
8.3.2.1 Estrategia de Suministro E <sub>1</sub> .....	115
8.3.2.2 Estrategia de Suministro E <sub>2</sub> .....	118
8.3.2.3 Estrategia de Suministro E <sub>3</sub> .....	120
8.3.4 Selección de la Mejor Alternativa de Dosificación de Reactivos.....	121
8.3.4.1 Eficiencia Operativa de las Estrategias de Dosificación .....	121
8.3.4.2 Ensayos de Toxicidad .....	122
8.3.4.3 Ensayos de Biodegradabilidad.....	123
8.4 Conclusiones .....	125
<b>Capítulo 9</b>	
<b>Tratamiento de Mezclas de Colorantes Azo Mediante Procesos Híbridos: Factibilidad Técnica y Económica.....</b>	<b>127</b>
9.1 Introducción .....	128
9.2 Materiales y Métodos.....	130
9.2.1 Materiales .....	130
9.2.2 Métodos Analíticos .....	130
9.2.2.1 Cuantificación de Colorantes en Mezclas Mediante Espectrofotometría .....	130
9.2.2.2 Planteamiento del Modelo MCC y MCC-nn.....	131
9.2.2.3 Planteamiento y Resolución del Modelo PLS.....	131
9.2.2.4 Análisis de Error y Validación de los Métodos Multivariable .....	132
9.2.2.5 Cuantificación de Colorantes en Mezclas Mediante Cromatografía Líquida .....	132
9.2.3 Diseño Experimental y Optimización del Proceso foto-Fenton.....	133
9.2.4 Reactores Empleados.....	134
9.2.5 Metodología Aplicada .....	135
9.3 Resultados y Discusión.....	136
9.3.1. Análisis Multivariable de Mezclas de Colorantes.....	136
9.3.1.1 Selección del Número Óptimo de Factores en PLS.....	137
9.3.1.2 Evaluación de los Modelos Multivariable .....	138
9.3.2 Diseño de Experimentos y Optimización de la Dosis de Reactivos.....	140
9.3.3 Aplicación de Técnicas Quimiométricas para la Degradación de Colorantes .....	144
9.3.3.1 Validación de la Estrategia de Degradación.....	144
9.3.3.2 Costos Operativos del Proceso de pre-Tratamiento .....	147
9.4 Conclusiones .....	151
<b>Conclusiones Generales .....</b>	<b>153</b>
<b>Referencias.....</b>	<b>156</b>
<b>Anexos.....</b>	<b>177</b>
<b>Anexo 1</b> Estructuras de los colorantes empleados .....	177
<b>Anexo 2</b> Espectros de absorción UV-visible de los colorantes empleados .....	178
<b>Anexo 3</b> Características de diseño de los reactores solares.....	179
<b>Anexo 4</b> Datos de operación de las curvas de calibración para los tres colorantes.....	179
<b>Anexo 5</b> Base de datos de calibración y validación para los modelos multivariable .....	180
<b>Anexo 6</b> Gradiente utilizado en HPLC para la determinación de colorantes.....	180
<b>Anexo 7</b> Determinación de las constantes cinéticas de decoloración.....	181
<b>Anexo 8</b> Modelos MCC y MCC-nn para la cuantificación de colorantes en mezclas .....	182
<b>Anexo 9</b> Modelo PLS para la determinación de la concentración de colorantes en mezclas.....	183
<b>Anexo 10</b> Productividad académica del proyecto de Investigación.....	184
<b>Anexo 11</b> Decoloración de compuestos azo mediante bacterias sulfato-reductoras.....	185

# *Lista de Figuras*

<b>Figura 2.1</b> Generación de especies oxidantes asistida con TiO <sub>2</sub> -UV.....	17
<b>Figura 2.2</b> Degradación de compuestos aromáticos mediante radicales libres .....	21
<b>Figura 4.1</b> Estrategia experimental aplicada .....	38
<b>Figura 4.2</b> Representación esquemática del reactor R <sub>exp</sub> .....	40
<b>Figura 4.3</b> Reactor Solar CPC R <sub>1</sub> .....	40
<b>Figura 4.4</b> Reactor Solar CPC R <sub>2</sub> .....	41
<b>Figura 4.5</b> Reactor aerobio de pos-tratamiento (SBR).....	42
<b>Figura 4.6</b> Diseño factorial de experimentos tipo CCD.....	50
<b>Figura 4.7</b> Representación del proceso de selección de las mejores condiciones operativas .....	50
<b>Figura 5.1</b> Selección de la dosis de reactivos para la decoloración de NA7.....	60
<b>Figura 5.2</b> Diagrama de interacciones generado a partir del diseño experimental CCD .....	62
<b>Figura 5.3</b> Evolución de proceso de decoloración mediante espectrofotometría.....	64
<b>Figura 5.4</b> Esquema cualitativo de degradación para el colorante NA7.....	65
<b>Figura 5.5</b> Degradación de AA113 mediante un proceso Fenton-foto-Fenton.....	67
<b>Figura 5.6</b> Efecto de los cambios de concentración en la eficiencia de decoloración.....	68
<b>Figura 5.7</b> Efecto de la presencia de sales en la eficiencia de procesos foto-Fenton.....	69
<b>Figura 5.8</b> Decoloración de AA113 mediante complejos tipo ferrioxalato.....	71
<b>Figura 5.9</b> Modelamiento de la cinética de la decoloración en un proceso foto-Fenton .....	75
<b>Figura 6.1</b> Análisis del diseño de experimentos en fase heterogénea TiO <sub>2</sub> .....	84
<b>Figura 6.2</b> Eficiencia de degradación durante los ensayos de biodegradabilidad.....	91
<b>Figura 7.1</b> Esquema conceptual de un proceso de tratamiento híbrido acoplado.....	95
<b>Figura 7.2</b> Perfil cinético de decoloración de las mezclas de colorantes.....	99
<b>Figura 7.3</b> Degradación de mezclas de colorantes azo mediante un proceso foto-Fenton.....	101
<b>Figura 7.4</b> Degradación de una mezcla de colorantes mediante un proceso foto-Fenton.....	102
<b>Figura 7.5</b> Eficiencia de degradación de las mezclas foto-tratados en el proceso aerobio .....	103
<b>Figura 8.1</b> Efecto de la dosis de reactivo en la eficiencia de decoloración .....	114
<b>Figura 8.2</b> Estrategia E <sub>1</sub> : efecto de la dosis de reactivos en la eficiencia decoloración.....	116
<b>Figura 8.3</b> Regeneración del catalizador mediante estructuras aromáticas.....	117
<b>Figura 8.4</b> Resultados generales de la estrategia de inyección de reactivos E <sub>1</sub> .....	118
<b>Figura 8.5</b> Resultados generales de la estrategia de inyección de reactivos E <sub>2</sub> .....	118
<b>Figura 8.6</b> Eficiencia de remoción de carbono orgánico mediante las estrategias E <sub>1</sub> y E <sub>2</sub> .....	119
<b>Figura 8.7</b> Degradación de una mezcla de colorantes azo mediante foto-Fenton. ....	120
<b>Figura 8.8</b> Esquema de degradación de moléculas aromáticas a través de radicales HO• .....	120
<b>Figura 8.9</b> Resultados generales de la estrategia de inyección de reactivos E <sub>3</sub> .....	121
<b>Figura 8.10</b> Ensayo de biodegradabilidad inherente Zahn-Wellens.....	124
<b>Figura 8.11</b> Evolución del índice SUVA durante el ensayo de biodegradabilidad inherente.....	125
<b>Figura 9.1</b> Estrategia de operación del sistema de tratamiento foto-Fenton-aerobio .....	136
<b>Figura 9.2</b> Espectro de absorción UV-visible de una mezcla de colorantes azo.....	136
<b>Figura 9.3</b> Selección del número óptimo de variables latentes para el modelo PLS.....	137
<b>Figura 9.4</b> Determinación de los pesos del modelo PLS.....	138
<b>Figura 9.5</b> Determinación de NA7 mediante técnicas UV-visible y HPLC.....	139
<b>Figura 9.6</b> Superficies de respuesta obtenidas a partir del CCD.....	142
<b>Figura 9.7</b> Predicción de la concentración mediante modelos multivariable.....	147

# Lista de Tablas

<b>Tabla 2.1</b> Características de los principales tipos de colorantes aplicados en la industria .....	10
<b>Tabla 2.2</b> Ventajas y desventajas de los procesos de tratamiento de colorantes .....	23
<b>Tabla 2.3</b> Tratamiento de compuestos recalcitrantes mediante procesos secuenciales.....	29
<b>Tabla 5.1</b> Condiciones experimentales aplicadas en el CCD .....	58
<b>Tabla 5.2</b> Selección de las mejores condiciones operativas en procesos foto-Fenton.....	63
<b>Tabla 5.3</b> Tratamiento de compuestos azo mediante procesos Fenton y foto-Fenton.....	66
<b>Tabla 5.4</b> Importancia de la estrategia de optimización de la dosis de reactivos.....	72
<b>Tabla 5.5</b> Modelo cinético para la decoloración de compuestos azo mediante foto-Fenton.....	74
<b>Tabla 6.1</b> Condiciones experimentales aplicadas en el CCD para las pruebas con TiO <sub>2</sub> .....	83
<b>Tabla 6.2</b> Efecto del peróxido en la eficiencia de decoloración de colorantes azo.....	86
<b>Tabla 6.3</b> Degradación de una mezcla de colorantes mediante procesos de oxidación.....	86
<b>Tabla 6.4</b> Eficiencia del proceso foto-Fenton en presencia de auxiliares químicos .....	89
<b>Tabla 6.5</b> Evaluación de la robustez del proceso de pre-tratamiento.....	91
<b>Tabla 7.1</b> Desempeño del proceso de pre-tratamiento foto-Fenton .....	98
<b>Tabla 7.2</b> Desempeño del proceso de pos-tratamiento aerobio (SBR).....	103
<b>Tabla 8.1</b> Descripción operativa de las estrategias de inyección de reactivos .....	112
<b>Tabla 8.2</b> Eficiencia de las estrategias de suministro de reactivos.....	122
<b>Tabla 8.3</b> Resultados de los ensayos de toxicidad .....	123
<b>Tabla 9.1</b> Diseño experimental utilizado para el proceso de pre-tratamiento foto-Fenton .....	134
<b>Tabla 9.2</b> Términos de error calculados para los modelos multivariable .....	138
<b>Tabla 9.3</b> Análisis estadístico de las técnicas de cuantificación de colorantes evaluadas.....	139
<b>Tabla 9.4</b> Resultados del diseño de experimentos tipo CCD.....	140
<b>Tabla 9.5</b> Resultados generales del diseño experimental.....	141
<b>Tabla 9.6</b> Definición de los criterios del proceso de optimización .....	143
<b>Tabla 9.7</b> Resultados del proceso de optimización de la dosis de reactivos.....	143
<b>Tabla 9.8</b> Tratamiento de mezclas sintéticas de colorante mediante procesos foto-Fenton.....	146
<b>Tabla 9.9</b> Costos operativos proceso pre-tratamiento foto Fenton optimizado.....	148
<b>Tabla 9.10</b> Costos totales pre-tratamiento foto Fenton optimizado .....	149
<b>Tabla 9.11</b> Análisis de los procesos de pre-tratamiento.....	150

# Abreviaturas y Acrónimos

<b>A</b>	Absorbancia - Absorbencia
<b>ADMI</b>	Instituto Americano de Fabricantes de Colorantes ( <i>American Dye Manufacturers Institute</i> )
<b>CI</b>	Índice o número de Color ( <i>Colour Index</i> )
<b>CCD</b>	Diseño Central Compuesto ( <i>Central Composite Design</i> )
<b>CG/EM</b>	Cromatografía de Gases Acoplada a Espectrometría de Masas
<b>COD</b>	Carbono Orgánico Disuelto, mg C L <sup>-1</sup>
<b>CONAGUA</b>	Comisión Nacional del Agua
<b>COT</b>	Carbono Orgánico Total, mg C L <sup>-1</sup>
<b>CPC</b>	Concentrador Parabólico Compuesto ( <i>Compound Parabolic Concentrator</i> )
<b>DBO<sub>5</sub></b>	Demanda Biológica de Oxígeno a 5 días, mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>
<b>DQO</b>	Demanda Química de Oxígeno, mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup>
<b>E<sup>0</sup></b>	Potencial Estándar de Electrodo, V
<b>EC<sub>50</sub></b>	Concentración que causa la muerte del 50% de los individuos, mg L <sup>-1</sup>
<b>EEA</b>	Agencia Ambiental Europea ( <i>European Environmental Agency</i> )
<b>ENH</b>	Electrodo Normal de Hidrógeno
<b>EPA</b>	Agencia de Protección Ambiental ( <i>Environmental Protection Agency</i> )
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	Peróxido de Hidrógeno
<b>IARC</b>	Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer ( <i>International Agency for Research of Cancer</i> )
<b>LMCT</b>	Complejo de Transferencia de Carga ( <i>Ligand to Metal Charge Transfer Complex</i> )
<b>MCC</b>	Mínimos Cuadrados Clásicos
<b>MCC-nn</b>	Mínimos Cuadrados Clásicos no-negativos
<b>MSR</b>	Metodología de Superficie de Respuesta ( <i>Response Surface Methodology</i> )
<b>OECD</b>	Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico ( <i>Organisation for Economic co-Operation and Development</i> )

<b>PLS</b>	Mínimos Cuadrados Parciales ( <i>Partial Least Squares</i> )
<b>POA</b>	Proceso de Oxidación Avanzada
<b>PTAR</b>	Planta de Tratamiento de Aguas Residuales
<b>RMSEC</b>	Error Cuadrático Medio de Calibración ( <i>Root Mean Square Error of Calibration</i> )
<b>RMSEV</b>	Error Cuadrático Medio de Validación ( <i>Root Mean Square Error for Validation</i> )
<b>SBR</b>	Reactor Secuencial Discontinuo ( <i>Sequencing Batch Reactor</i> )
<b>SDT</b>	Sólidos Disueltos Totales, mg L <sup>-1</sup>
<b>SST</b>	Sólidos Suspendidos Totales, mg L <sup>-1</sup>
<b>SSV</b>	Sólidos Suspendidos Volátiles, mg L <sup>-1</sup>
<b>SUVA</b>	Índice de Absorción Ultravioleta Específica a 254 nm, L mg C <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> ( <i>Specific Ultraviolet Absorption</i> )
<b>TRH</b>	Tiempo de Retención Hidráulico
<b>UNEP</b>	Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente ( <i>United Nations Environment Programme</i> )
<b>UT</b>	Unidades de Toxicidad (100/EC <sub>50</sub> )
<b>UV/Visible</b>	Ultra Violeta-Visible
<b>V<sub>T</sub></b>	Volumen Total
<b>V<sub>I</sub></b>	Volumen de Intercambio

## *Unidades y Símbolos*

<b>c</b>	concentración, mg L <sup>-1</sup>	<b>s</b>	segundo
<b>g</b>	gramo	<b>t</b>	tiempo
<b>h</b>	hora	<b>ton</b>	tonelada, 1000 kg
<b>kg</b>	kilogramo	<b>T</b>	temperatura
<b>J</b>	Julio, m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup>	<b>V</b>	voltio
<b>L</b>	litro	<b>μ</b>	micro, 10 <sup>-6</sup>
<b>m</b>	metro		
<b>m<sup>3</sup></b>	metro cúbico		
<b>mg</b>	miligramo		
<b>nm</b>	nanómetro, 10 <sup>-9</sup> m		



# 1

*Tratamiento de Colorantes Azo Mediante un Sistema Híbrido Químico-Biológico.*

## 1.1 Introducción

El tratamiento de efluentes textiles ha recibido atención recientemente debido a las características tóxicas y/o recalcitrantes que presentan tanto los colorantes como los auxiliares aplicados a la fibra durante su procesamiento (EPA, 1996; IPPC, 2003; Hai *et al.*, 207), los cuales limitan la eficiencia de procesos fisicoquímicos y biológicos (Rai *et al.*, 2005; dos Santos *et al.*, 2007).

Aunque los procesos biológicos han sido considerados como alternativas efectivas para el tratamiento de colorantes (van der Zee y Villaverde, 2005; Pandey *et al.*, 2007), la necesidad de aclimatación, los tiempos elevados de residencia y el carácter recalcitrante de algunos colorantes y auxiliares de manufactura, constituyen en la actualidad las mayores limitantes encontradas para su operación estable (Libra *et al.*, 2004; Anjaneyulu *et al.*, 2005; Rai *et al.*, 2005).

Debido a la complejidad de los efluentes textiles, ha resultado difícil la propuesta de una alternativa que sea eficiente desde el punto de vista técnico y económico (IPPC, 2003; Anjaneyulu *et al.*, 2005; Hai *et al.*, 2007). Sin embargo, el desarrollo de sistemas híbridos acoplados, los cuales consisten en dos o más procesos de tratamiento, ha permitido la degradación eficiente de compuestos considerados inicialmente como recalcitrantes (Hai *et al.*, 2007; Arslan-Alaton *et al.*, 2008). A pesar de sus ventajas operativas, se debe destacar que los costos, la presencia de oxidante residual y de estructuras recalcitrantes continúan siendo las limitantes más importantes para su aplicación a escala industrial (Sarria *et al.*, 2002; Marsolek *et al.*, 2008).

En el presente trabajo se estudió un proceso híbrido secuencial químico-biológico para la degradación de mezclas de los colorantes azo rojo ácido 151 (RA151), naranja ácido 7 (NA7) y azul ácido 113 (AA113). El sistema propuesto tiene como objetivo aprovechar las ventajas operativas de los procesos individuales para desarrollar un sistema de tratamiento con mayor robustez.

La selección de la mejor combinación de alternativas de tratamiento en un proceso híbrido tiene como objetivo la reducción del impacto de los cambios en las variables de proceso en la eficiencia del sistema. Asimismo, dicha estrategia de operación tiene como objetivos particulares la reducción de los costos de operación y la minimización de residuos.

El proceso híbrido propuesto en este trabajo consta de una etapa de pre-tratamiento y otra de pos-tratamiento. El pre-tratamiento químico fue empleado para efectuar un cambio estructural de la molécula con el objetivo de aumentar su biodegradabilidad con el menor consumo de reactivos. En esta etapa se evaluó la capacidad de tres procesos de oxidación (Fenton, foto-Fenton, y TiO<sub>2</sub>) para modificar la estructura del colorante y generar compuestos más simples.

Tomando en consideración la gran variedad de sub-productos generados durante el pre-tratamiento químico, la factibilidad de acoplamiento de los procesos de pre- y pos-tratamiento fue valorada mediante ensayos de toxicidad y biodegradabilidad inherente. Una vez seleccionada la mejor alternativa de pre-tratamiento, se procedió a evaluar la estabilidad del sistema híbrido químico-biológico para degradar mezclas de colorantes. Se analizaron dos aspectos muy importantes en la operación del proceso híbrido: la robustez del sistema químico para reducir el efecto de los cambios de concentración y la del sistema biológico para degradar concentraciones de sub-productos potencialmente tóxicos.

## 1.2 Características Generales de los Efluentes Textiles

Los compuestos azo representan 70% de las 100,000 ton de colorantes fabricadas anualmente (Hunger, 2003). Los colorantes ácidos constituyen el grupo más variado de colorantes azo y son aplicados principalmente sobre poliamida (80-85%) y lana (10-15%). El grado de fijación del colorante a la fibra en el caso de los colorantes ácidos es dependiente tanto del número de estructuras sulfonadas (mono-sulfonados 85-93%, poli-sulfonados 85-98%) como del proceso productivo instalado (Karmarkar, 1999; Hunger, 2003; IPPC, 2003).

Sin embargo, la problemática de los efluentes textiles no sólo está asociada a la presencia de colorantes. En la industria textil resultan bastante notables los elevados consumos de agua 150-350 L/kg fibra, la fijación variable de los colorantes y la presencia de auxiliares químicos tóxicos (Schönberger y Schäfer, 2002; IPPC, 2003; Sponza, 2006), que conducen a una serie de problemas operativos en sistemas de tratamiento tanto físico-químicos (Pignatello *et al.*, 2006; Hai *et al.*, 2007) como biológicos (Buitrón *et al.*, 2004; van der Zee y Villaverde, 2005; Cervantes *et al.*, 2006; dos Santos *et al.*, 2007).

Por tal motivo, la industria textil, dependiendo del proceso productivo instalado y de las materias primas involucradas, requerirá de un sistema de tratamiento adaptable a condiciones operativas ampliamente variables (IPPC, 2003; Hai *et al.*, 2007). En la actualidad, las alternativas de tratamiento incluyen procesos biológicos, químicos, fisicoquímicos, fotoquímicos, electroquímicos, sonoquímicos, coagulación-floculación, etc., los cuales presentan diferentes grados de aplicabilidad y/o adaptabilidad a los efluentes textiles (Anjaneyulu *et al.*, 2005; Pignatello *et al.*, 2006; Rai *et al.*, 2005; dos Santos *et al.*, 2007; Hai *et al.*, 2007; Martínez y Brillas, 2008). En el caso de la industria textil, una alternativa robusta para el tratamiento de sus aguas residuales ha resultado bastante difícil de encontrar, debido principalmente a la carga orgánica variable (20-100 g/kg fibra), a la presencia de sales (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) y a la gran variabilidad de parámetros operativos como la conductividad (400-40000 µS/cm), la biodegradabilidad (0.2-0.5) y el pH (5.2-11.2) (Schönberger y Schäfer, 2002; IPPC, 2003; Cervantes *et al.*, 2006).

En el caso de los procesos biológicos, la variabilidad del influente reduce la robustez del proceso. (Buitrón *et al.*, 2004; van de Zee y Villaverde, 2005). Por otro lado, las características propias de los colorantes podrían inducir a un aumento de los tiempos de residencia en fase anaerobia, al uso de cepas específicas para degradar colorantes específicos, así como al requerimiento de co-sustratos concretos para garantizar la eficiencia del proceso (Tan *et al.*, 2005; dos Santos *et al.*, 2007; Pandey *et al.*, 2007).

La situación anterior supone la necesidad de encontrar sistemas de tratamiento con dos características operativas fundamentales, la reducción rápida e indiscriminada del color y la generación de estructuras más simples que puedan ser degradadas mediante procesos biológicos (Hai *et al.*, 2007). Las características operativas antes mencionadas permitirían reducir los tiempos de tratamiento y aumentar la robustez del sistema debido a la uniformidad del efluente generado. Los sistemas de tratamiento híbridos han sido aplicados con éxito en el tratamiento de compuestos recalcitrantes como colorantes, plaguicidas, herbicidas, productos farmacéuticos, etc., (Sarria, 2003; García Montaña *et al.*, 2006; Ballesteros *et al.*, 2008). Sin embargo, dada la naturaleza de los procesos empleados, persisten problemas como la formación de productos más tóxicos, la presencia de reactivos capaces de inhibir el tratamiento biológico y los altos costos operativos (Pulgarín *et al.*, 1999; Hai *et al.*, 2007).

### **1.3 Impacto Ambiental de los Efluentes Textiles**

El efecto de los efluentes textiles puede ser dividido de manera arbitraria según el impacto estético y/o tóxico causado sobre los cuerpos de agua. El primero de ellos, el cual resulta más evidente, no implica de manera general el impacto más adverso sobre la calidad de los cuerpos de agua (EPA, 1996; IPPC, 2003). Sin embargo, es reconocido que los efectos más negativos sobre los cuerpos de agua y las plantas de tratamiento está asociado a los productos de fisión del enlace azo y a los agentes de tinción (Sponza, 2006).

Las industrias relacionadas con el giro textil representan una de las más grandes y complicadas cadenas productivas debido a la heterogeneidad de los productos y de las formas productivas. No obstante, pueden ser agrupadas genéricamente como productores de materias primas y de manufactura de fibra (IPPC, 2003). El mayor impacto ambiental se asocia a las emisiones de contaminantes tanto al agua como al aire (Mattioli *et al.*, 2005). Se debe destacar que más del 90% de la carga orgánica utilizada durante la preparación y tinción de la fibra es arrojada al medio ambiente (Schönberger y Schäfer, 2002; IPPC, 2003; Mattioli *et al.*, 2005). Los datos reportados para la Zona Metropolitana del Valle de México (CAM, 1998) señalan que las empresas textiles representan 14% de las empresas instaladas a nivel nacional, los residuos generados por dichas empresas corresponden a 1,600,901 (m<sup>3</sup>/año) de aguas de los cuales el 54% (861,937 m<sup>3</sup>/año) son arrojados sin previo tratamiento.

En 1995 la producción total de colorantes en México ascendió a 16,000 ton con una tendencia al crecimiento (Bandala *et al.*, 2008). Este hecho representa un foco adicional para la generación de efluentes complejos para las plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas. Los procesos con lodos activados comprenden 47% de las 1833 plantas de tratamiento de aguas residuales municipales instalados en México (CONAGUA, 2009). Bajo las condiciones operativas encontradas en tales sistemas, los efluentes coloreados podrían pasar inalterados o ser adsorbidos por los lodos (Shaul *et al.*, 1991; Ekici *et al.*, 2001). En relación con el efecto directo sobre ecosistemas y los seres humanos, la EEA (*European Environmental Agency*) y la UNEP (*United Nations Environment Programme*) mencionan que se están proponiendo normas más rigurosas para el tratamiento de colorantes debido a su potencial de contaminación (Steinle *et al.*, 1992; Zerbinati *et al.*, 1997; Hao *et al.*, 2000; Sponza, 2006).

#### **1.4 Organización de la Tesis**

El **capítulo 1** hace una introducción a la problemática del tratamiento de efluentes textiles mediante procesos fisicoquímicos y biológicos.

En el **capítulo 2** se presenta una revisión de la literatura que incluye los procesos más importantes aplicados en la actualidad para el tratamiento de efluentes coloreados.

En el **capítulo 3** se describe el objetivo general y los objetivos particulares del trabajo.

En el **capítulo 4** se describe la metodología experimental y la estrategia de solución propuesta para el tratamiento de mezclas de colorantes azo mediante un sistema híbrido químico-biológico.

El **capítulo 5** se enfoca a la selección de la mejor combinación de reactivo Fenton ( $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{H}_2\text{O}_2$ ) para la decoloración foto-asistida de los colorantes AA113, NA7 y RA151. En este capítulo se evaluó también la robustez del proceso de pre-tratamiento frente a cambios de concentración de colorante y pH. Siendo evaluado adicionalmente el efecto de la presencia de auxiliares químicos en la eficiencia de decoloración

El **capítulo 6** se orienta a la evaluación de la factibilidad de tres procesos de oxidación avanzada (Fenton, foto-Fenton y  $\text{TiO}_2$ ) para el tratamiento de mezclas de colorantes azo de concentración variable.

En el **capítulo 7** se realiza un análisis de eficiencia y estabilidad operativa de la mejor alternativa de pre-tratamiento seleccionada en el capítulo 6 para la degradación mezclas de colorantes azo mediante un esquema híbrido químico-biológico.

El **capítulo 8** tiene como principal objetivo el estudio del efecto de la estrategia de inyección de reactivos en los costos operativos y en la biodegradabilidad y toxicidad del efluente generado mediante un proceso de oxidación.

El **capítulo 9** tiene como tema principal el estudio del potencial de tres técnicas quimiométricas para la propuesta y evaluación de una estrategia de cuantificación y selección de la mejor dosis de reactivo Fenton. En este capítulo se realiza también un análisis de los resultados obtenidos en este trabajo y se valora el potencial técnico y económico del sistema híbrido propuesto para el tratamiento de efluentes textiles.

# 2

## *Tecnologías Disponibles para la Degradación de Colorantes: Procesos Convencionales vs. Procesos Híbridos*

### **Resumen**

*De manera generalizada, los efluentes procedentes de la industria textil han resultado complejos de tratar mediante el uso de una tecnología en particular. Tal dificultad está claramente relacionada con las características recalcitrantes del colorante, con el elevado número de productos químicos empleados y finalmente con las grandes variaciones observadas en los parámetros del efluente. Aunque el proceso de tratamiento de efluentes textiles en la actualidad es un campo de gran interés, las múltiples alternativas evaluadas tienen un grado de aplicabilidad y/o adaptabilidad variable. Si bien no se evidencia en la actualidad una respuesta clara a la mayoría de los requerimientos ambientales asociados a los efluentes textiles, la selección y combinación de procesos se presenta como una alternativa altamente factible para el tratamiento de colorantes desde el punto de vista técnico, económico y ambiental.*

**Palabras clave:** *Aerobio, aminas, anaerobio, azo, Fenton, fotocátalisis, híbrido, oxidación avanzada*

### **Adaptado de:**

*A recent Review of Available Technologies for Dye Degradation: Conventional vs. Hybrid process.*

## 2.1 Colorantes e Industria Textil

La tinción es un método de coloreado de un material en el cual el agente causante del color es aplicado al sustrato de manera uniforme. Por otro lado, un colorante es una molécula que contiene un grupo cromóforo capaz de interactuar con la luz para dar la impresión de color sobre los sentidos (Karmarkar, 1999; Hunger, 2003). En una molécula de colorante, el cromóforo es responsable del color y el auxócromo modifica la capacidad del cromóforo para absorber la luz.

La sociedad de tintores y coloristas (*ADMI, American Dye Manufacturers Institute*) de Estados Unidos asigna un número o índice a cada compuesto coloreado en razón a las características de su aplicación y fija un C.I. (*Colour Index*) basado en su estructura química en el caso que sea conocida (O'Neill *et al.*, 1999). Los colorantes pueden ser clasificados también a partir de la naturaleza del grupo cromóforo y/o auxócromo presentes en azo, antraquinona, xanteno, ftalocianina, triarilmetano, oxazinas, etc. Igualmente, pueden ser clasificados según el método de aplicación en ácidos, básicos, directos, reactivos, dispersos, sulfuro, mordentes, tina, etc., (Hunger, 2003; dos Santos *et al.*, 2007).

Las emisiones de la industria textil incluyen agua procedente del proceso de tinción, de enjuagado y agua de enfriamiento, entre otros. El efluente de enjuagado representa 60-70% del consumo total de agua (EPA, 1996; 1997; IPPC, 2003). El agua residual puede contener impurezas como plaguicidas, biocidas y una mezcla de auxiliares químicos (oxidantes, sales, colorantes, metales pesados) utilizados durante la tinción del material (Karmarkar, 1999; IPPC, 2003). Por lo general, el efluente textil es alcalino, posee alta conductividad, es altamente coloreado y con valores elevados de DBO<sub>5</sub> (*Demanda biológica de oxígeno a cinco días*) y DQO (*Demanda química de oxígeno*) como lo señalan diferentes autores (O'Neill *et al.*, 1999; Schönberger y Schäfer, 2002; Bisschops y Spanjers, 2003; IPPC, 2003; Anjaneyulu *et al.*, 2005; Cervantes *et al.*, 2006).

Los datos reportados sobre la concentración de colorantes en efluentes textiles reales son escasos y/o ampliamente variables (O'Neill *et al.*, 1999; IPPC, 2003). De manera general se debe indicar que las características del efluente son dependientes tanto de las materias primas involucradas como del proceso productivo instalado (IPPC, 2003). Generalmente, los colorantes exhiben baja toxicidad sobre los sistemas acuáticos, sin embargo, algunos pueden resultar tóxicos (EPA, 1996; IPPC, 2003). Estudios más completos señalan que de 3000 colorantes investigados sólo 3% de ellos presentó valores LC<sub>50</sub> (concentración letal) inferiores a 10 mg/L en peces y al menos el 60% presentaban valores de LC<sub>50</sub> mayores a 100 mg/L (Anilker, 1978; Chung *et al.*, 1978; 1992; IPPC, 2003; Pinheiro *et al.*, 2004).



Aunque los colorantes son considerados no tóxicos, las aminas aromáticas, las cuales pueden ser generadas tras la ruptura del enlace azo son reconocidas como sustancias recalcitrantes con potencial tóxico y mutagénico (Brown y Laboureur, 1983; Chung y Cerniglia, 1992; Pielesz *et al.*, 2002; Tan *et al.*, 2005; Isik y Sponza, 2007).

Es importante reconocer que la toxicidad de un efluente textil no sólo depende del colorante, sino que implica a su vez el efecto aditivo y/o sinérgico y/o antagónico de los diversos agentes presentes durante el proceso de tinción como se indica en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1** Características de los principales tipos de colorantes aplicados en la industria

Tipo Colorante	Descripción	Auxiliares de tinción	Tipo de fibra	Fijación [%]	Contaminantes Probables
Ácidos <sup>1,2,8</sup>	Compuestos aniónicos solubles en agua, presencia de grupos sulfonados	Sulfato y acetato de sodio, aminas etoxiladas, aceleradores, reguladores pH	Lana nylon	80-93	Ácidos orgánicos y colorante no fijado, aminas aromáticas
Básicos <sup>1,2,6,8</sup>	Compuestos de aminas cuaternarias solubles en agua	aceleradores, reguladores pH	Acrílico poliamidas	97-98	Ácidos orgánicos y colorante no fijado, aminas aromáticas
Directos <sup>1,5,6</sup>	Compuesto aniónico soluble en agua puede ser aplicado sin mordentes	Sales, surfactantes aniónicos, aminas, aromáticos polinucleares formaldehido,	Algodón, rayón y otros celulósicos	70-95	Color no fijado, aminas aromáticas sales y surfactantes
Dispersos <sup>1,2</sup>	Compuestos de bajo peso molecular con ausencia de grupos solubilizantes	lignosulfonados, aceleradores, poliacrilatos y alginatos, hidrosulfito de sodio	Poliéster, acetato y otros sintéticos	80-92	Color no fijado, sales, surfactantes, fosfatos, lubricantes, dispersantes
Reactivos <sup>1,2,5,6</sup>	Compuestos aniónicos solubles en agua que forman enlaces covalentes	Sulfato y acetato de sodio, aminas etoxiladas, aceleradores, reguladores pH	Algodón, lana y otras fibras celulósicas	60-90	Color no fijado, aminas aromáticas, sales y surfactantes
Sulfurados <sup>4</sup>	Compuestos orgánicos de alto peso molecular obtenidos a partir de sulfuro	NaOH, NaCl, agentes reductores, ácidos naftaleno sulfónicos, EDTA, fosfatos	Algodón y otras fibras celulósicas	60-70	Color no fijado, aminas aromáticas, álcalis, agentes oxidantes y reductores
Tina <sup>1,3</sup>	Compuestos orgánicos muy complejos insolubles en agua	Ditionato, tiourea, ésteres de almidón, NaOH, carbonatos	Algodón y otras fibras celulósicas	80-85	Color no fijado, aminas aromáticas, álcalis, agentes oxidantes y reductores
Mordentes <sup>1,2</sup>	Estructuras capaces de formar complejos de coordinación con cromo	Reguladores pH, cromato y dicromato, ácidos orgánicos	Lana Seda	85-98	Orgánicos halogenados, metales pesados, color no fijado, aminas aromáticas, sales

**Tabla 2.1** Características de los principales tipos de colorantes aplicados en la industria

Tipo Colorante	Descripción	Auxiliares de tinción	Tipo de fibra	Fijación [%]	Contaminantes Probables
<b>Pigmentos</b>	Orgánicos derivados del benceno o inorgánicos derivados de metales Ti, Zn, Ba, Pb, Fe, Sb, Zr, Ca, Al, Mg	-	Pinturas, plásticos, textiles, tintas	-	Orgánicos halogenados, metales pesados, color no fijado
<b>Complejos metálicos</b>	Forman complejos de coordinación con metales de transición	Reguladores pH, cromato y dicromato, ácidos orgánicos	Lana y poliamidas	85-98	Orgánicos halogenados, metales pesados, color no fijado, aminas aromáticas, sales
<b>Naftol<sup>1</sup></b>	Similares a los compuestos azo, pero con ausencia de grupos sulfonados	Productos de diazotización: naftol, anilinas, HCl, NaNO <sub>2</sub>	Algodón, viscosa, acetato de celulosa, poliéster	-	Orgánicos halogenados, metales pesados, color no fijado, aminas aromáticas, sales

**Fuente:** Smith, 1988, EPA, 1996, O'Neill *et al.*, 1999; Schönberger y Schäfer, 2002; Hunger, 2003; IPPC, 2003.

**Nota:**

<sup>1</sup> Tipo azo, <sup>2</sup> Tipo antraquinona, <sup>3</sup> Tipo índigo, <sup>4</sup> No poseen una estructura determinada, <sup>5</sup> Tipo ftalocianina

<sup>6</sup> Tipo oxazina, <sup>7</sup> Tipo xanteno, <sup>8</sup> Tipo triarilmetano

## 2.2 Degradación de Colorantes en Plantas de Tratamiento Convencionales

En los años cincuenta, Zemelow y Doby especularon que los filtros espesadores en algunos sistemas de tratamiento lograban remover 33-40% del color presente en el influente, siendo dicha eficiencia dependiente del proceso biológico empleado (citado por Anjaneyulu *et al.*, 2005). Con el fin de dilucidar el origen de degradación de los colorantes en plantas de tratamiento convencionales, Brown y Pagga, (1987) realizaron un estudio con 87 colorantes comerciales; los ensayos de biodegradabilidad inherente indicaron que el mecanismo primario de remoción es la adsorción sobre la pared celular, asimismo, concluyeron que la reducción del COD (*Carbono Orgánico Disuelto*) es posible en el medio aerobio, pero no necesariamente estaría correlacionada con la decoloración.

Posteriormente, Shaul *et al.*, (1991), concluyeron que la eliminación de colorantes en plantas de tratamiento urbanas era poco factible, debido a que de los 18 colorantes estudiados 11 pasaron prácticamente inalterados por el proceso de lodos activados, 4 fueron adsorbidos y aparentemente 3 fueron biodegradados. Los compuestos con más de un grupo sulfónico presentaron baja adsorción, lo que limitó probablemente la oportunidad de una degradación aerobia debido a su elevada solubilidad (Shaul *et al.*, 1991).

La posición del grupo funcional y el peso molecular parecen afectar el proceso de adsorción, en el caso de los microorganismos, la adsorción depende del tipo de colorante, pH, tamaño de partícula, temperatura, tiempo de contacto, dureza del agua y del tipo de colorante (Pagga y Taeger, 1994; Robinson *et al.*, 2001; Anjaneyulu *et al.*, 2005; Gulnaz *et al.*, 2006; Hai *et al.*, 2007; Dhaouadi y M'Henni, 2008). Valores elevados de dureza mejoran los porcentajes de eliminación abiótica, siendo los iones calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) los responsables de la estabilización y precipitación de los colorantes debido a su interacción con grupos sulfonados (Pagga y Taeger, 1994).

Ganesh *et al.*, (1994), estudiaron igualmente el destino de colorantes azo (Negro reactivo 5 y Navy-106, una mezcla de tres colorantes reactivos) en digestores operando en condiciones aerobias y anaerobias, en dicho trabajo se observó la importancia de los grupos sustituyentes en la capacidad de biosorción del colorante. Los autores también indican que los colorantes con grupos vinil-sulfonados tienden a adsorberse y los colorantes altamente polares (hidroxilados) tienden a permanecer en solución sin ser degradados de manera apreciable.

Debido a que el oxígeno resulta ser un mejor aceptor de electrones que los colorantes, su eliminación en procesos aerobios es bastante inefectiva y principalmente atribuida a fenómenos como la biosorción (van der Zee, 2002; Zahangir Alam, 2004; dos Santos *et al.*, 2007; Cervantes *et al.*, 2006).

Aunque la IARC (*International Agency for Research on Cancer*) incluye únicamente a los colorantes basados en bencidinas en el grupo 2<sup>a</sup> y a otros 8 colorantes azo en el grupo 2<sup>b</sup> como posibles carcinogénicos, los estudios anteriores resultan importantes ya que evidencian el peligro latente sobre el medio ambiente (Chung *et al.*, 1978; 1992; Pieliesz *et al.*, 2002; Pinheiro *et al.*, 2004).

## **2.3 Tratamiento de Colorantes Mediante Procesos Biológicos**

Los procesos aerobios y anaerobios, teniendo en cuenta el éxito comprobado en el tratamiento de diversos contaminantes tóxicos, constituyen una de las alternativas más interesantes para la degradación de efluentes textiles complejos (Buitrón *et al.*, 2004; van der Zee y Villaverde, 2005; Rai *et al.*, 2005). A continuación se mencionan algunas de las características más notables de dichos sistemas en el tratamiento de efluentes coloreados.

### **2.3.1 Tratamiento de Colorantes Mediante Procesos Aerobios**

Aunque la degradación de colorantes mediante procesos aerobios resulta bastante compleja, estrategias como la reducción co-metabólica y el uso del propio colorante como única fuente de carbono y energía han mostrado resultados satisfactorios (Jiang y Bishop, 1994; Quezada *et al.*, 2000; Li y Bishop, 2004; Buitrón *et al.*, 2004; Davies *et al.*, 2006). Diversos autores mencionan como característica de interés en este tipo de procesos, la aparición de microzonas anaerobias capaces de facilitar la decoloración por vía reductiva (Jiang y Bishop, 1994; Stolz, 2001; Buitrón *et al.*, 2004; Khodam *et al.*, 2005; Khalid *et al.*, 2008).

En los últimos años, se han descrito varias cepas capaces de degradar por vía aerobia colorantes azo en presencia o ausencia de fuentes de carbono externas (*P. aureoginosa*, *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas stutzeri*, *Xenophilus azovorans* KF 46, *Vibrio logei*, *P. nitroreducens*, *Pigmentiphaga kullae* K2, *Halomonas sp.*, *Orthrobacter sps.*, *Micrococi sps.*, *Acetobacter liquefaciens*, *Klebsiellapneumoniae*, *Xanthomonas sp.*, *Sphingomonas sp.*). Dichas cepas son consideradas altamente específicas, debido a la incapacidad de crecer, aún en presencia de compuestos estructuralmente análogos (Stolz, 2001; Tan, 2001; Padmavathy *et al.*, 2003; Pandey *et al.*, 2007).

Es importante resaltar que la degradación de los metabolitos generados a partir de los colorantes puede ser realizada mediante procesos aerobios, sin embargo, son requeridos largos periodos de aclimatación (Brown y Laboureur, 1983; Brown y Hamburger, 1987; Haug *et al.*, 1991; Ekici *et al.*, 2001). Buitrón *et al.*, (2004) demostraron que es factible la mineralización del colorante rojo ácido 151 (RA151) mediante un consorcio aerobio. Los autores señalaron dos hechos importantes a tomar en consideración, la necesidad de largos periodos de aclimatación (250 d) y la baja robustez del proceso frente a los cambios de concentración.

Algunos autores manifiestan que los largos periodos de aclimatación se relacionan con la presencia de compuestos aromáticos sulfonados, los cuales resultan recalcitrantes aún en condiciones aerobias (Khehra *et al.*, 2005; Tan *et al.*, 2005; Pandey *et al.*, 2007; Arslan-Alaton *et al.*, 2009).

### 2.3.2 Tratamiento de Colorantes Mediante Procesos Anaerobios

La decoloración de compuestos azo mediante procesos anaerobios es considerada poco específica debido a que diversas cepas pueden romper el enlace azo de manera eficiente (van der Zee y Villaverde, 2005). Desde los años sesenta, los estudios realizados por Roxon, (1967) y Walter, (1970) (citado por Stolz, 2001) sugieren que las flavinas reducidas generadas por flavino reductasas fueron las responsables de la poca especificidad del proceso (Chung *et al.*, 1978; Kudlich *et al.*, 1996; Stolz, 2001). Por ejemplo, bacterias anaerobias (*Bacterioides sp*; *Eubacterium sp*; *Clostridium sp.*), facultativas (*Proteus vulgaris*; *Streptococcus faecalis*) y aerobias (*Bacillus sp.*; *Sphingomonas sp.*) e inclusive bacterias presentes en el tracto digestivo logran la decoloración parcial de compuestos coloreados (Chung *et al.*, 1978; 1992).

Es importante destacar que el tipo de reactor, el tiempo de retención hidráulica, el origen y la estrategia de aclimatación del inóculo, la presencia de mediadores redox, así como el tipo y la concentración de co-sustrato juegan un papel importante en la eficiencia de decoloración (Cruz y Buitrón, 2000; Quezada *et al.*, 2000; Chaudari y Manu, 2002; Melgoza *et al.*, 2004; Méndez-Paz *et al.*, 2005; van der Zee y Villaverde, 2005; Isik y Sponza, 2007; Van der Zee y Cervantes, 2009).

Por otra parte, el empleo de mediadores redox ha contribuido a una reducción notable de los tiempos de residencia en reactores anaerobios (van der Zee y Cervantes, 2009). El impacto observado en la velocidad de decoloración es variable; siendo 3-10 veces mayor en comparación a lo observado en ausencia los mismos (van der Zee *et al.*, 2000; 2003; Cervantes *et al.*, 2001; Rau *et al.*, 2002; dos Santos *et al.*, 2004; 2007; Van der Zee y Cervantes, 2009).

La temperatura a su vez presenta un impacto positivo debido al mejoramiento de la producción-transferencia de equivalentes reductores (dos Santos *et al.*, 2005; van der Zee y Villaverde, 2005; Cervantes *et al.*, 2006; Van der Zee y Cervantes, 2009). Por otra parte, la acción compuestos inorgánicos reducidos como Fe-H<sub>2</sub>S presenta un efecto benéfico sobre la tasa de decoloración como lo demuestran (van der Zee *et al.*, 2000; Stolz, 2001; Yoo, 2002; Cervantes *et al.*, 2006; 2007; Kim *et al.*, 2007; Van der Zee y Cervantes, 2009).

Una de las principales restricciones encontradas en los procesos anaerobios, durante la degradación de colorantes azo, es la dificultad de degradar estructuras aromáticas sulfonadas (Donlon *et al.*, 1995; Manu y Chaudari, 2003; Tan *et al.*, 2005).

La degradación de aromáticos aunque resulta posible en medio anaerobio, requiere de largos periodos de aclimatación en contraposición a lo observado en medio aerobio (Razo-Flores *et al.*, 1996; Tan *et al.*, 2005; Mohanty *et al.*, 2006). Brown y Hamburger, (1987) estudiaron la biodegradabilidad aerobia y anaerobia de aminas aromáticas generadas a partir del tratamiento de 14 colorantes. La eficiencia del proceso aerobio y anaerobio fue valorada en función de la reducción del COD y por el análisis de metabolitos específicos. En el caso del proceso aerobio se reportaron remociones de COD entre 25-75%. Por otra parte, el tratamiento de aminas en medio anaerobio mostró que la reducción de carbono y metabolitos específicos es despreciable inclusive en periodos de tiempo entre 20-100 d.

Otros autores señalan que en el caso de colorantes reactivos, directos y dispersos los metabolitos presentaron bajos porcentajes de recuperación (50-70%) y fueron parcialmente persistentes (Bras *et al.*, 2005; Sponza e Isik, 2005; Isik y Sponza, 2007; Carvalho *et al.*, 2008).

### **2.3.3 Tratamiento de Colorantes Mediante Procesos Anaerobios-Aerobios**

Bajo determinadas condiciones operativas colorantes y aminas aromáticas podrían ser degradados satisfactoriamente mediante la combinación de procesos anaerobios-aerobios (Haug *et al.*, 1991; Knackmuss, 1996; Cruz y Buitrón, 2000; Quezada *et al.*, 2000; Van der Zee y Villaverde, 2005; González *et al.*, 2010).

Las condiciones anteriores podrían ser generadas de diversas formas, por ejemplo, mediante reactores secuenciales, mediante el uso de biopelículas, lodos granulares o biomasa inmovilizada como se indica en la literatura (Jian y Bishops, 1994; Zhang *et al.*, 1995; Kudlich *et al.*, 1996; Tan *et al.*, 1999; Cruz y Buitrón, 2000; Stolz, 2001; Shaw *et al.*, 2002; Buitrón *et al.*, 2004; Georgiu *et al.*, 2005; Sponza e Isik, 2004; 2005; Van der zee y Villaverde, 2005; Lourenco *et al.*, 2006):

Los procesos secuenciales mencionados pueden lograr la decoloración de un efluente textil de manera satisfactoria, no obstante, dicho esquema presenta desventajas como tiempos elevados de residencia en fase anaerobia, requerimiento de cepas específicas para degradar colorantes específicos, uso de co-sustratos y la persistencia de las aminas aromáticas (Buitrón *et al.*, 2004; Sponza e Isik, 2004, 2005; Supaka *et al.*, 2004; Van der Zee y Villaverde, 2005; Lourenco *et al.*, 2006; Goncalves *et al.*, 2009; Ahmad *et al.*, 2010).

A pesar de la eficiencia observada en los esquemas anaerobio-aerobio, podrían persistir problemas adicionales como el efecto negativo de los picos de concentración del contaminante, biosorción y desconocimiento del destino de las aminas aromáticas (Isik y Sponza, 2004; Melgoza *et al.*, 2004; Georgiu *et al.*, 2005; Sponza, 2006; Van der Zee y Villaverde, 2005).

## 2.4 Degradación de Colorantes Mediante Procesos de Oxidación Avanzada

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA), son de manera generalizada procesos químicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de contaminantes recalcitrantes. El concepto fue inicialmente establecido por Glaze *et al.*, (1987) quienes definieron los POA como procesos que involucran la generación y uso de especies oxidantes transitorias. Algunas de las desventajas mencionadas para los procesos biológicos (Sección 2.3) podrían ser resueltas de manera satisfactoria por los POA, los cuales son poco afectados por el carácter recalcitrante y/o tóxico de colorantes y auxiliares de tinción (Pignatello *et al.*, 2006).

Si bien los procesos químicos presentan ventajas en varios aspectos, hasta la fecha han sido poco aplicados a escala industrial debido a los costos operativos (Malato-Rodríguez *et al.*, 2002; 2004; 2009). Adicionalmente, dichos procesos podrían ser afectados de manera sensible por la presencia de auxiliares químicos como sales, bases, agentes quelantes, etc. (Kiwi *et al.*, 2000; De Laat *et al.*, 2004; Le Truong *et al.*, 2004; Urtiaga *et al.*, 2008).

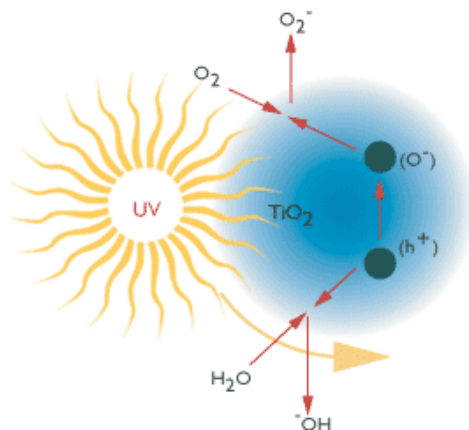
Para facilitar el estudio y comprensión de los sistemas acoplados, se presentan en la siguiente sección una revisión de los procesos de oxidación avanzada que resultan de particular interés en este trabajo. Los procesos en fase homogénea con reactivo Fenton (fase oscura y foto-asistidos) y los procesos en fase heterogénea asistidos con  $\text{TiO}_2$ .

### 2.4.1 Procesos de Oxidación Avanzada en Fase Heterogénea

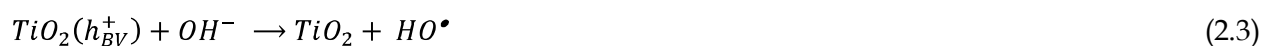
La oxidación en fase heterogénea se basa en la foto-excitación de un semiconductor en estado sólido (generalmente  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ) como resultado de la absorción de radiación electromagnética en la región del ultravioleta cercano (Konstantinou y Albanis, 2004; Baran *et al.*, 2008; Sakkas *et al.*, 2010). La radiación provoca la excitación de electrones en la banda de valencia del sólido lo que origina la formación de huecos caracterizados por un potencial de oxidación elevado (Blanco y Malato, 2003; Augugliaro *et al.*, 2006). En estos huecos no sólo se produce la oxidación de compuestos orgánicos adsorbidos sino que es posible que tenga lugar la descomposición del agua para originar radicales hidroxilo (Figura 2.1).

Los electrones de la banda de conducción ( $e^-$ ) y los huecos de la banda de valencia ( $h^+$ ) son generados cuando el  $\text{TiO}_2$  en solución acuosa es irradiado (Ec. 2.1). Los huecos generados pueden oxidar moléculas orgánicas y formar especies ( $\text{R}^+$ ) o reaccionar con ( $\text{OH}^-$ ) del medio y oxidarlos hasta formar radicales  $\text{HO}^\bullet$  (ver Ecs. 2.2 y 2.3). Por otro lado, los electrones generados podrían reducir el contaminante o reaccionar con radicales superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), los cuales se forman a partir del oxígeno adsorbido como se indica en las Ecs. 2.4 y 2.5. Las reacciones más importantes se enuncian a continuación (Doménech *et al.*, 2002; Blanco *et al.*, 2003; Konstantinou *et al.*, 2004; Baran *et al.*, 2008).





**Figura 2.1** Generación de especies oxidantes asistida con TiO<sub>2</sub>-UV



#### 2.4.2 Procesos de Oxidación Avanzada en Fase Homogénea

Los POA en fase homogénea se perfilan como una de las alternativas más atractivas para la degradación de efluentes textiles (Pignatello *et al.*, 2006; Hai *et al.*, 2007). Debido a que es posible la generación eficiente de radicales HO<sup>•</sup> mediante radiación solar, energía eléctrica, ondas sonoras y altas temperaturas (Blanco y Malato, 2003; Malato-Rodríguez, 2008). Los radicales HO<sup>•</sup> poseen propiedades adecuadas para reaccionar con compuestos orgánicos 10<sup>6</sup>-10<sup>12</sup> veces más rápido que oxidantes alternativos como el ozono (Parra, 2001; Doménech *et al.*, 2002; Neyens y Baeyens, 2003; Sarria, 2003; Pignatello *et al.*, 2006; Martínez *et al.*, 2008).

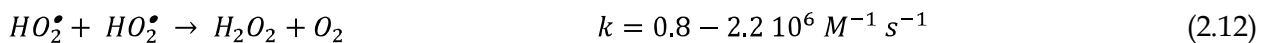
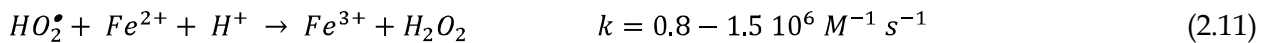
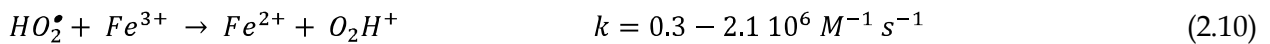
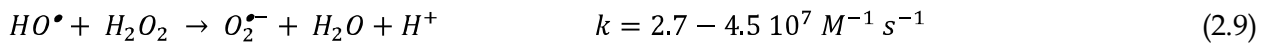
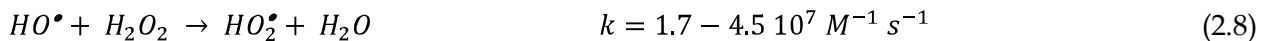
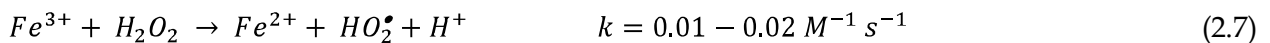
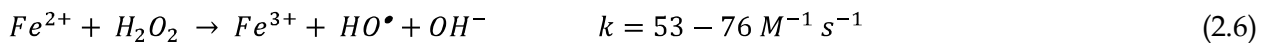
Por otro lado, los sistemas asistidos con radiación solar han demostrado ser una alternativa de gran interés ya que hacen uso de una fuente renovable de energía para la generación de especies oxidantes (Muñoz *et al.*, 2006; Malato-Rodríguez *et al.*, 2009). Durante el tratamiento foto-asistido resulta común una rápida desaparición del color y la generación de moléculas oxidadas que permanecen incluso después de varias horas de tratamiento (Pignatello *et al.*, 2006; Hai *et al.*, 2007).

### 2.4.2.1 Procesos Fenton y foto-Fenton

Los ensayos de J. H. Fenton de finales del siglo XIX demostraron que las soluciones de peróxido de hidrógeno y sales ferrosas eran capaces de oxidar los ácidos tartárico y málico y otros compuestos orgánicos (citado por Sarria, 2003).

Los procesos Fenton y foto-Fenton han sido utilizados sobre un vasto número de contaminantes, entre los cuales se pueden incluir plaguicidas (Pignatello *et al.*, 1992; Malato *et al.*, 2007ab; Ballesteros *et al.*, 2008; 2009), nitro-aromáticos (Liou *et al.*, 2007), colorantes (Meric *et al.*, 2004; Selvam *et al.*, 2005; Liang *et al.*, 2007; Prato-Garcia y Buitrón, 2009), disruptores endocrinos (Katsumata *et al.*, 2004; Pétrier *et al.*, 2007; Klamerth *et al.*, 2009) y lixiviados entre otros (Lopez *et al.*, 2005; Primo *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2009). Dichas tecnologías igualmente han sido utilizadas a nivel laboratorio (Pulgarín *et al.*, 1999; Meijuan *et al.*, 2007), piloto (Malato *et al.*, 2002; Amat *et al.*, 2004; Malato *et al.*, 2007a) e industrial (Prousek *et al.*, 2007; Malato *et al.*, 2007b) para la degradación de sustancias recalcitrantes.

Según el mecanismo propuesto por Haber y Weiss en 1934, la especie activa más importante generada por las reacciones Fenton son los radicales HO• (E<sup>0</sup>: 2.73 V vs. ENH, *Electrodo Normal de Hidrógeno*), los cuales son considerados como los mejores oxidantes conocidos (Neyens y Baeyens, 2003; Pignatello *et al.*, 2006). Comparado con otros sistemas de tratamiento de aguas residuales recalcitrantes, los sistemas Fenton y foto-Fenton resultan atractivos ya que las materias primas usadas son fáciles de manipular y no representan una amenaza potencial para el medio ambiente (Muñoz *et al.*, 2006). El mecanismo de reacción propuesto para el proceso Fenton en medio ácido y en ausencia de compuestos orgánicos y de radiación directa consiste en las siguientes reacciones (Ecs. 2.6 a 2.12).



Los radicales HO• se producen a partir de la Ec. (2.6), mientras que la Ec. (2.7) constituye la etapa de regeneración catalítica del Fe<sup>2+</sup>. La Ec. (2.7) resulta importante si se tiene en cuenta que minimiza la generación de complejos de Fe<sup>3+</sup>, los cuales podrían causar la precipitación del

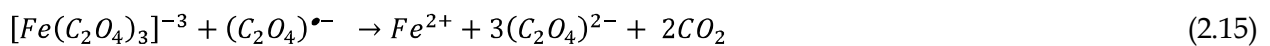
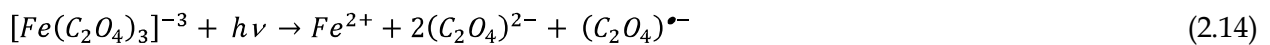
catalizador (Neyens y Baeyens, 2003). Por otro lado, se debe señalar que las Ecs. (2.8 y 2.9) son consideradas indeseables dentro de los sistemas Fenton ya que generan especies con potenciales de oxidación menores ( $\text{HO}\cdot_2$ ,  $E^0$ : 1.25 V vs ENH,  $\text{O}\cdot_2$ ,  $E^0$ : 0.137 V vs ENH).

Las especies  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  aparecen de manera simultánea en el medio de reacción, por tal motivo, resulta poco significativo distinguir entre las reacciones iniciadas por la especie ferrosa o férrica (Neyens y Baeyens, 2003; Pignatello *et al.*, 2006).

La exposición del reactivo Fenton a fuentes de radiación de tipo ultravioleta (UV) y visible conducen a un mejoramiento de la eficiencia de remoción de carbono. Lo anterior se debe a que los complejos de  $\text{Fe}^{3+}$  pueden sufrir reacciones tipo LMCT (*Ligand-to-Metal Charge Transfer*) para dar  $\text{Fe}^{2+}$  y un ligando oxidado como se indica en la Ec. (2.13) (Neyens y Baeyens, 2003; Pignatello *et al.*, 2006).



Entre las limitantes más importantes asociadas a los procesos Fenton y foto Fenton están la necesidad de operar a pH ácido para garantizar la presencia de la especie  $\text{FeOH}^{2+}$  y evitar la precipitación del hierro como hidróxido (Neyens y Baeyens, 2003; Pignatello *et al.*, 2006; Prousek *et al.*, 2007). No obstante, en los sistemas tipo ferrioxalato, un complejo de  $\text{Fe}^{3+}$  y un ácido carboxílico, permiten operar en condiciones próximas a la neutralidad. Dichos complejos también presentan una fuerte absorción a longitudes de onda superiores a 300 nm, lo cual permitiría aprovechar un mayor rango de la energía solar incidente (Safarzadeh *et al.*, 1996; Kwan y Chu, 2007; Monteagudo *et al.*, 2009). La foto-reducción del complejo ferrioxalato causa la regeneración de la especie  $\text{Fe}^{2+}$  (Ecs. 2.14 y 2.15); la cual es crítica para catalizar la reacción Fenton (Safarzadeh *et al.*, 1996; Pignatello *et al.*, 2006; Prato-Garcia *et al.*, 2009).



### 2.4.2.2 Cinética de las Reacciones Fenton y foto-Fenton

La cinética de las reacciones Fenton es bastante compleja debido al gran número de etapas que suele involucrar y al elevado número de especies que pueden participar. Asimismo, factores externos como la presencia de radiación (natural-artificial) y agentes complejantes de radicales libres presentan un efecto variable sobre las constantes cinéticas (Madeira *et al.*, 2005; Pignatello *et al.*, 2006; Kusic *et al.*, 2009; Ramírez *et al.*, 2009).

De manera aproximada, dichas reacciones son descritas como pseudo cinéticas de orden uno u orden dos (Torrades *et al.*, 2008; Ramírez *et al.*, 2009). Las reacciones asistidas con radicales libres implican la degradación del colorante C, como se indica en las Ecs. 2.16 y 2.17.

La cinética de orden dos sugerida para la decoloración (Ec. 2.17) puede ser simplificada a una cinética de orden uno (Ec. 2.18), asumiendo que la concentración de radicales permanece aproximadamente constante, esto último resulta consistente con la teoría de estado pseudo-estado estacionario (Jiang *et al.*, 2010). Según lo anterior, la constante cinética  $k_1$  podría ser sustituida por una pseudo-constante  $k_{ap}$ , la cual agruparía los efectos de las concentraciones de las especies, el efecto de la radiación y de la temperatura entre otros (Pignatello *et al.*, 2006; Kusic *et al.*, 2009; Xue *et al.* 2009). La ecuación cinética correspondiente se representa en la Ec. 2.18 (Sun *et al.*, 2007; Ramírez *et al.*, 2009; Wu *et al.*, 2010).



$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = -k_c[C][HO^\bullet] \quad (2.17)$$

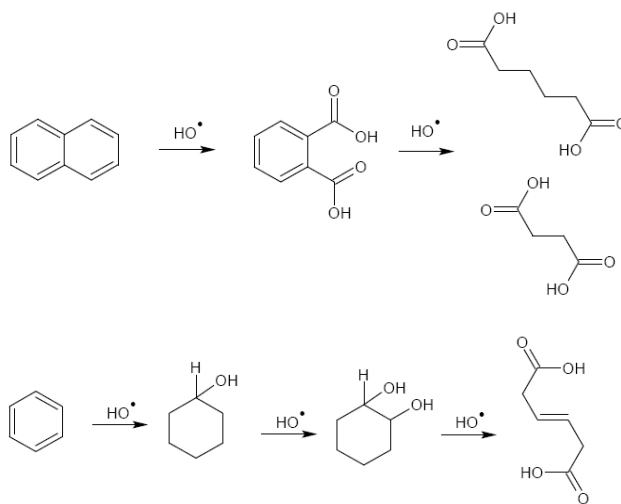
$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = -k_{ap}[C] \quad (2.18)$$

La elevada reactividad de los radicales  $HO^\bullet$  permite la formación de número diverso y complejo de compuestos orgánicos (Vinodgopal *et al.*, 1996; Pignatello *et al.*, 2006; Méndez *et al.*, 2010). Sin embargo, factores tales como la fuerza de los enlaces, la estabilidad del radical formado, el número disponible de sitios para el ataque y efectos estéricos afectan las características de los productos formados (Pignatello *et al.*, 2006). Los radicales  $HO^\bullet$  reaccionan principalmente por abstracción de átomos de hidrógeno (C-H, N-H, O-H) o añadiéndose a enlaces insaturados (C=C) o anillos aromáticos (Pignatello *et al.*, 2006). En el caso de la presencia de hetero-átomos, el proceso conduce a la formación de ácidos inorgánicos: HCl,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ , etc., (Pignatello *et al.*, 2006).

El tratamiento de compuestos aromáticos mediante radicales  $HO^\bullet$  permite la formación de dos amplios grupos de compuestos. En la primera categoría se pueden agrupar los sub-productos que presentan básicamente las mismas características estructurales del compuesto original (benceno, naftaleno poli-sustituídos), lo cual genera básicamente un efluente de mayor toxicidad y/o recalcitrancia que la del compuesto original (Sarria, 2003). En la segunda categoría de sub-productos predominan compuestos oxidados como los ácidos carboxílicos, los cuales se generan tras la ruptura de los anillos aromáticos como se indica en la Figura 2.2 (García- Montaña *et al.*, 2006; 2007; Pignatello *et al.*, 2006; Prato-García *et al.*, 2009).

Las categorías anteriores están muy relacionadas con la dosis de reactivos, el tiempo de reacción y con factores tales como la presencia y/o ausencia de radiación solar natural (Rodríguez *et al.*, 2002; Amat *et al.*, 2008; Lapertot *et al.*, 2008). De manera general, mayores dosis de reactivos y mayores tiempos de reacción conducen a la formación de sub-productos de menor toxicidad (Neyens y Baeyens, 2003; Christensen *et al.*, 2009).

La eficiencia de la reacción de oxidación es evaluada por lo general en términos de la remoción de carbono orgánico (COD, DQO). No obstante, recientemente tanto la biodegradabilidad como la toxicidad del efluente han sido postulados como los parámetros más adecuados para determinar la eficiencia de procesos de oxidación avanzada. Debido a que dichos parámetros están relacionados simultáneamente con la dosis de reactivos y la energía acumulada durante el tratamiento (Amat *et al.*, 2009).



**Figura 2.2** Degradación de compuestos aromáticos mediante radicales libres

### 2.4.2.3 Tratamiento de Colorantes con Procesos Fenton y foto-Fenton

Los procesos Fenton han sido aplicados satisfactoriamente desde hace por lo menos veinte años en el tratamiento de efluentes recalcitrantes (Sun y Pignatello, 1992; Safarzadeh *et al.*, 1997; Anjaneyulu *et al.*, 2005; Rai *et al.*, 2005; Pignatello *et al.*, 2006; Ballesteros *et al.*, 2009; Elmorsi *et al.*, 2010). Incluso efluentes con características semejantes a los encontrados en la industria textil han sido decolorados en periodos de tiempo que van desde los 5 hasta los 300 min (Kuo, 1992; Park, *et al.*, 1999; Pignatello y MacKay, 2001; Kang, *et al.*, 2002; Kositzi, *et al.*, 2004; Meric *et al.*, 2004; Pignatello *et al.*, 2006; Liang *et al.*, 2007; Papadopoulos, *et al.*, 2007; Torrades *et al.*, 2007; Kusic *et al.*, 2009).

Los estudios han sido enfocados también al análisis del efecto de la presencia de sales y auxiliares químicos de tinción en la eficiencia de decoloración (Pignatello *et al.*, 2006; Urtiaga *et al.*, 2008). Diferentes autores han descrito el efecto negativo de la presencia de carbonatos y fosfatos en las reacciones Fenton. No obstante, en el caso del cloruro y sulfato el efecto en la eficiencia de decoloración no ha sido tan marcado como lo demuestran los estudios realizados sobre colorantes ácidos, dispersos, reactivos, mordentes, directos, etc., (Dezotti *et al.*, 2004; Pignatello *et al.*, 2006; Dong *et al.*, 2007; Urtiaga *et al.*, 2008).

Urtiaga *et al.*, (2008), mencionan que para dichas sales la constante cinética de decoloración podría reducirse entre 12 y 30% en el rango de 1 a 5 g/L. Sin embargo, en el caso de concentraciones mayores (5-10 g/L) el efecto sobre la constante cinética es ligeramente superior. El hecho anterior está de acuerdo con lo observado por Muthukumar y Selvakumar, (2004), quienes estudiaron igualmente el efecto del sulfato y cloruro sobre colorantes tipo azo tratados con ozono. En el caso del AA113 se demostró que ocurre una completa decoloración y el efecto directo de las sales (hasta 15 g/L) es el aumento del tiempo de tratamiento requerido.

Los hallazgos anteriores suponen que el efecto de los auxiliares podría ser marginal en la eficiencia de decoloración de un efluente textil real. Sin embargo, la presencia de sales como el cloruro tiene dos desventajas reales: 1) la formación de radicales con menor poder oxidativo que reducirían la transformación estructural del compuesto original y 2) la probable formación de compuestos orgánicos clorados con mayor potencial tóxico (Pignatello *et al.*, 2006; Malato-Rodríguez *et al.*, 2009).

## **2.5 Procesos Aplicados al Tratamiento de Colorantes: Ventajas y Desventajas**

Algunas de las alternativas investigadas anteriormente tienen como desventaja generalizada que han sido aplicadas de manera satisfactoria a escala laboratorio (electroquímicos, fotoquímicos, sonoquímicos, oxidación supercrítica, radiaciones ionizantes, etc.), en concentraciones bajas de los componentes objetivo (biológicos, electroquímicos, etc.); o bajo condiciones operacionales que implicarían altos costos o un régimen de operación inestable en condiciones más cercanas a la realidad (POA y algunas alternativas biológicas, etc.).

Con el fin de tener un punto de referencia para la selección de la(s) combinación(es) más apropiada(s) para la remediación de efluentes recalcitrantes, en la Tabla 2.2 se indican algunas de las tecnologías aplicadas en la actualidad en el tratamiento de compuestos coloreados. Finalmente se debe notar que las alternativas resumidas en la Tabla 2.2 sólo representan soluciones al final del tubo, la industria textil busca en la actualidad además de la sustitución de colorantes y auxiliares químicos reducir el consumo de agua y su reutilización (Hendrickx y Boardman, 1995; IPPC, 2003; Mattioli *et al.*, 2005; Li Rosi *et al.*, 2007; Lu *et al.*, 2010).

**Tabla 2.2** Ventajas y desventajas de los procesos de tratamiento de colorantes

Proceso(s)	Ventajas	Desventajas	Fuente
<b>Aerobios</b>	Económicos y con una infraestructura disponible en algunos casos. Capacidad de tratamiento en el orden de cientos de m <sup>3</sup> /d. Impacto ambiental bajo. Factibilidad de bio-aumentación de los cultivos.	El mecanismo primario de remoción es la adsorción sobre la pared celular. La reducción del COD no necesariamente está correlacionada con la decoloración del efluente. Los colorantes sulfonados pueden pasar prácticamente inalterados por el sistema de tratamiento debido a su alta solubilidad. Altos tiempos de aclimatación y baja robustez del sistema biológico ante los cambios de concentración. No se reportan resultados para el tratamiento de mezclas de colorantes. Probable efecto recalcitrante de los auxiliares del proceso de tinción.	Shaul <i>et al.</i> , 1991 Pagga y Taeger, 1994 Cruz y Buitrón, 2000 Quezada <i>et al.</i> , 2000 Robinson <i>et al.</i> , 2001 Stolz, 2001 Buitrón <i>et al.</i> , 2004 Li y Bishop, 2004 Ananeyulu <i>et al.</i> , 2005 Khodam <i>et al.</i> , 2005 Davies <i>et al.</i> , 2006 Dhaouadi y M'Henni, 2008 Khalid <i>et al.</i> , 2008
<b>Anaerobios</b>	Económicos y con una infraestructura disponible en algunos casos. Capacidad de tratamiento en el orden de cientos de m <sup>3</sup> /d. Impacto ambiental bajo. Posibilidad de aplicación de mediadores redox para mejorar tanto el porcentaje como la velocidad de decoloración. Los mediadores redox pueden estar presentes tanto en fase homogénea como en fase heterogénea. Factibilidad de bio-aumentación de los cultivos.	Generación de aminas aromáticas, algunas de las cuales pueden ser recalcitrantes durante el tratamiento aerobio. Requerimiento de cepas específicas para degradar colorantes específicos. Toxicidad de los mediadores redox y necesidad de regeneración de los mismos. Toxicidad de las aminas aromáticas generadas y probable carácter carcinogénico. La eficiencia de tratamiento de mezclas de colorantes ha sido poco estudiada. Bajas remociones de materia orgánica expresada como DQO o COD, por lo cual se hace necesario un proceso de pos-tratamiento. Los porcentajes de decoloración son dependientes del tipo de co-sustrato empleado. Probable efecto recalcitrante de los auxiliares del proceso de tinción.	Cruz y Buitrón, 2000 Quezada <i>et al.</i> , 2000 Cervantes <i>et al.</i> , 2001 Chaudari y Manu, 2002 Van der Zee <i>et al.</i> , 2003 Melgoza <i>et al.</i> , 2004 dos Santos <i>et al.</i> , 2005 Méndez-Paz <i>et al.</i> , 2005 Van der Zee y Villaverde, 2005 Isik y Sponza, 2007 Van der Zee y Cervantes, 2009

**Tabla 2.2** Ventajas y desventajas de los procesos de tratamiento de colorantes

Proceso(s)	Ventajas	Desventajas	Fuente
<b>Anaerobios- Aerobios</b>	<p>Posibilidad de combinar en una unidad de tratamiento las condiciones anaerobias-aerobias. Múltiples alternativas para generar las condiciones aerobias-anaerobias. Económicos y con un infraestructura disponible en algunos casos. Capacidad de tratamiento en el orden de cientos de m<sup>3</sup>/d. Impacto ambiental bajo. Posibilidad de aplicación de mediadores redox para mejorar tanto el porcentaje como la velocidad de decoloración. Los mediadores redox podrían estar presentes tanto en fase homogénea como en fase heterogénea. Factibilidad de bio-aumentación de los cultivos. Degradación de aminas aromáticas en fase aerobia.</p>	<p>Tiempos elevados de residencia en fase anaerobia. Requerimiento de cepas específicas para degradar colorantes específicos. Necesidad de operar en bajas concentraciones de colorante dentro del reactor y uso de co-sustratos como donadores de electrones. Probable efecto recalcitrante de los auxiliares del proceso de tinción. La robustez del sistema es baja frente a los cambios de concentración.</p>	<p>Jian y Bishops, 1994 Zhang <i>et al.</i>, 1995 Kudlich <i>et al.</i>, 1996 Tan <i>et al.</i>, 1999 Cruz y Buitrón, 2000 Stolz, 2001 Shaw <i>et al.</i>, 2002 Buitrón <i>et al.</i>, 2004 Georgiu <i>et al.</i>, 2005 Sponza e Isik, 2004, 2005 Rai <i>et al.</i>, 2005 Van der zee y Villaverde, 2005 Lourenco <i>et al.</i>, 2006</p>
<b>Adsorción- Coagulación- Floculación</b>	<p>Económicos y con porcentajes de decoloración superiores al 95%. Aplicable a diferentes colorantes (ácidos, básicos, reactivos). Posibilidad de revalorización de desechos industriales y lodos activados. El equilibrio del sistema se alcanza en tiempos cortos 2-4h. Posibilidad de reutilización del agua dentro del proceso. Capacidad de tratamiento del orden de cientos de m<sup>3</sup>/d.</p>	<p>El proceso involucra principalmente la transferencia del contaminante entre fases y no la remoción. Costos adicionales por disposición de residuos. Probable formación de aminas cuando el lodo es sometido a condiciones anaerobias.</p>	<p>Pagga y Taeger, 1994 Robinson <i>et al.</i>, 2001 Pala y Tokat, 2002 Rozada <i>et al.</i>, 2003 Allegre <i>et al.</i>, 2004 Zahangir Alam, M., 2004 Rai <i>et al.</i>, 2005 Ananeyulu <i>et al.</i>, 2005 Gulnaz <i>et al.</i>, 2006 Hai <i>et al.</i>, 2007 Dhaouadi y M'Henni, 2008</p>



**Tabla 2.2** Ventajas y desventajas de los procesos de tratamiento de colorantes

Proceso(s)	Ventajas	Desventajas	Fuente
<b>Membranas</b>	<p>Aplicable a un número amplio de colorantes. Posibilidad de reutilización del agua, sales y del colorante. Resulta factible la combinación con procesos biológicos y de oxidación avanzada con el consecuente mejoramiento de la eficiencia de remoción de color y carga orgánica. Combinación de procesos biológicos con micro-filtración y osmosis inversa para el tratamiento de efluentes reales. La fracción de rechazo de la membrana puede ser incinerada favoreciéndole balance energético del proceso.</p>	<p>Costo elevado de las membranas. Costo energético alto del tren de tratamiento. Generación de lodos con material potencialmente tóxico. Taponamiento de las membranas. Transferencia del contaminante entre fases. Adsorción del colorante sobre la membrana, lo cual está relacionado con la declinación del flux.</p>	<p>Van der Bruggen <i>et al.</i>, 2004 Ananeyulu <i>et al.</i>, 2005 Gomes <i>et al.</i>, 2005 Rai <i>et al.</i>, 2005 Hai <i>et al.</i>, 2007 Grzechulska <i>et al.</i>, 2009 Zhang <i>et al.</i>, 2009</p>
<b>Oxidación Química</b>	<p>Tiempos de reacción (decoloración) bajos (1-200 min). Posibilidad de combinación con procesos de oxidación avanzada. Generación in situ de oxidantes por vía electroquímica. Aprovechamiento de las sales presentes en el influente para la generación de especies oxidantes. Puede ser utilizado como una alternativa de pre-tratamiento económica.</p>	<p>Generación de efluentes más tóxicos: aminas aromáticas y cloro-aminas debido a la mineralización incompleta de la materia orgánica. Costo elevado de las materias primas.</p>	<p>Sanromán <i>et al.</i>, 2004 Xu <i>et al.</i>, 2005 Pignatello <i>et al.</i>, 2006 Aleboyeh <i>et al.</i>, 2009 Li <i>et al.</i>, 2009</p>
<b>Oxidación Química: UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-O<sub>3</sub></b>	<p>No implica formación excesiva de lodos. Buenas tasas de decoloración y de remoción del COD. Tiempos de residencia bajos. Aplicable a muchos colorantes. Posibilidad de acoplamiento con procesos de oxidación avanzada y procesos aerobios con el objetivo de reducir costos operativos. Degradación indiscriminada de la materia orgánica presente. El efecto de la presencia de sales en la tasa de decoloración podría ser poco significativo.</p>	<p>Efecto negativo de la presencia de secuestrantes (sales, orgánicos, etc.). Limitaciones asociadas a la penetración de los fotones (influentes altamente coloreados). Costos operativos elevados. Requerimiento de equipos y personal especializado. Baja eficiencia debido a las limitaciones de transferencia de masa y costos (ozono). Se requiere conocer el efecto de compuestos orgánicos e inorgánicos en la tasa de remoción de color y de materia orgánica.</p>	<p>Doménech <i>et al.</i>, 2002 Scheeren <i>et al.</i>, 2002 Blanco <i>et al.</i>, 2003 Muthukumar y Selvakumar, 2004. Barredo <i>et al.</i>, 2005 Faria <i>et al.</i>, 2005 Pignatello <i>et al.</i>, 2006 Gutowska <i>et al.</i> 2007</p>

**Tabla 2.2** Ventajas y desventajas de los procesos de tratamiento de colorantes

Proceso(s)	Ventajas	Desventajas	Fuente
<b>Fenton</b> <b>Foto-Fenton</b>	Remociones elevadas de color y contenido orgánico (99% y >60% respectivamente). Tiempos de residencia del orden de minutos (<60 min). Reactivos ambientalmente limpios y uso de energías renovables. Baja formación de lodos, equipos aplicables en diferentes escalas. Ataque indiscriminado a la materia orgánica presente. Los procesos han sido aplicados con éxito a escala piloto y semi- industrial en el tratamiento de sustancias tóxicas.	Limitación operativa a pH ácido (2.8-30) debido a la posible precipitación y desactivación del catalizador (hierro). Costos fijos altos y requerimientos de grandes áreas por unidad de volumen tratado. Aplicable a flujos moderados-bajos. El estado de oxidación final del carbono está relacionado con el costo de operativo del proceso. Requerimiento de optimización del consumo de reactivos. Formación probable de productos más tóxicos que el contaminante inicial.	Blanco <i>et al.</i> , 2003 Kositzki, <i>et al.</i> , 2004 Meric <i>et al.</i> , 2004 Malato <i>et al.</i> , 2002, 2004, 2007ab Pignatello <i>et al.</i> , 2006 Prousek <i>et al.</i> , 2007 Laine y Cheng, 2007 Liang <i>et al.</i> , 2007 Papadopoulos, <i>et al.</i> , 2007 Torrades <i>et al.</i> , 2007

## 2.6 Tratamiento de Colorantes Mediante Procesos Híbridos Secuenciales

Aunque existen muchas combinaciones factibles de procesos para el desarrollo de sistemas híbridos, como se indica en la Tabla 2.3, los procesos de oxidación avanzada foto-asistidos acoplados con procesos biológicos se perfilan como una alternativa muy satisfactoria, debido a que la generación de las especies oxidantes y la regeneración del catalizador se pueden llevar a cabo a partir de una fuente de energía renovable (Blanco y Malato, 2003; Hai *et al.*, 2007).

En un esquema híbrido es posible la generación de estructuras orgánicas más biodegradables a partir de compuestos recalcitrantes como lixiviados, compuestos poli-aromáticos, colorantes, plaguicidas, disruptores endocrinos, bifenilos, etc. Se debe resaltar que la combinación de procesos es aplicada de manera secuencial debido a que las especies oxidantes pueden destruir la pared celular de los microorganismos (Sarria, 2003). A pesar de las ventajas mostradas por los sistemas híbridos (Rodrigues *et al.*, 2009), aún persisten problemas de índole operacional, como la presencia de peróxido residual, la generación de sub-productos más tóxicos, el requerimiento de etapas de acondicionamiento y finalmente la escasez de estrategias de control y operación (Pulgarín *et al.*, 1999; Rodríguez *et al.*, 2002; Gernjak *et al.*, 2006; Hai *et al.*, 2007).

Las combinaciones Fenton-aerobio han sido estudiadas recientemente para el tratamiento de colorantes, algunos autores señalan que colorantes reactivos y ácidos pueden ser decolorados satisfactoriamente (García-Montaña *et al.*, 2007; Lodha y Chaudari, 2007; Peral *et al.*, 2006ab, 2007; Peres *et al.*, 2007; Rodrigues *et al.*, 2009). Los procesos mencionados tenían como característica notable la escasa generación de lodos y una degradación aceptable de las aminas aromáticas asociadas a los picos de 226, 254 y 310 nm (del 50-80%). En los casos estudiados se evidenció que la remoción de carbono es una función de la dosis de oxidante empleada y de la presencia o ausencia de radiación solar.

La combinación secuencial de tratamientos demostró, en todos los casos, un efecto sinérgico positivo en los porcentajes de remoción de carbono y en el aumento de la biodegradabilidad del influente (Sarria *et al.*, 2002; Garcia-Montaña *et al.*, 2006; Mandal *et al.*, 2010; Padoley *et al.*, 2010).

Por otra parte, el porcentaje de oxidación, el tipo de proceso oxidativo empleado y la concentración de los reactivos juegan un papel importante en la generación de un efluente potencialmente compatible con el proceso de pos-tratamiento (Hai *et al.*, 2007; Christensen *et al.*, 2009; Gonzalez *et al.*, 2009; Rodrigues *et al.*, 2009). Los procesos estudiados hasta la fecha han tratado sólo un colorante y en un rango de concentraciones relativamente bajo (<300 mg/L), lo anterior dista mucho de las características observadas en los efluentes textiles reales (O'Neill *et al.*, 1994; IPPC, 2003; Pinheiro *et al.*, 2004; Hai *et al.*, 2007).

En los sistemas de tratamiento mencionados, la operación acoplada permite una reducción de algunos de los impactos operativos previamente señalados (consumo de energía, peróxido, hierro, disposición lodos, neutralización, agentes coagulantes, etc.) al medio ambiente; aún tratándose de procesos asistidos con radiación artificial (Muñoz *et al.*, 2005; 2006; Hai *et al.*, 2007).

## **2.7 Tratamiento de Colorantes Mediante Procesos Híbridos Simultáneos**

Los procesos de tratamiento simultáneos son alternativas muy interesantes ya que las etapas de acondicionamiento del efluente son innecesarias y los sub-productos son degradados a la par que son formados. El proceso químico es usado igualmente para modificar la estructura molecular del compuesto recalcitrante y generar moléculas más simples, las cuales pueden ser eliminadas por el proceso biológico (Marsolek *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2010). La restricción operativa más evidente en este tipo de procesos es la inhibición del consorcio microbiano debido a la presencia de oxidantes y de radiación ultravioleta (Buyuksonmez *et al.*, 1998; 1999; Marsolek *et al.*, 2008).

Es importante indicar que en procesos simultáneos tipo Fenton-aerobio, la eficiencia global está influenciada por la concentración peróxido y por la presencia de radicales HO• (Buyuksonmez *et al.*, 1998; 1999; Pulgarín *et al.*, 1999; Sarria, 2003). Por otro lado, en el caso de sistemas de tratamiento asistidos con TiO<sub>2</sub>, la reducción de la actividad foto-catalítica del TiO<sub>2</sub>, la generación de especies con menor poder oxidante y finalmente el efecto bactericida de la radiación UV son reconocidos como las principales limitantes de la eficiencia del proceso de tratamiento (Marsolek *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2010).

**Tabla 2.3** Tratamiento de compuestos recalcitrantes mediante procesos secuenciales

Proceso	Pre-tratamiento	Pos-tratamiento	ventajas	desventajas	Fuente
<b>Químico biológico</b>	Coagulación Floculación Electro-coagulación Oxidación química	Aerobio	Eliminación rápida (<2 h) y económica del color.	Requerimiento de disposición de lodos con un potencial tóxico desconocido.	Ghoreishi y Haghighi, 2003 Hai <i>et al.</i> , 2007
	Fenton foto Fenton Ozono UV-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> UV-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> Solar-TiO <sub>2</sub>	Aerobio anaerobio	Eliminación rápida del color (<2h). Capacidad de tratamiento de mezclas de colorantes. Generación de efluentes biodegradables. Factibilidad de degradar los compuestos recalcitrantes presentes en efluentes textiles reales. En el caso de procesos heterogéneos el catalizador puede ser inmovilizado haciéndolo reutilizable eliminando posibles etapas de separación y/o recuperación del mismo.	Costos de instalación elevados. Costos operativos elevados si no se cuenta con una estrategia de optimización del consumo de reactivos. Se hacen necesarias etapas de acondicionamiento de los influentes en cada etapa del proceso. Limitaciones temporales para la operación en el caso de procesos asistidos con radiación solar. En el caso de procesos asistidos con lámparas UV los costos operativos son significativos. Se debe garantizar la remoción de los reactivos que puedan afectar el desempeño del proceso biológico. Resulta necesaria la determinación la biodegradabilidad del efluente generado para evitar baja robustez del proceso biológico. En procesos asistidos con TiO <sub>2</sub> la separación de este último puede ser problemática. En procesos en fase heterogénea existen problemas relacionados con las limitaciones en la velocidad de transferencia de masa.	Li <i>et al.</i> , 1997 Parra, 2001 Yue <i>et al.</i> , 2001 Pulgarin <i>et al.</i> , 1999, 2002ab Doménech <i>et al.</i> , 2005, 2006 Mohanty <i>et al.</i> , 2005 Gernjak <i>et al.</i> , 2006 Mohey EL-Dein <i>et al.</i> , 2006 Hai <i>et al.</i> , 2007 García-Montaña <i>et al.</i> , 2006, 2007 Lodha y Chaudari, 2007 Tantak y Chaudhari, 2006 Hai <i>et al.</i> , 2007 Mitros <i>et al.</i> , 2007 Peral <i>et al.</i> , 2006ab, 2007 Peres <i>et al.</i> , 2007 Kim y Park, 2008; Christensen <i>et al.</i> , 2009; Gonzalez <i>et al.</i> , 2009; Lu <i>et al.</i> , 2009; Rodriguez <i>et al.</i> , 2009.
<b>Oxidación biológico</b>	UV-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -ferrioxalato UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>3+</sup> UV-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Ferrioxalato electroquímico				

**Tabla 2.3** Tratamiento de compuestos recalcitrantes mediante procesos secuenciales

Proceso	Pre-tratamiento	Pos-tratamiento	ventajas	Desventajas	Fuente
<b>Biológico oxidación</b>	Aerobio Anaerobio	TiO <sub>2</sub> Fenton foto Fenton	El esquema podría reducir el impacto económico del consumo de reactivos ya que en la primera etapa se lleva a cabo la degradación de la materia orgánica biodegradable. El proceso de pos-tratamiento podría ser utilizado como pulimento del efluente. Los productos generados durante el proceso de reducción anaerobia podrían tener propiedades redox, por lo que aumentarían la velocidad de la decoloración. Las aminas aromáticas generadas podrían ser degradadas fácilmente por vía foto-catalítica en contraposición a lo observado en procesos aerobios.	La presencia de fosfatos puede causar la precipitación del hierro, reduciendo la eficiencia del proceso de oxidación. Debido a la capacidad de reacción indiscriminada de los radicales libres, se hace necesario evaluar el efecto de sustancias orgánicas y sales en la eficiencia del proceso de oxidación. La presencia de auxiliares de tinción podría tener un efecto marcadamente tóxico para el proceso de pre-tratamiento. La eliminación del color en el caso de un proceso aerobio podría realizarse por adsorción principalmente. Los procesos anaerobios presentan tiempos de reacción elevados y baja robustez en el caso del tratamiento de mezclas. Requerimiento de co-sustratos para realizar la decoloración de manera eficiente.	Peres <i>et al.</i> , 2007 García-Montaña <i>et al.</i> , 2008 Harrelkas <i>et al.</i> , 2008 Kim y Park, 2008 Sirtori <i>et al.</i> , 2009

## 2.8 Estrategias para la Optimización Operativa de Procesos Híbridos

La optimización de procesos puede ser realizada en función de métodos empíricos o estadísticos (Myers y Montgomery, 2002), a este respecto, los métodos estadísticos como las Superficies de Respuesta (MSR) logran mediante el uso de métodos de regresión seleccionar los factores más importantes dentro de un proceso (Myers y Montgomery, 2002; Goupy, 2005; Martínez *et al.*, 2007; Becerra *et al.*, 2008; Sakkas *et al.*, 2010).

La MSR es capaz de determinar las mejores condiciones operativas en referencia a la dosis de reactivos, tiempo de reacción, tipo de catalizador, concentración del contaminante, pH, etc. (Myers y Montgomery, Sakkas *et al.*, 2010). El éxito de la optimización del proceso depende de la selección adecuada de las variables manipulables, entre las que se pueden mencionar: la velocidad de flujo, el tiempo de residencia, el diámetro de los tubos, la relación volumen de reacción-volumen muerto del foto-reactor, etc. (Pulgarín *et al.*, 2002; Gernjak, *et al.*, 2006; Keller *et al.*, 2006; Sakkas *et al.*, 2010).

Se debe destacar que la dosificación eficiente de los reactivos ha sido poco estudiada (Monteagudo *et al.*, 2009). Sin embargo, el consumo de reactivos representa la limitante más importante relacionada con la aplicación de procesos de oxidación avanzada a nivel industrial (Pignatello *et al.*, 2006; Hai *et al.*, 2007). Debido a la elevada reactividad de los radicales HO<sup>•</sup>, se podría pensar que una inyección discontinua de reactivos limitaría las reacciones indeseables (Ecs. 2.8 y 2.9), tal y como lo indican Monteagudo *et al.*, (2009). Sin embargo, Raj y Li-Quen, (2005) muestran que la inyección inicial del peróxido resulta más efectiva que una inyección fraccionada durante la degradación de tetra-hidrofurano.

Los resultados anteriores dejan un campo interesante de trabajo en el caso de los efluentes textiles, debido a que las estructuras coloreadas pueden ser foto-sensibilizadas e inducidas a ser degradadas de manera auto-catalítica por acción de la radiación solar y por la presencia de compuestos tipo quinona-hidroquinona (Vinodgopal *et al.*, 1996; Zhao *et al.*, 2005; 2006; Pignatello *et al.*, 2006).

## 2.9 Conclusiones

De manera general, la carga contaminante presente en los efluentes textiles reales podría dividirse en contaminantes orgánicos e inorgánicos. Los contaminantes orgánicos podrían incluir plaguicidas, biocidas, aceleradores de tinción, surfactantes, humectantes y colorantes. Del segundo grupo harían parte metales pesados (Cr, Cu, Zn), oxidantes (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HClO), ácidos y bases (NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y sales (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), los cuales tienen un efecto sinérgico y/o antagónico variable sobre la eficiencia de los procesos de tratamiento.

Desde el punto de vista ambiental, es notable la ventaja que presentan los procesos biológicos en el tratamiento de efluentes recalcitrantes, ya que no representan un consumo sensible de recursos naturales como energía y materias primas en comparación a lo observado en procesos de oxidación avanzada.

Los procesos de oxidación avanzada representan una alternativa atractiva para el tratamiento de efluentes textiles, debido a que son capaces de reaccionar de manera eficiente con compuestos tóxicos y/o recalcitrantes. Resulta factible alcanzar porcentajes elevados de decoloración (96-99%) y remoción de carbono (60-90%) en tiempos de reacción de unas cuantas horas, aunque los costos de tratamiento asociados al consumo de materias primas ( $H_2O_2$ , Fe,  $TiO_2$ , ozono) limitan su aplicación a escala industrial.

La aplicación de procesos de oxidación requiere del control riguroso tanto del tiempo de reacción como de la dosis de reactivos empleadas para prevenir la formación de sustancias más tóxicas y/o recalcitrantes que el compuesto original. Asimismo, la operación eficiente de un proceso de oxidación requiere del desarrollo de estrategias que permitan no sólo la reducción del consumo de reactivos sino la eficiencia de su uso, ya que tanto la deficiencia como el exceso de reactivos limitan la oxidación de las moléculas y favorecen la presencia de sustancias más tóxicas.

La combinación de procesos en un esquema híbrido secuencial resultaría ventajosa debido a la flexibilidad y robustez que introducen cada uno de los tratamientos. En el caso del proceso químico resultaría factible la remoción de sustancias de naturaleza química variable y la reducción del impacto de los cambios de concentración. De igual forma, en el proceso biológico sería posible la eliminación económica y eficiente de los sub-productos generados en el pre-tratamiento.



# 3

## *Objetivos*

### **3.1 Objetivo General**

Evaluar un tratamiento de colorantes azo mediante un sistema híbrido químico biológico a escala piloto.

### **3.2 Objetivos Específicos**

1. Determinar las mejores dosis de reactivos requeridas para el tratamiento de los colorantes rojo ácido 151, naranja ácido 7 y azul ácido 113 mediante un proceso foto-Fenton.
2. Evaluar el efecto de la dosis de reactivo Fenton empleada en la eficiencia de remoción de color y de aromáticos para los tres colorantes.
3. Estudiar el efecto de la concentración del colorante y de la presencia de auxiliares de tinción en la eficiencia de decoloración de mezclas de compuestos azo en un proceso foto-Fenton.
4. Evaluar la calidad de un efluente generado a partir del tratamiento de mezclas de colorantes azo con procesos de oxidación avanzada en fase homogénea (Fenton y foto-Fenton) y heterogénea ( $\text{TiO}_2$ , anatasa) a través ensayos de biodegradabilidad.
5. Estudiar el efecto de tres estrategias de inyección de reactivo Fenton en la tasa de decoloración, toxicidad y biodegradabilidad de una mezcla de colorantes azo.
6. Evaluar el uso de técnicas quimiométricas para la cuantificación de colorantes azo en mezclas de concentración variable.
7. Proponer un sistema de tratamiento acoplado químico-biológico optimizado para el tratamiento de efluentes textiles sintéticos.

### 3.3 Hipótesis

1. La biodegradabilidad de una solución sintética de colorantes azo se incrementará mediante la aplicación de un proceso de oxidación avanzada.
2. El pre-tratamiento químico optimizado romperá el grupo cromóforo y generará moléculas más sencillas de biodegradar.
3. El tratamiento híbrido disminuirá la toxicidad del efluente pre-tratado y conseguirá el desempeño eficiente de un sistema biológico de pos-tratamiento.

### 3.4 Alcances y Limitaciones

El objetivo general del proyecto implica el desarrollo de un sistema híbrido químico biológico para el tratamiento de una mezcla sintética de los colorantes rojo ácido 151, naranja ácido 7 y azul ácido 113. El sistema híbrido usará una etapa química de pre-tratamiento para generar compuestos orgánicos menos recalcitrantes susceptibles de ser degradados mediante un proceso biológico de pos-tratamiento.

Las alternativas seleccionadas para el pre-tratamiento incluyen procesos en fase homogénea (Fenton y foto-Fenton) y heterogénea ( $\text{TiO}_2$ -anatasa). El tratamiento de los colorantes mediante foto-Fenton y  $\text{TiO}_2$  será realizado en reactores solares CPC (*Compound Parabolic Concentrator*) a nivel laboratorio, mientras que el proceso Fenton será llevado a cabo en ausencia de radiación solar directa en matraces aforados.

La factibilidad de acoplamiento de los procesos de pre y pos-tratamiento será evaluada mediante ensayos de biodegradabilidad inherente y ensayos de toxicidad con bacterias *Vibrio fischeri*. Una vez identificada la mejor alternativa tratamiento se valorará la capacidad de un proceso aerobio en un SBR (*Sequencing Batch Reactor*) para eliminar dicho efluente.

El proceso biológico tendrá como objetivo principal eliminar el carbono residual generado en el pre-tratamiento químico, en esta etapa se evaluará también el efecto de los cambios de concentración de la mezcla en la robustez del proceso híbrido, de tal forma que sea posible identificar las características requeridas por el influente para ser degradado de manera eficiente mediante sistema híbrido químico-biológico.

# 4

## *Metodología Experimental*

## 4.1 Estrategia Experimental

La alternativa sugerida en este trabajo para el tratamiento de mezclas sintéticas de los colorantes rojo ácido 151 (RA151), naranja ácido 7 (NA7) y azul ácido 113 (AA113) corresponde a una estrategia de tratamiento híbrida. El sistema está compuesto por una etapa química (pre-tratamiento) y una biológica (pos-tratamiento). La estrategia experimental del trabajo de investigación se indica en la Figura 4.1.

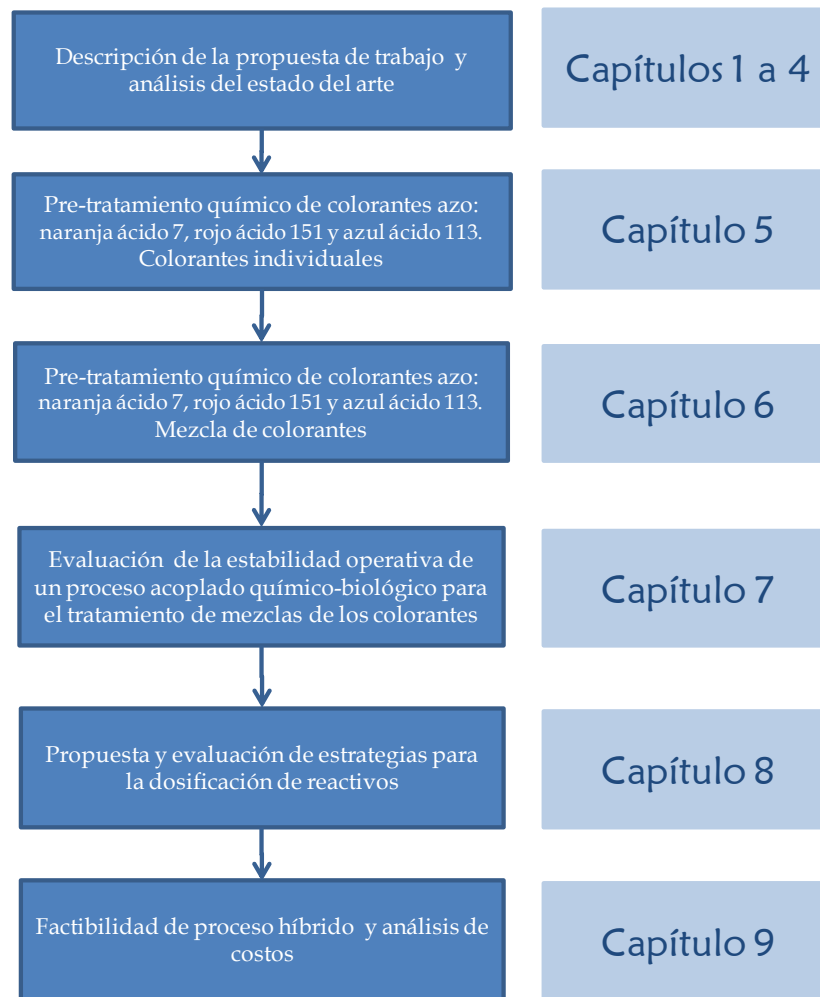
El pre-tratamiento se realizó en reactores CPC (*Compound Parabolic Concentrator*), las alternativas de tratamiento químico estudiadas en este proyecto incluyeron procesos en fase homogénea (Fenton y foto-Fenton) y en fase heterogénea ( $\text{TiO}_2$ ). Esta etapa tuvo como objetivo preliminar obtener las mejores condiciones para el tratamiento de los colorantes y sus mezclas. Asimismo, en esta etapa se realizó un análisis de robustez de los procesos mencionados y se seleccionó la mejor alternativa para el tratamiento de mezclas de colorantes de concentración variable.

En la segunda fase se evaluó la factibilidad de acoplamiento de los procesos de pre- y pos-tratamiento a partir de ensayos de biodegradabilidad. De la misma forma, se determinaron las variables de mayor influencia en la robustez del proceso híbrido propuesto. Durante esta etapa, se evaluaron también estrategias tanto para la selección de la dosis de reactivos como para su dosificación, con el fin de aumentar la biodegradabilidad de la mezcla de colorantes con el menor consumo de reactivos.

### 4.1.1 Etapa Química o de pre-Tratamiento

La selección de la mejor dosis de reactivo Fenton fue realizada aplicando técnicas quimiométricas como el diseño experimental y metodologías superficies de respuesta (capítulo 5). La optimización de la dosis de reactivos fue efectuada en los programas MatLab 6.5 (*The Mathworks®*) y Desing-Expert 8.0.2 (*Stat-Ease Inc.*). Los modelos matemáticos desarrollados para cada colorante tienen como objetivo la reducción del consumo de reactivos maximizando en todos los casos la decoloración del influente. En los procesos Fenton y foto-Fenton se usaron como variables de entrada la dosis  $\text{H}_2\text{O}_2$  y Fe, mientras que como variable de salida se utilizó el porcentaje de decoloración el cual fue fijado arbitrariamente en 97%.

Para complementar los análisis se evaluó la eficiencia de remoción del contenido aromático a dos longitudes de onda 254 y 310 nm, las cuales representan bencenos y naftalenos polisustituídos, respectivamente. En esta etapa también se estudió el efecto de los cambios de concentración para cada colorante entre 100 y 300 mg/L y se determinó el impacto de la presencia de auxiliares de tinción ( $\text{NaCl}$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) en la eficiencia de decoloración.



**Figura 4.1** Estrategia experimental aplicada

#### 4.1.2 Etapa Biológica o de pos-Tratamiento

La segunda etapa del trabajo fue orientada al tratamiento de mezclas de colorantes azo mediante procesos en fase homogénea (Fenton y foto-Fenton) y heterogénea ( $\text{TiO}_2$ , anatasa). Teniendo en cuenta que el desempeño del sistema híbrido depende de la robustez de las etapas que lo componen, se efectuaron ensayos preliminares con la mejor alternativa de pre-tratamiento para evaluar el efecto de los cambios de concentración en la eficiencia de decoloración, de remoción de aromáticos y en la biodegradabilidad del efluente (capítulo 6).

En esta etapa (capítulo 7), se determinó el efecto de los cambios de concentración del influente en la estabilidad operativa de un proceso híbrido químico-biológico a escala laboratorio. Las pruebas fueron realizadas en el reactor solar  $R_2$  (sección 4.3) y en un reactor batch aerobio tipo SBR (*Sequencing Batch Reactor*, Sección 4.5). En los ensayos se evaluó diariamente la evolución de la eficiencia en términos de la remoción de color, carbono orgánico y contenido aromático a 254 nm.

En la segunda etapa del trabajo se llevó a cabo de manera simultánea la propuesta y evaluación de estrategias para la dosificación de reactivos con el objetivo de reducir los costos y mejorar la biodegradabilidad del efluente pre-tratado (capítulo 8). En esta etapa se trataron tres aspectos de interés para el desarrollo de sistemas de tratamiento reales: 1) la cuantificación rápida y eficiente de colorantes mediante espectrofotometría UV-visible; 2) la evaluación de la eficacia de los modelos desarrollados para cada colorante para el tratamiento de mezclas de concentración variable y; 3) el planteamiento de una topología que permita la reducción el impacto de los costos fijos y de operación para el proceso híbrido (capítulo 9).

## 4.2 Descripción de los Colorantes

Los colorantes RA151 ( $C_{22}H_{15}N_4NaO_4S$ , CI: 26900) y NA7 ( $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$ , CI: 15510) son de tipo comercial y de pureza desconocida (Clariant S.A. de C.V). El colorante AA113 ( $C_{32}H_{21}N_5Na_2O_6S_2$ , CI: 26360) fue suministrado por Sigma-Aldrich (50% de pureza en peso). Las soluciones base de los colorantes (1 g/L) fueron preparadas con agua des-ionizada (*Elix 3 Water Purification System-MILLIPORE®*). Las estructuras químicas y los espectros de absorción de los tres colorantes se indican en los anexos 1 y 2 respectivamente.

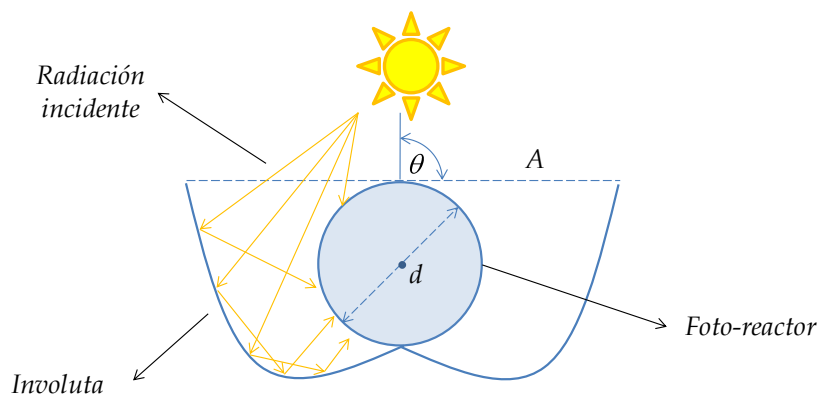
## 4.3 Descripción de los Reactores CPC

Los datos básicos de diseño y construcción de los colectores solares tipo CPC fueron obtenidos de la literatura (Blanco y Malato, 2003; Malato-Rodríguez *et al.*, 2004; 2007). Se utilizaron tres tipos de reactores solares para la selección y estudio de las mejores condiciones operativas, las características de cada uno de ellos se mencionan a continuación.

### 4.3.1 Reactor Solar CPC $R_{exp}$

Los reactores  $R_{exp}$  fueron usados para seleccionar las dosis de reactivo Fenton ( $Fe-H_2O_2$ ) necesarias para decolorar 97% los tres compuestos azo mediante un diseño de experimentos tipo CCD (*Central Composite Design*). Los reactores constan de un tubo de pyrex de 26 mL y un colector tipo CPC integrado por dos involutas que actúan como superficies reflectoras (Figura 4.2). Los reactores diseñados operaron en condiciones estancadas con una relación  $V_R/V_T$ : 1 ( $V_R/V_T$  corresponde a la relación entre el volumen de reacción y el volumen total).

Los reactores fueron soportados en una base inclinada  $20^\circ$  correspondientes a la latitud de la ciudad de Querétaro (QRO, México) para maximizar su capacidad de captación de energía (Malato-Rodríguez *et al.*, 2004). Los datos de diseño del colector solar se describen en el anexo 3.

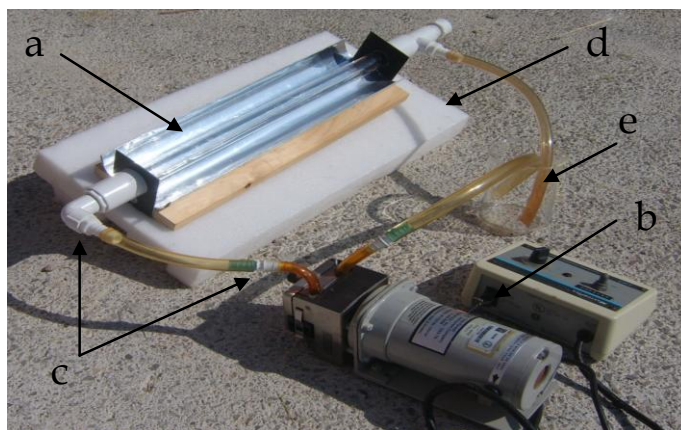


**Figura 4.2** Representación esquemática del reactor  $R_{exp}$

**Nota:**  $A$ : apertura del colector,  $d$ : diámetro,  $\theta$ : ángulo de aceptación del reactor.

#### 4.3.2 Reactor Solar CPC $R_1$

El reactor  $R_1$  consta de un panel solar tipo CPC recubierto con papel aluminio autoadhesivo (área superficial: 0.043 m<sup>2</sup>), un tubo pyrex (volumen: 0.3 L), tanque de mezclado (0.5 L), bomba de recirculación peristáltica (7553-70 Masterflex), conexiones y mangueras (Figura 4.3). El reactor tiene un volumen total de 0.6 L. Los datos adicionales de diseño se indican en el anexo 3.



**Figura 4.3** Reactor Solar CPC  $R_1$

**Nota:** a) Colector solar, b) bomba y control de velocidad, c) accesorios, d) plataforma inclinada 20°, e) tanque de mezclado

#### 4.3.3 Reactor Solar CPC $R_2$

El reactor  $R_2$  consta de tres colectores CPC recubiertos con papel aluminio autoadhesivo (área superficial: 0.25 m<sup>2</sup>) y un volumen total de 2.5 L. El reactor posee tres tubos Pyrex (volumen: 1.8 L), tanque de mezclado (1.0 L), bomba de recirculación (4 L/min.), 2 bombas peristálticas para la inyección de reactivos con control de velocidad (7553-70 Masterflex), conexiones y mangueras (Figura 4.4). Los datos adicionales de diseño se indican en el anexo 3.

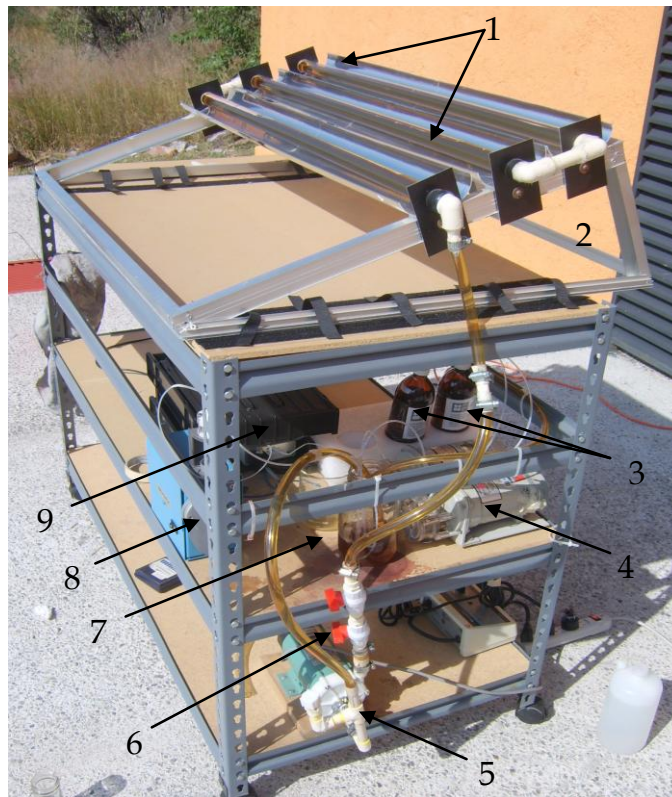


#### 4.4 Cálculo de la Energía Acumulada en el Reactor Solar

Debido a la variabilidad de la radiación incidente a lo largo del día, la cinética de fototratamiento fue analizada en función de la energía acumulada por los reactores. La energía captada ( $W/m^2$ ) fue expresada como energía acumulada por unidad de volumen del reactor ( $kJ/L$ ) como se indica en la Ec. 4.1 (Blanco y Malato, 2003).

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t \overline{UV_{g,n}} \left( \frac{A_{colec}}{V_{Total}} \right) \quad (4.1)$$

En la Ec. 4.1,  $\Delta t$  es el tiempo de muestreo (min),  $A_{colec}$ : el área colector CPC ( $m^2$ ),  $V_{Total}$  el volumen total del reactor (L) y  $UV_{g,n}$  la radiación incidente ( $W/m^2$ ). La radiación incidente fue medida cada minuto con un piranómetro (*Davis Instruments Vantage Pro2™ Weather Stations*) con un rango espectral entre 300-1100 nm. Los datos fueron suministrados cada minuto por la estación ambiental del campus UNAM-Juriquilla (Levresse *et al.*, 2010).



**Figura 4.4** Reactor Solar CPC R<sub>2</sub>.

**Nota:** 1) reactor CPC, 2) soporte inclinado 20°, 3) depósito de reactivos, 4) bombas de inyección de reactivos, 5) bomba centrífuga, 6) accesorios, 7) tanque de mezclado, 8) bomba de pistón, 9) espectrofotómetro portátil

#### 4.5 Descripción del Reactor Aerobio de pos-Tratamiento

El pos-tratamiento aerobio se realizó en un SBR (*Sequencing Batch Reactor*) fabricado en vidrio comercial (3.5 L). El volumen de operación fue fijado en 2.5 L mientras que el volumen de intercambio ( $V_1$ ) en 50% en cada ciclo (Figura 4.5). Un difusor flexible suministró el aire necesario para mantener las condiciones aerobias del sistema y garantizar la uniformidad del medio de reacción. La temperatura dentro del reactor fue mantenida constante ( $28\pm 2^\circ\text{C}$ ) mediante el uso de un termóstato (Ecopet, 75 W). El pH de la solución fue mantenido en  $7\pm 0.2$  mediante la adición de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 M) y  $\text{NaOH}$  (1 M).

El influente consistió en una mezcla pre-tratada de los tres colorantes azo (150, 300 y 600 mg/L), co-sustrato (acetato de sodio  $190\pm 10$  mg COD/L) y medio mineral según lo descrito en métodos estándar (APHA, 1999). Las etapas de operación del reactor aerobio incluyeron sedimentación (15 min), decantación (5 min), alimentación (5 min), y reacción 24 h (TRH: 48 h). El SBR fue inoculado con 2.5 g SSV/L de lodos provenientes de una planta de tratamiento de aguas residuales urbanas de la ciudad de Querétaro (QRO, México). El SBR fue alimentado inicialmente con una mezcla pre-tratada de 150 mg/L. Una vez alcanzada la operación estable, el reactor fue alimentado con soluciones pre-tratadas más concentradas (300 y 600 mg/L). El peróxido residual del efluente pre-tratado fue eliminado mediante la adición de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  y posterior aireación del medio durante 2h.

Diariamente se realizaron análisis de remoción de carbono (COD), aromáticos (254 y 310 nm) del efluente producido. Los análisis de SST (*Sólidos Suspendidos Totales*) y SSV (*Sólidos Suspendidos Volátiles*) fueron realizados semanalmente según se indica en los métodos estándar de análisis de aguas (APHA, 1999).

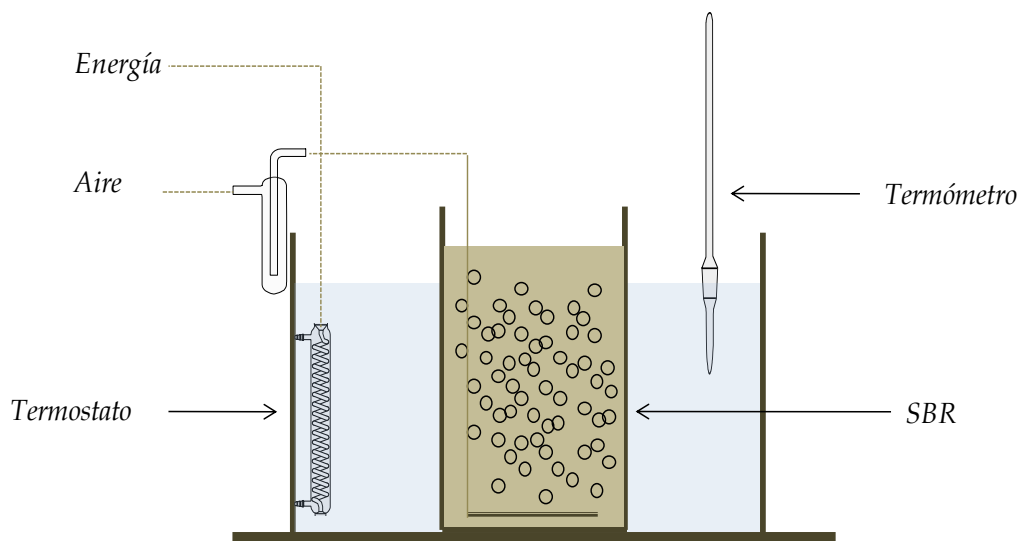


Figura 4.5 Reactor aerobio de pos-tratamiento (SBR)

## 4.6 Técnicas Analíticas

### 4.6.1 Determinación de Colorantes Mediante Espectrofotometría

La evolución de la decoloración de las muestras fue evaluada mediante técnicas espectrofotométricas a menos que se especifique lo contrario. Previo al análisis, las muestras fueron diluidas (1:5) mediante la adición de 1 mL de la muestra a un vial constituido con metanol 200 mM (metanol-agua). La dilución fue realizada para reducir la densidad óptica y detener de manera simultánea el avance de la reacción.

El porcentaje de decoloración se determinó mediante espectrofotometría en celdas de cuarzo de 10 mm de trayectoria óptica (Perkin-Elmer UV-25, USA) a partir de la Ec. 4.2. En la Ec. 4.2,  $D$  representa el porcentaje de decoloración,  $A_0$  y  $A_t$  la absorbancia a la longitud de onda de máxima absorbancia al inicio de la prueba ( $t_0$ ) y en un tiempo ( $t > t_0$ ) respectivamente. Los datos de operación de las curvas de calibración para cada colorante se muestran en el anexo 4.

$$D = \left(1 - \frac{A_t}{A_0}\right) \times 100 \quad (4.2)$$

### 4.6.2 Determinación de Mezclas de Colorantes Mediante Espectrofotometría

Las técnicas multivariable aplicadas *PLS* (*Partial Least Squares*), *MCC* (*Mínimos Cuadrados Clásicos*) y *MCC-nn* (*Mínimos Cuadrados Clásicos no-negativos*) requirieron del desarrollo de bases de datos independientes para la calibración y validación de los modelos (Anexo 5).

La calibración y validación fue realizada mediante el uso del espectro generado entre 200-800 nm de las mezclas seleccionadas. Las mezclas fueron preparadas agregando los volúmenes apropiados de soluciones base de cada colorante (500 mg/L, pH:  $2.8 \pm 0.5$ ) en recipientes aforados de 50 mL hasta alcanzar la concentración deseada (Anexo 5). En todos los análisis se extrajo una alícuota de 1 mL de cada solución preparada y se diluyó en una solución de 4 mL de metanol 200 mM para reducir la densidad óptica y garantizar el cumplimiento de la ley de Beer-Lambert. Los espectros de absorción UV-visible entre 200 y 800 nm fueron determinados a una velocidad de barrido de 240 nm/min y un ancho de banda de 4 nm empleando una celda de cuarzo con una trayectoria óptica de 10 mm.

Los términos de error y las fuentes de varianza de los modelos multivariable fueron evaluados a través del error de calibración RMSEC (*Root Mean Square Error of Calibration*) y el error de validación RMSEV (*Root Mean Square Error for Validation*) como se indica en la Ec. 4.3.

$$RMSEV = RMSEP = \sqrt{\left(\frac{1}{p}\right) \sum_{i=1}^p (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (4.3)$$

En la Ec. 4.3,  $p$  representa el número de muestras,  $y_i$  es la concentración preparada de la muestra  $i$  y  $\hat{y}_i$  es la concentración calculada para la muestra  $i$  usando *PLS*, *MCC* o *MCC- $nn$*  (Brereton, 2003; Gemperline, 2006; Martínez *et al.*, 2007).

La selección de la mejor alternativa para la cuantificación de los tres colorantes fue realizada a partir de la estimación de los términos de error de los modelos (*RMSEC* y *RMSEP*). Los términos de error se calcularon mediante la Ec. 4.3 usando una estrategia de validación cruzada (*LOOCV*, *Leave-one-out cross-validation*). En esta técnica las  $n-1$  muestras de la base de datos de calibración son usadas para la determinación de la concentración de la muestra que ha sido eliminada. La secuencia de cálculos se repite hasta que la concentración de todas las muestras haya sido predicha mediante el modelo multivariable (Gemperline, 2006).

Se debe mencionar que *RMSEP* describe el grado de concordancia entre el modelo de calibración y los datos de concentración considerados como referencia. En el caso de *RMSEV* el error calculado refleja de manera rigurosa la posible variabilidad del modelo de calibración (Gemperline, 2006). La selección del número de factores óptimos del *PLS* se llevó a cabo igualmente mediante la estrategia de validación cruzada (*LOOCV*) a partir de la base de datos de calibración (Gemperline, 2006; Afkhami *et al.*, 2007; Sahin *et al.*, 2007). El número óptimo de factores o variables latentes del modelo fue determinado en MatLab (*The Mathworks*®) a partir del cálculo del error cuadrático (*PRESS*, *Predication Error Sum of Squares*) usando 20 variables latentes. En el anexo 9 se muestra el programa usado y se describen las principales etapas de cálculo.

#### **4.6.3 Determinación de Mezclas de Colorantes Mediante Cromatografía Líquida**

La cuantificación de los colorantes en mezclas se llevó a cabo igualmente mediante cromatografía líquida (HP1010 con un detector HP UV 79853) en una columna Grace Prevail Organic (5 $\mu$ m, 250 $\times$ 4.6 mm) a temperatura constante (40°C) utilizando como fase móvil un gradiente de una solución de metanol-agua (ver Anexo 6). En todos los casos se inyectaron 20  $\mu$ L de las muestras previamente filtradas (nitrato de celulosa, 0.45  $\mu$ m MILLIPORE®), realizando un lavado de la columna entre cada muestra procesada. La comparación de los resultados obtenidos por medio de las técnicas espectrofotométricas y cromatográficas (HPLC) fue realizado mediante análisis de ANOVA.

#### **4.6.4 Determinación de sub-productos de Degradación Mediante HPLC**

La técnica que se describe a continuación fue usada para la determinación cualitativa de los ácidos carboxílicos producidos tras la ruptura del anillo aromático.

El equipo de cromatografía empleado HP 1050 consta de un detector HP UV 79853 (arreglo de diodos) equipado con una columna 5 $\mu$ m, 250 $\times$ 4.6 mm. Como eluyente se usó fosfato de potasio 25 mM a pH 2.5 (1 mL/min). El sistema operó a temperatura constante (40 °C) y en todos los casos se inyectaron 20  $\mu$ L de la muestra filtrada (nitrato de celulosa, 0.45  $\mu$ m MILLIPORE®) la cual fue posteriormente analizada por duplicado.

Los productos de degradación estudiados fueron los ácidos fórmico, acético, oxálico, succínico, maléico, malónico. Las muestras (1 ó 2 mL) fueron extraídas en tiempos variables (entre 0 y 60 min) y mezcladas en un vial de dilución (4 mL) constituido por una solución acuosa de metanol (200 mM).

#### **4.6.5 Determinación de sub-productos de Degradación Mediante CG/EM**

Las condiciones operativas del sistema CG/EM (*Cromatografía de Gases Acoplada a Espectrometría de Masas*) fueron obtenidas del método EPA 8270. Se utilizó helio como gas portador (1 mL/min, medido a 150 °C). El sistema operó en modo *splitless* con una temperatura del inyector de 250 °C. El gradiente de temperatura usado en el horno fue 40°C (5 min), 40-290°C (rampa 12°C/min, 290°C (6 min), 290-325°C (rampa 20°C/min) y finalmente 325°C (5min). Las temperaturas seleccionadas para la fuente, el cuadrupolo y el detector auxiliar fueron 250, 150 y 230 °C, respectivamente.

La extracción de las muestras para los análisis CG/EM se llevó a cabo mediante dispersión líquido-líquido a través de la metodología modificada que se describe a continuación (Wei *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2008). En el primer paso del proceso de extracción se mezclaron vigorosamente metanol (0.5 mL) y diclorometano (0.5 mL) hasta la formación de una solución turbia. Seguidamente las fases formadas fueron separadas mediante centrifugación (2 min a 4,000 rpm). El sobrenadante fue descartado y la fase densa fue extraída y filtrada (nitrato de celulosa, 0.45  $\mu$ m, MILLIPORE®) e inyectada al sistema CG/EM.

#### **4.7 Determinación de Peróxido de Hidrógeno**

La determinación del peróxido fue realizada mediante espectrofotometría según la técnica propuesta por Nogueira *et al.*, (2005). En dicha técnica, el metavanadato de amonio (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) reacciona con el peróxido en medio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) para formar el catión peroxo-vanadio de fuerte absorbancia a 454 nm.

En todos los casos, una alícuota de 1 mL de la muestra con peróxido fue inyectada a un vial de 4 mL compuesto por una solución ácida (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 9M) de metavanadato (6M). La lectura se realizó en el espectrofotómetro Perkin-Elmer (USA) descrito en la sección 4.6.1.

#### 4.8 Determinación de Carbono Orgánico Disuelto, COD

Los análisis de carbono orgánico requirieron de una alícuota de 1 mL, la cual fue inyectada a un vial de dilución con una solución de NaOH (1 M) y Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6 g/L) para garantizar la extinción de la reacción Fenton. Los análisis de carbono orgánico se realizaron en un analizador Shimadzu 5050 con automuestreador por duplicado. Las curvas de calibración preparadas comprenden dos rangos de trabajo: 0-28 mg (r<sup>2</sup>: 0.999) y 0-56 mg C/L (r<sup>2</sup>: 0.999).

#### 4.9 Determinación de la Demanda Química de Oxígeno, DQO

Los análisis requirieron de la extracción de una alícuota de 1-2 mL del medio de reacción la cual fue diluida posteriormente en una solución de NaOH-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Posteriormente, 2 mL de la muestra fueron inyectados al vial de reacción Hach. La lectura del valor de la DQO (mg C/L) se realizó en un espectrofotómetro portátil Hach DR/2010 (*Portable dataloggin Spectrophotometer*) según lo indicado en métodos estándar (APHA 5250, 1999).

#### 4.10 Determinación del Contenido Aromático

La evolución de la degradación del contenido aromático se realizó mediante la lectura de la absorbancia de la muestra a 254 y 310 nm en muestras no filtradas. Asimismo, se utilizó el índice SUVA (*Specific Ultraviolet Absorption, cm<sup>-1</sup> mg C<sup>-1</sup> L*) el cual expresa el contenido aromático de la muestra como la relación entre la absorbancia a 254 nm y el contenido de carbono COD (mg C/L). El índice SUVA a 254 nm fue estimado en todos los casos sobre muestras filtradas (nitrato de celulosa, 0.45 µm, MILLIPORE®). El porcentaje de remoción del índice SUVA se determinó a partir de la Ec. 4.4. En dicha ecuación  $SUVA^{rem}$  representa el porcentaje de remoción de aromaticidad a 254 nm.  $SUVA^i$  y  $SUVA^f$  representan respectivamente el índice SUVA inicial y final de la muestra filtrada.

$$SUVA^{rem} = 100 \times \frac{SUVA^i - SUVA^f}{SUVA^i} \quad (4.4)$$

#### 4.11 Análisis de Biodegradabilidad de los Efluentes pre-Tratados

##### 4.11.1 Ensayos de Biodegradabilidad Inmediata

Los ensayos respirométricos (inhibición inmediata) fueron realizados según lo indicado en el test OECD 209 (1984) con lodos no aclimatados provenientes de una planta de aguas residuales urbanas de la ciudad de Querétaro (QRO, México). El reactor utilizado en las pruebas está fabricado en acrílico (60 mL) y cuenta con un medidor de oxígeno disuelto (YSI-5331) conectado a un monitor (YSI-5300, *Biological Oxygen Monitor, YSI Inc.*).

Los ensayos se realizaron en ausencia de compuestos orgánicos (respiración endógena) y en presencia de un sustrato fácilmente biodegradable como el acetato de sodio (respiración exógena). Asimismo, se utilizó 4-CF (4-clorofenol, 50 mg/L) como sustancia de referencia para evaluar la actividad de los lodos. En cada prueba se inyectó la solución pre-tratada (o 4-CF) a una solución constituida por acetato de sodio (500 mg/L) y medio mineral (APHA, 1999) para determinar el porcentaje de inhibición ( $I$ , %) por efecto de la sustancia tóxica. La inhibición de la tasa de consumo de oxígeno ( $I$ , %) se calculó a partir de la Ec. (4.5). En la Ec. 4.5,  $E_1$  representa la tasa de consumo exógena (acetato+medio mineral) y  $E_2$  representa el consumo exógeno en presencia de la sustancia tóxica (acetato+efluente o acetato+4-CF).

$$I, (\%) = \left( \frac{E_1 - E_2}{E_1} \right) \times 100 \quad (4.5)$$

#### 4.11.2 Ensayos de Biodegradabilidad Inherente

Los ensayos tenían como objetivo determinar la degradación potencial de sustancias orgánicas solubles en agua no volátiles mediante microorganismos no aclimatados. En todos los casos el ensayo tuvo una duración de 28 días y la biodegradación de la muestra fue estimada a través de la evaluación del COD. El ensayo se realizó por duplicado y constaba de tres tipos de muestras: 1) Blanco (ausencia de orgánicos); 2) control (sustancia de biodegradabilidad conocida) y; 3) las muestras con la sustancia problema. Los reactores de control usaron como sustancia de referencia 4-clorofenol (4-CF, 150 mg/L) un compuesto de naturaleza tóxica pero biodegradable mediante un consorcio microbiano aerobio (Buitrón *et al.*, 2003; Kargi y Konya, 2007).

El test se llevó a cabo en condiciones semejantes a las observadas en una planta de tratamiento de aguas residuales urbanas (PTAR). Las pruebas fueron realizadas en recipientes aireados de 750 mL en ausencia de radiación solar directa con biomasa proveniente de un proceso de lodos activados (0.75 g SSV/L, T: 28 °C). El medio mineral utilizado para la dilución de las muestras corresponde al descrito en APHA, (1999). Durante los análisis se extrajeron 10 mL de muestra para los ensayos. Las muestras usadas fueron centrifugadas (3,000 rpm, 5 min) y filtradas (Whatman GFA 1820-025, fibra de vidrio). El porcentaje de biodegradación,  $B_t$  fue calculado como una función de la remoción del COD como se indica en la Ec. 4.6.

$$B_t = \left[ 1 - \frac{C_t - C_B}{C_A - C_{BA}} \right] \times 100 \quad (4.6)$$

En la Ec. 4.6,  $B_t$  representa el porcentaje de biodegradación de la muestra después de  $t$  días,  $C_A$  indica el contenido de carbono después de 3h±30min de incubación,  $C_t$  corresponde al contenido de carbono de las muestras en el tiempo  $t$ .  $C_B$  y  $C_{BA}$  representan el contenido de carbono orgánico del blanco después de  $t$  y 3h±30min de incubación respectivamente.

En este tipo de ensayos, las sustancias son consideradas potencialmente biodegradables en una PTAR si alcanzan porcentajes de biodegradación  $B_t$  iguales o mayores al 70%. El ensayo se considera válido si la sustancia de referencia alcanza porcentajes de biodegradación del orden del 70%.

#### **4.11.3 Ensayo de Toxicidad Microtox®**

El ensayo Microtox® es un análisis en fase líquida que examina la toxicidad aguda de muestras mediante el seguimiento de la bioluminiscencia de la bacteria marina *Vibrio fischeri*. La reacción de bioluminiscencia está ligada al sistema de transporte de electrones e indica el estado metabólico de la célula, de modo que una disminución de la bioluminiscencia supone la disminución de la respiración celular.

La toxicidad determinada en el ensayo como  $EC_{50}$ , expresa la concentración de agente que produce la reducción del 50% de la luminiscencia inicial (Blaise y Férard, 2005; Lapertot *et al.*, 2006; 2008). Por otra parte, la toxicidad en este ensayo fue expresada también como UT (Unidades de Toxicidad,  $UT: 100/EC_{50}$ ). En este caso, un aumento en las unidades UT supone la formación de metabolitos de mayor toxicidad que el compuesto inicial.

Las pruebas de toxicidad fueron realizadas en tiempos de exposición de 5 y 15 min en un analizador SDI modelo 500 integrado con unidad de incubación, un luminómetro y software de análisis (Microtox®Azure Environmental, MicrotoxOmni software CA, USA) según lo indicado en el test de toxicidad básico (Blaise y Férard, 2005). El test básico utiliza 5 viales, 4 de los cuales contienen las muestras bajo estudio y un vial adicional para la sustancia de referencia (fenol, 100 mg/L). El proceso de análisis se inició con la activación de las bacterias por medio de la solución de reconstitución (Microtox®Azure Environmental, Recon solution). La reconstitución se realizó en el vial de reactivos el cual es ubicado seguidamente en el receptáculo de reactivos (Reagent well) a temperatura constante (5°C).

En todos los casos, los viales con muestra y solución de referencia fueron diluidos (1:2) con una solución salina (NaCl, 2% peso) para ajustar la presión osmótica. Los viales permanecieron a temperatura constante (15°C) en los receptáculos de incubación (Reaction Wells) previo a la lectura de la luminiscencia. Posteriormente, las bacterias fueron inyectadas en cada vial y la reducción de la luminiscencia fue medida con referencia a un blanco a los 5 y a los 15 min. Los análisis fueron realizados simultáneamente dentro de las 3h siguientes a la reactivación para minimizar el impacto de la reducción natural de la luminiscencia. En condiciones de operación normales, la solución de referencia deberá presentar un  $EC_{50}$  entre 13-26 mg/L a los 5 min.



Las muestras usadas para los análisis de toxicidad fueron preparadas con 48h de anticipación y almacenadas a 4 °C. Se debe señalar que durante los ensayos de toxicidad se usaron como sustancias de referencia fenol (100 mg/L) y ácido sulfanílico (100 mg/L).

## 4.12 Metodología Aplicada en el Diseño de Experimentos

### 4.12.1 Metodología de los Experimentos en Fase Homogénea: Fenton

Las pruebas Fenton en ausencia de radiación solar fueron realizadas en un matraz aforado 250 mL forrado con papel aluminio autoadhesivo. El proceso Fenton fue usado inicialmente para evaluar el efecto de la dosis de reactivo seleccionada en la eficiencia de decoloración, debido a la facilidad de garantizar la uniformidad de las condiciones operativas. Las pruebas tuvieron una duración fija de 3h, durante las cuales las muestras fueron sometidas a agitación constante.

La dosis de oxidante ( $H_2O_2$ ) requerida en el proceso Fenton fue calculada a partir de la relación sugerida por Gernjak, (2006). La Ec. (4.7) permite determinar la concentración teórica de peróxido requerida para la mineralización de un compuesto orgánico. En el caso de  $Fe^{3+}$ , los datos de concentración fueron obtenidos a partir de los valores sugeridos en la literatura (Sarria, 2003; Pignatello *et al.*, 2006).

$$H_2O_2 \left( \frac{mg}{L} \right) = (DQO, mg O_2/L) \left( \frac{34 mg H_2O_2}{16 mg O_2} \right) = 2.12 \times DQO \quad (4.7)$$

### 4.12.2 Metodología de los Experimentos en Fase Homogénea: foto-Fenton

La metodología que se indica a continuación fue aplicada para estudiar el efecto de las variables  $Fe^{3+}$ - $H_2O_2$  (capítulo 5) y  $Fe^{2+}$ - $H_2O_2$  (capítulo 8) durante la degradación de 100 mg/L de cada colorante en presencia de radiación solar directa.

Los factores o variables de entrada ( $Fe$ - $H_2O_2$ ) fueron estudiados en dos niveles, alto (+1) y bajo (-1) como se indica en la Figura 4.6 (Myers y Montgomery, 2002). El diseño de experimentos CCD (*Central Composite Design*) seleccionado (Figura 4.6) consta de tres tipos de puntos experimentales: aristas (4), axiales (4) y centrales (5). Los puntos axiales representan ejecuciones externas al diseño las cuales son usadas para hacerlo extrapolable. Los puntos centrales son requeridos para los análisis de error (Myers y Montgomery, 2002). En todos los casos, la distancia entre los puntos axiales y centrales fue fijada de manera arbitraria en 1.414 (Myers y Montgomery, 2002; Sakkas *et al.*, 2010). La búsqueda de la relación óptima de reactivos requerida para la decoloración de los tres compuestos azo se realizó aplicando el concepto de máximo descenso de la pendiente de la siguiente manera. Los 13 experimentos correspondientes al CCD (Figura 4.6) se usaron como una región de exploración inicial como se muestra en la Figura 4.7 (Myers y Montgomery, 2002; Prato-García y Buitrón, 2009).

Posteriormente, se evaluó si bajo las dosis de reactivos estudiadas es posible cumplir con el porcentaje de decoloración fijado (97%). El movimiento desde la región experimental inicial hasta la región experimental final tiene como objetivo reducir el consumo de reactivos.

El hecho anterior es ilustrado en la Figura 4.7, donde el movimiento sucesivo desde el punto A (inicial) hasta B (final) a través de cada  $X_i$  permite la reducción del consumo de  $H_2O_2$  y  $Fe^{3+}$ . En la Figura 4.7 cada  $X_i$  representa un sub-conjunto de experimentos, asimismo se puede observar que a pesar del movimiento de una región a otra los porcentajes de decoloración son cercanos al 97%. Lo cual concuerda con los valores observados en las líneas de contorno en la Figura 4.7.

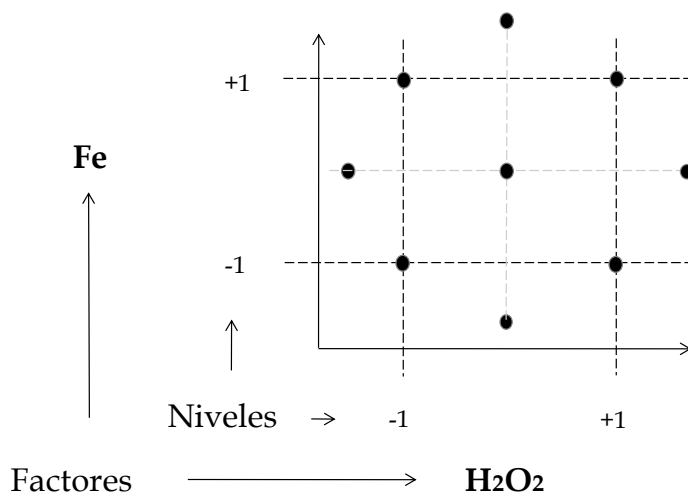


Figura 4.6 Diseño factorial de experimentos tipo CCD

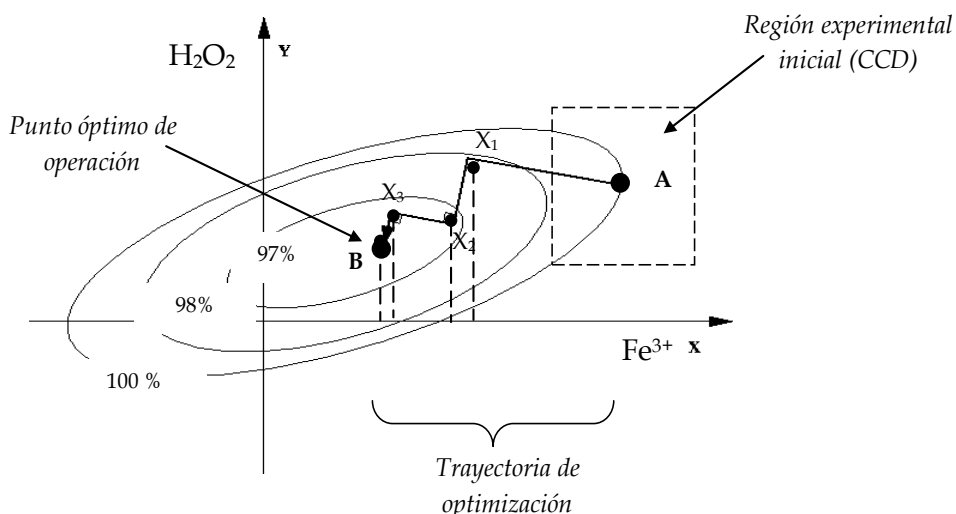


Figura 4.7 Representación del proceso de selección de las mejores condiciones operativas

El movimiento a través de la trayectoria de optimización es proporcional a la magnitud de los coeficientes  $\beta_i$ , los cuales fueron estimados a través de una regresión lineal múltiple. El diseño experimental, el análisis de superficie de respuesta y el ajuste de los modelos fue realizado en MatLab (*The MathWorks*®) y en el programa de diseño de experimentos Design Expert 8.0.2 (*Stat-Ease, Inc.*). Para minimizar el efecto de la variabilidad de la radiación solar, las ejecuciones del CCD fueron realizadas de manera simultánea en 13 reactores solares CPC ( $R_{exp}$ , sección 4.3.1). El tratamiento fue iniciado por la adición secuencial de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Las muestras para los análisis UV-visible y COD fueron pre-tratadas según se indicado en las secciones 4.6.1 y 4.8 respectivamente.

El diseño de experimentos CCD desarrollado permitió determinar mediante modelos matemáticos lineales (Ec. 4.8) y cuadráticos (Ec. 4.9) la eficiencia de decoloración del proceso Fenton. En las Ecs. 4.8 y 4.9,  $S$  representa la decoloración predicha por el modelo en porcentaje,  $\beta$  representa los términos constantes del modelo,  $\xi$  representa los términos de error y  $X_i$  ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y  $X_j$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ) las variables de estudio seleccionadas.

$$S = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \xi \quad (4.8)$$

$$S = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ii} X_i^2 + \sum \beta_{ij} X_i X_j + \xi \quad (4.9)$$

#### 4.12.3 Metodología de los Experimentos en Fase Heterogénea: $\text{TiO}_2$ -Anatasa

Los experimentos en fase heterogénea utilizaron  $\text{TiO}_2$ -anatasa como catalizador y fueron dirigidos al tratamiento de una mezcla de 150 mg/L de los tres colorantes azo (50 mg/L de cada uno). Antes de iniciar el tratamiento, se evaluó el efecto de la adsorción de una mezcla de los tres colorantes de 150 mg/L (50 mg/L cada uno) sobre el catalizador. Las pruebas fueron realizadas en ausencia de radiación solar durante 24 h en recipientes erlenmeyer de 250 mL sometidos a agitación continua (Shake2000, Open-Air Platform shaker, 170 rpm). Durante los ensayos se usaron tres concentraciones de  $\text{TiO}_2$  (0.1, 0.5, 1.0 y 1.5 g/L) a pH 5.

Las mejores condiciones operativas se calcularon a partir de un diseño experimental tipo CCD en el reactor  $R_1$  para favorecer la homogeneidad del sistema  $\text{TiO}_2$ -colorante. Los factores estudiados fueron el pH (3, 5 y 7) y la concentración de  $\text{TiO}_2$  (0.25, 0.5 y 1 g/L) usando como variable de respuesta el porcentaje de decoloración a la longitud de onda de máxima absorbancia de la mezcla (506 nm). La mejor relación pH- $\text{TiO}_2$  fue obtenida finalmente mediante el desarrollo de superficies de respuesta (Myers y Montgomery, 2002). Las etapas empleadas para la selección de la dosis de reactivos son análogas a las descritas en la sección 4.12.2 para el proceso foto-Fenton. El diseño experimental, el análisis de superficie de respuesta y el ajuste de los modelos fue realizado en MatLab 6.5 y en Design Expert 8.0.2 (*Stat-Ease, Inc.*).

# 5

## *Degradación de Rojo Ácido 151, Naranja Ácido 7 y Azul Ácido 113 Mediante Procesos de Oxidación Avanzada: Selección de la Dosis de Reactivos y Análisis de Robustez*

### **Resumen**

*Mediante el uso de procesos de oxidación avanzada asistidos con radiación solar en reactores CPC (Compound Parabolic Concentrator) se logró decolorar 97% los compuestos rojo ácido 151 (RA151), naranja ácido 7 (NA7) y azul ácido 113 (AA113). La dosis de reactivo Fenton requerida fue determinada a partir de un diseño experimental compuesto y mediante análisis de superficie de respuesta. El esquema anterior permitió la reducción del consumo de reactivos 40% en promedio, garantizando en todos los casos los mismos porcentajes de decoloración. Posteriormente, con el objetivo de determinar la robustez del proceso fueron estudiados los efectos de los cambios de concentración, el efecto del pH y finalmente la presencia de agentes de tinción en la eficiencia de decoloración. Los resultados obtenidos indican que resulta factible la decoloración eficiente de los tres colorantes mediante procesos foto-asistidos y que el efecto de los cambios en los parámetros de proceso es para propósitos prácticos despreciable.*

**Palabras clave:** Azo, Fenton, ferrioxalato, foto-asistido, inhibidores

### **Adaptado de:**

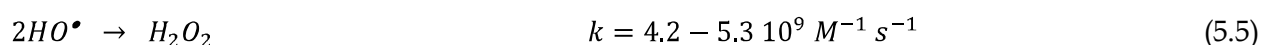
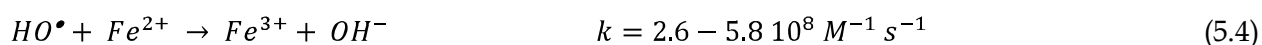
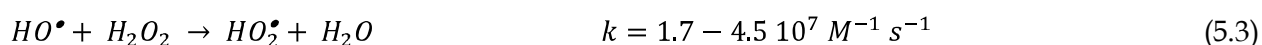
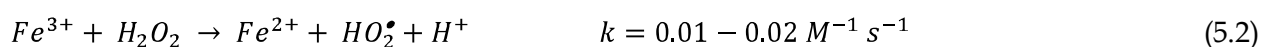
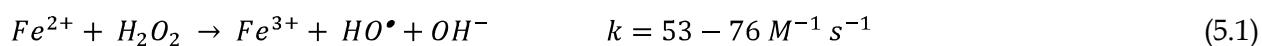
Prato-Garcia, D., Buitrón, G., (2009) Solar photoassisted advanced oxidation process of azo dyes. *Wat. Sci. and Technol.*, **59**, 965-972.

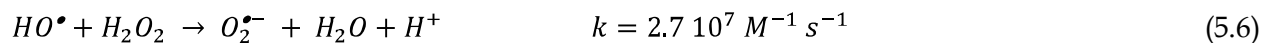
## 5.1 Introducción

El desarrollo y transferencia de tecnologías que permitan la degradación eficiente de efluentes textiles ha resultado una labor bastante compleja (Hai *et al.*, 2007), debido a la gran variabilidad observada en la concentración, composición y biodegradabilidad de sus aguas residuales (O'Neill *et al.*, 1999; Van der Zee y Villaverde, 2005; Sponza, 2006; dos Santos *et al.*, 2007). Adicionalmente, es ampliamente aceptado que la presencia de auxiliares químicos (sales, surfactantes, oxidantes, metales pesados y aceleradores de tinción) y la tecnología instalada contribuyen al aumento de la complejidad y al volumen de las descargas producidas (Steinle *et al.*, 1992; Ekici *et al.*, 2001; IPPC, 2003; Rai *et al.*, 2005; dos Santos *et al.*, 2007; Isik y Sponza, 2007).

Aunque resulta complejo plantear una alternativa capaz de tratar de manera eficiente todos los contaminantes presentes en los efluentes textiles reales (Minotti *et al.*, 2005; Hai *et al.*, 2007), los procesos de oxidación avanzada han demostrado recientemente que son una tecnología eficiente para el manejo de efluentes recalcitrantes (Pignatello *et al.*, 2006; Hai *et al.*, 2007; Malato-Rodríguez *et al.*, 2009). Dentro de este grupo de tecnologías de tratamiento resulta importante destacar los procesos Fenton y foto-Fenton. Dichos procesos han sido aplicados exitosamente para la degradación de colorantes, plaguicidas, lixiviados, nitro-aromáticos, fenoles, fármacos, y disruptores endocrinos entre otros (Esplugas *et al.*, 2002; Gernjak, 2003; Kwan y Chu, 2003; Koprivanac *et al.*, 2006; Pignatello *et al.*, 2006; Hai *et al.*, 2007; Malato *et al.*, 2007ab).

Los radicales  $HO^\bullet$  ( $E^0$ : 2.8 V vs ENH, *Electrodo Normal de Hidrógeno*) son considerados como la especie oxidante más poderosa generada en procesos de oxidación avanzada (Legrini *et al.*, 1993; Pignatello *et al.*, 2006) y pueden ser producidos mediante reactivo Fenton ( $Fe-H_2O_2$ ) como se indica en la Ec. 5.1. La reacción anterior requiere de la regeneración eficiente del catalizador (Ec. 5.2) para continuar con el ciclo de producción de radicales (Neyens y Baeyens, 2003). Como se puede deducir a partir de los valores de las constantes de velocidad, la Ec 5.2 representa la etapa limitante de los procesos Fenton. Las Ecs. 5.3 a 5.6 son consideradas indeseables, ya que el reactivo Fenton es utilizado para la generación de especies con un menor poder oxidante ( $O_2^{\bullet-}$ ,  $E^0$ : 0.137 V;  $HO_2^\bullet$ ,  $E^0$ : 1.25 V vs ENH) o en reacciones improductivas de recombinación de radicales (Michaud *et al.*, 2003; Kwan y Chu, 2007; Kusic *et al.*, 2009).





La exposición de soluciones con reactivo Fenton a fuentes de radiación del tipo ultravioleta y visible conduce a un mejoramiento en la eficiencia de remoción del contenido orgánico (Gogate y Pandit, 2004b). Lo anterior se debe a que los complejos de  $Fe^{3+}$  sufren reacciones LMCT (*Ligand-to-metal charge transfer*) para dar  $Fe^{2+}$  y un ligando oxidado como se indica en la Ec. 5.7 (Safazadeh *et al.*, 1997; Pignatello *et al.*, 2006; Kwan y Chu, 2007).



Los procesos Fenton y foto Fenton deben operar a pH ácido (de 2.8 a 3.2) para lograr la degradación eficiente de los contaminantes. La operación en un rango de pH mayor causa la precipitación del hierro como hidróxidos (Gogate y Pandit, 2004ab). Este hecho limitaría la presencia de la especie  $FeOH^{2+}$ , considerada la forma más fotoactiva de los iones  $Fe^{3+}$  (Sarria, 2003; Pignatello *et al.*, 2006).

A pesar de la eficiencia de los procesos Fenton, los cambios marcados de pH son considerados una limitante (Prousek *et al.*, 2007). Los complejos tipo ferrioxalato, un complejo polidentado de  $Fe^{3+}$  con un ácido carboxílico, permiten operar la reacción Fenton en condiciones próximas a la neutralidad (Prato-Garcia *et al.*, 2009; Safazadeh *et al.*, 1997). Dichos complejos presentan una fuerte absorción a longitudes de onda superiores a los 300nm, lo cual favorece un mayor aprovechamiento del espectro de radiación (Pignatello *et al.*, 2006; Kwan y Chu, 2007; Malato-Rodríguez *et al.*, 2009).

El tratamiento de colorantes mediante procesos de oxidación ha mostrado una gran eficiencia en comparación a lo observado en sistemas de tratamiento tradicionales (Anjaneyulu *et al.*, 2005; Rai *et al.*, 2005; Hai *et al.*, 2007). Sin embargo, los altos costos de operación hacen que su aplicación como alternativa de tratamiento sea bastante limitada a escala industrial en la actualidad (Sarria, 2003; Pignatello *et al.*, 2006; Hai *et al.*, 2007). En respuesta a esta limitante, las técnicas quimiométricas como el diseño de experimentos y las superficies de respuesta han permitido reducir los costos de tratamiento sin afectar de manera apreciable las eficiencias del proceso (Myers y Montgomery, 2002; Sleiman *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2009; Sakkas *et al.*, 2010).

Aunque la eficiencia del proceso de oxidación no se ve afectada por la toxicidad del contaminante, las variaciones en la concentración y la presencia de agentes externos afectan la eficiencia del proceso de tratamiento (Dezotti *et al.*, 2004; Ntampeglitis *et al.*, 2006; Dong *et al.*, 2007; Urtiaga *et al.*, 2008). El efecto negativo está relacionado en el caso de los cambios de concentración con la reducción del número de fotones disponibles, los cuales resultan necesarios para la degradación del contaminante y para la regeneración del catalizador (Torrades *et al.*, 2008).

Por otra parte, la presencia de agentes externos (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, iones fosfato y carbonato) conduce a la formación de especies de menor poder oxidante (SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>: 2.43 V; Cl<sub>2</sub><sup>•-</sup>: 2.09 V; Cl<sup>•</sup>: 2.41 V, vs ENH) y/o a la precipitación del hierro respectivamente (Kiwi *et al.*, 2000; De Laat *et al.*, 2004; Le Truong *et al.*, 2004).

El objetivo del presente trabajo consiste en la aplicación de un proceso de oxidación avanzada foto-asistido Fe<sup>3+</sup>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para el tratamiento de los colorantes rojo ácido 151 (RA151), naranja ácido 7 (NA7) azul ácido 113 (AA113), mediante el uso de un diseño de experimentos y la aplicación de superficies de respuesta, se espera determinar una condición operativa tal que sea posible una máxima reducción del color con el empleo de dosis mínimas de reactivos. La etapa preliminar del trabajo usará un diseño de experimentos tipo CCD (*Central Composite Design*) para estudiar el efecto de la dosis de reactivos en la eficiencia de decoloración de 100 mg/L de RA151, NA7 y AA113. Posteriormente, se determinará la trayectoria que maximiza o minimiza la respuesta, menor consumo de reactivos y mayor decoloración, mediante el uso de superficies de respuesta.

La robustez de las condiciones determinadas será valorada inicialmente frente a los cambios de concentración de cada colorante. Posteriormente, se evaluará el efecto de la presencia de concentraciones variables de sales (NaCl y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) en la eficiencia de decoloración del proceso. Asimismo, se determinará el potencial de operar el proceso de oxidación en condiciones próximas a la neutralidad mediante el uso de complejos de ferrioxalato, para reducir el impacto de los cambios drásticos en las condiciones del influente. Finalmente, a partir de los estudios desarrollados, se deducirá un modelo matemático para la determinación de los perfiles de decoloración de los tres compuestos azo.

## 5.2 Materiales y Métodos

### 5.2.1 Materiales

AA113 (C.I. 26360,  $\lambda_{\text{máx}}$ : 567 nm, 50% peso, Sigma-Aldrich). Los colorantes NA7 (C.I. 15510,  $\lambda_{\text{máx}}$ : 484 nm) y RA151 (C.I. 26900,  $\lambda_{\text{máx}}$ : 514 nm) son de tipo comercial y de pureza desconocida (Clariant S.A. de C. V.). FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Sigma Aldrich, ACS, 97%). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50% peso, Reproquifin S.A de C.V.). Metavanadato de amonio (Sigma Aldrich, ACS, 99 %). H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Sigma Aldrich, ACS, 96% peso). NaOH (Sigma Aldrich, ACS, 96% peso). Los solventes metanol (J. T. Baker) y dicloroetano (J. T. Baker) fueron grado HPLC. Todas las soluciones fueron preparadas con agua des-ionizada (*Elix 3, Water Purification System MILLIPORE*®).

## 5.2.2 Métodos Analíticos

En este trabajo fueron aplicados tres tipos de análisis para valorar la evolución del proceso de tratamiento de colorantes mediante procesos de oxidación avanzada. Espectrofotometría UV visible (*UV-vis*, sección 4.6.2), HPLC (sección 4.6.4) y CG/EM (*Cromatografía de Gases Acoplada a Espectrometría de Masas*, sección 4.6.5). Las técnicas analíticas empleadas para la determinación de peróxido (sección 4.7), COD (*Carbono Orgánico Disuelto*, sección 4.8), DQO (*Demanda Química de Oxígeno*, sección 4.9) fueron realizadas de acuerdo con la metodología indicada en la sección respectiva. En todos los casos los ensayos se realizaron al menos por duplicado.

Para detener el avance de la reacción Fenton se inyectaron de 1 a 2 mL de la muestra foto-tratada a un vial de constituido por una solución de metanol-agua (200mM). Esta metodología fue usada para las muestras requeridas en los análisis espectrofotométricos (UV-visible) y cromatográficos (HPLC, y CG/EM). El porcentaje de decoloración para el RA151, NA7 y AA113 se determinó mediante espectrofotometría en celdas de cuarzo de 10 mm de trayectoria óptica (Perkin-Elmer UV-25, USA) a partir de la metodología indicada en la sección 4.6.1. La determinación del peróxido fue realizada mediante espectrofotometría según se indicó en la sección 4.7 (Nogueira *et al.*, 2005).

Los análisis de COD se realizaron en un analizador Shimadzu 5050 con automuestreador (Sección 4.8). Los análisis de DQO fueron realizados según lo indicado en métodos estándar (APHA 5250, 1999). La determinación de subproductos de degradación (ácidos carboxílicos) fue realizada mediante cromatografía líquida (HPLC, sección 4.6.4). Las muestras usadas en los análisis de CG/EM fueron tomadas cada 10 min durante los 60 min de duración del tratamiento. La descripción del proceso de preparación de la muestra y las condiciones de operación del sistema se indican en la sección 4.6.5

Los ensayos de biodegradabilidad inmediata fueron realizados según lo indicado en la sección 4.11.1 (test OECD 209,1984) con lodos no aclimatados provenientes de una planta de aguas residuales urbanas de la ciudad de Querétaro (QRO, México). Los ensayos se realizaron en ausencia de compuestos orgánicos (respiración endógena) y en presencia de un sustrato fácilmente biodegradable como el acetato de sodio (respiración exógena). Asimismo, se utilizó 4-CF (4-clorofenol, 50 y 100 mg/L) como sustancia de referencia para evaluar la actividad de los lodos. La inhibición de la tasa de consumo de oxígeno ( $I, \%$ ) se calculó a partir de la Ec. (5.8). En dicha ecuación,  $E_1$  representa la tasa de consumo exógena (acetato+medio mineral) y  $E_2$  representa el consumo exógeno en presencia de la sustancia tóxica (acetato+efluente o acetato+4-CF). Las pruebas fueron realizadas por triplicado y su resultado fue reportado como el porcentaje de inhibición ( $I, \%$ ) de la muestra por acción de las sustancias tóxicas presentes.



$$I, (\%) = \left( \frac{E_1 - E_2}{E_1} \right) \times 100 \quad (5.8)$$

### 5.2.3 Reactores Empleados

Las pruebas Fenton (en ausencia de radiación solar) fueron realizadas en un matraz aforado de 250 mL recubierto con papel aluminio autoadhesivo. Las pruebas foto-Fenton fueron realizadas en dos tipos de reactores ( $R_{EXP}$  y  $R_1$ ) para los tres colorantes de manera individual. Los reactores  $R_{EXP}$  y  $R_1$  se describen en las secciones 4.3.1 y 4.3.2 respectivamente. La energía captada ( $W/m^2$ ) por los reactores CPC ( $R_{EXP}$  y  $R_1$ ) fue expresada como energía acumulada por unidad de volumen del reactor ( $kJ/L$ ) como se indicó en la sección 4.4. La radiación incidente fue medida con un piranómetro (*Davis Instruments Vantage Pro2™ Weather Stations*) con un rango espectral entre 300-1100 nm. Los datos de radiación fueron suministrados cada minuto por la estación ambiental del campus UNAM-Juriquilla (Levresse *et al.*, 2010).

### 5.2.4 Metodología Empleada

La estrategia de solución establecida en este trabajo se divide en tres etapas. Selección de la mejor dosis de reactivo Fenton ( $Fe^{3+}-H_2O_2$ ) mediante el uso de un diseño de experimentos tipo CCD y la aplicación de superficies de respuesta. Evaluación del efecto de los cambios de concentración de cada colorante, de la presencia de sales ( $NaCl$  y  $Na_2SO_4$ ) y de los cambios pH en la robustez del proceso de pre-tratamiento. Propuesta de un modelo cinético para la decoloración de los tres compuestos azo seleccionados.

La dosis de peróxido requerida en el proceso Fenton ( $Fe^{3+}-H_2O_2$ ) para el tratamiento de 100 mg/L de los tres colorantes (RA151, NA7 y AA113) fue calculada a partir de la DQO como se indica en la Ec. 4.7 (Sección 4.12.1). En el caso del  $Fe^{3+}$  los datos de concentración fueron obtenidos a partir de los valores sugeridos en la literatura (Pignatello *et al.*, 2006). El proceso Fenton fue usado inicialmente para evaluar el efecto de la dosis de reactivo seleccionada en la eficiencia de decoloración debido a la facilidad de garantizar la uniformidad de las condiciones operativas. Una vez determinada la eficiencia de decoloración según las condiciones establecidas en el punto de partida (Tabla 5.1, columna 3) mediante un proceso Fenton, se ejecutará un diseño CCD para determinar las mejores dosis de reactivos  $Fe^{3+}-H_2O_2$  en los reactores  $R_{EXP}$ . El diseño planteado consta de 24 experimentos, 13 de los cuales corresponden a un diseño típico CCD como se indica en la sección 4.12.1 (Figura 4.6). Los 11 restantes corresponden a los experimentos requeridos para la optimización mediante la aplicación del concepto de máximo descenso de la pendiente (Myers y Montgomery, 2002; Sakkas *et al.*, 2010). La metodología aplicada en el diseño CCD y en el proceso de optimización a través de superficies de respuesta se indica en la sección 4.12.2.

El tratamiento Fenton y foto-Fenton fue iniciado en todos los casos por la adición secuencial de 100 mg/L del colorante respectivo, Fe<sup>3+</sup> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en las concentraciones sugeridas en el CCD (Tabla 5.1). Una vez seleccionada la mejor dosis de reactivo Fenton requerida para decolorar 97% los tres compuestos, se evaluó la robustez del proceso de pre-tratamiento como se indica a continuación.

**Tabla 5.1** Condiciones experimentales aplicadas en el CCD

Colorante	Reactivos, mg/L	Punto de Partida, mg/L	Variables Codificadas y naturales del diseño experimental				
			-1.414	-1.0	0.0	+1.0	+1.414
NA7	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	279	30	50	100	150	170
	Fe <sup>3+</sup>	10	3	5	10	15	17
RA151	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	245	30	50	100	150	170
	Fe <sup>3+</sup>	10	3	5	10	15	17
AA113	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	585	174	220	330	440	485
	Fe <sup>3+</sup>	20	8	10	15	20	27

**Nota:**

El diseño de experimentos fue ejecutado una vez. El punto central se evaluó cinco veces para la determinación del término error.

Inicialmente se estudió el efecto de los cambios de concentración para cada colorante en la eficiencia de decoloración. Las concentraciones variaron entre 100 y 300 mg/L (125, 150, 175, 200, 250, 300 mg/L). Posteriormente, se valoró el efecto de la presencia de concentraciones variables de NaCl y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.25 hasta 10 g/L) en la eficiencia de decoloración. En dichos ensayos la concentración de reactivo Fenton permaneció constante e igual a la dosis de reactivo necesaria para decolorar 100 mg/L del colorante respectivo. El efecto del cambio de pH en la eficiencia del proceso Fenton fue estudiado mediante el uso de complejos tipo ferrioxalato. Los ensayos con ferrioxalato fueron realizados en el reactor R<sub>1</sub> usando en todos los casos 100 mg/L de cada colorante.

La relación K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sup>3+</sup>: 15, fue obtenida a partir de los resultados reportados por Prato-Garcia *et al.*, (2009). Las concentraciones de K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sup>3+</sup> empleadas para cada colorante fueron RA151 (75 mg/L-5 mg/L), NA7 (75 mg/L-5 mg/L) y AA113 (150 mg/L-10 mg/L). Los ensayos fueron realizados a pH: 6.5±0.2 y utilizando las dosis de peróxido sugeridas como óptimas en procesos foto-Fenton. Adicionalmente, se realizaron ensayos utilizando AA113 (20 y 40 mg/L) con el objetivo de evaluar su decoloración en ausencia de peróxido mediante complejos tipo ferrioxalato.

## 5.3 Resultados y Discusión

### 5.3.1 Determinación de la Dosis Óptima de Reactivos

La Figura 5.1 ilustra los cambios de trayectoria realizados durante la búsqueda de la mejor dosis de reactivos para el colorante NA7. La Figura 5.1a, corresponde al diseño experimental mostrado en la Tabla 5.1. Los resultados sugieren la necesidad de un cambio de trayectoria debido a que la restricción de decoloración (97%) se cumple de manera satisfactoria. La etapa siguiente del proceso de optimización requirió de la ejecución de un nuevo diseño experimental en la dirección señalada en la Figura 5.1a. Dicha dirección es señalada en la Figura 5.1b. Los resultados de la Figura 5.1b indican que el criterio de parada es cumplido nuevamente y que se requiere de la búsqueda de una nueva región experimental para reducir el consumo de reactivos.

La Figura 5.1c corresponde a la región experimental final encontrada tras las correcciones sucesivas en la dirección de búsqueda del óptimo. En la región final encontrada es posible cumplir con el criterio de parada del proceso de optimización (97% decoloración) con el menor consumo de reactivos, lo cual se expresa en la Figura 5.1 como el movimiento de una región de mayor a una de menor consumo de reactivos. Se debe mencionar que se realizaron cálculos semejantes para el RA151 y el AA113 los cuales no se muestran en este trabajo.

Las Ecs. 5.9 a 5.11, corresponden a los modelos matemáticos de orden dos obtenidos para los colorantes NA7, RA151 y AA113, respectivamente, mediante el proceso de optimización. Los datos (dosis de reactivo Fenton) usados para generar este modelo corresponden a los encontrados en la región experimental final. La utilidad de las Ecs. 5.9 a 5.11 yace en la posibilidad de determinar de manera precisa el porcentaje de decoloración en función de la dosis de reactivos inyectada.

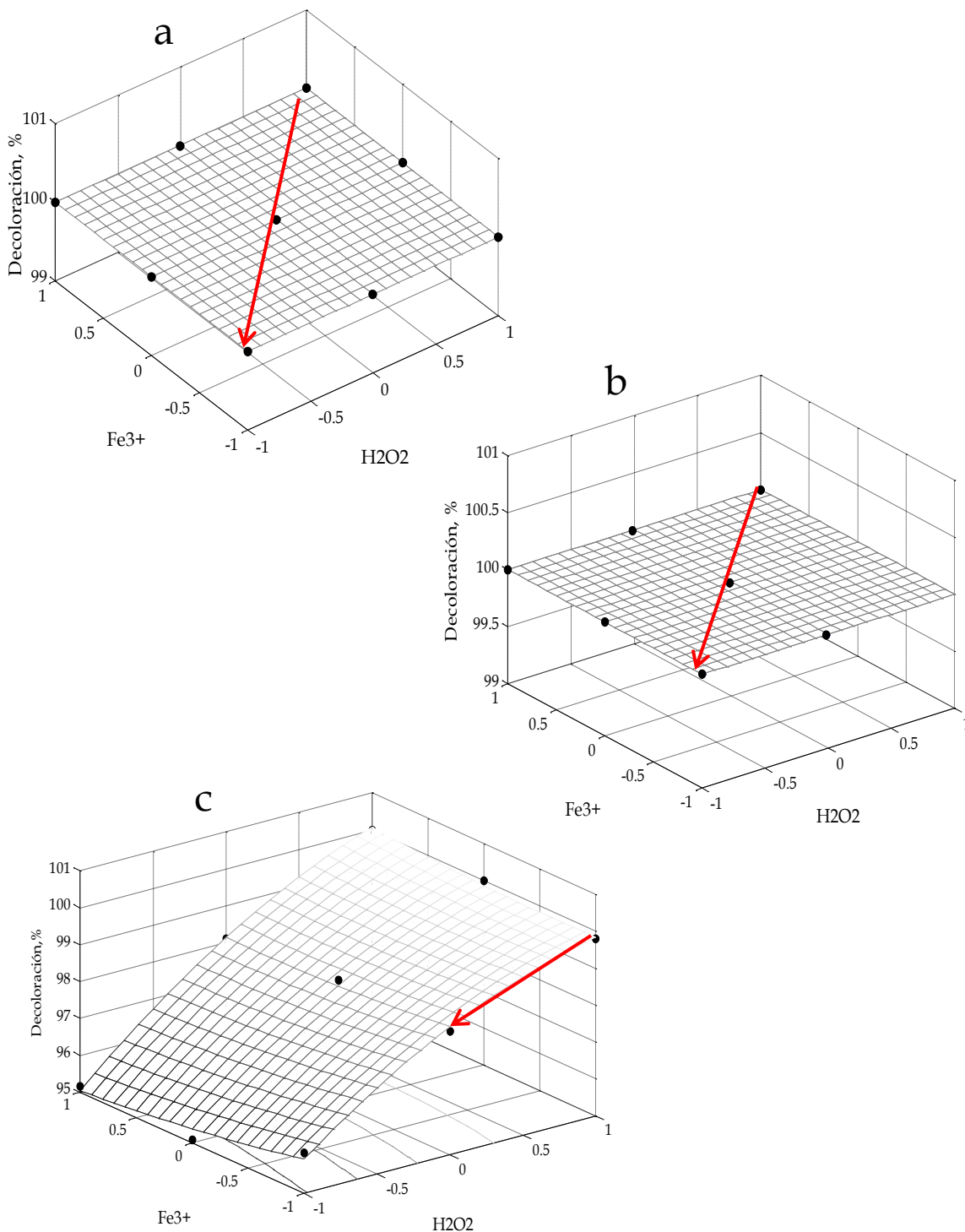
$$y^{NA7} = 98,9 + 2,26x_1 + 0,14x_2 - 1,33x_1^2 + 0,18x_2^2 - 0,22x_1x_2 \quad r_{aj}^2 = 0,984 \quad (5.9)$$

$$y^{RA151} = 92,6 - 1,13x_1 - 3,22x_2 - 0,66x_1^2 + 0,75x_2^2 + 0,83x_1x_2 \quad r_{aj}^2 = 0,962 \quad (5.10)$$

$$y^{AA113} = 96,1 + 8,04x_1 - 0,49x_2 - 3,38x_1^2 - 1,34x_2^2 - 0,07x_1x_2 \quad r_{aj}^2 = 0,970 \quad (5.11)$$

Los modelos numéricos representados por las Ecs. 5.9 a 5.11 permiten interpretar de manera rápida en términos de variables sin dimensiones el efecto de los reactivos:  $H_2O_2$  ( $X_1$ ) y  $Fe^{3+}$  ( $X_2$ ) en el porcentaje de decoloración. Los valores calculados para el coeficiente de correlación ajustado ( $r_{aj}^2$ ) indican una buena concordancia entre los datos experimentales y los predichos por el modelo, lo cual garantiza la robustez del modelo en la región experimental. En el caso del colorante NA7 (el AA113 admiten una interpretación semejante), la magnitud y el signo del coeficiente indican que existe una dependencia positiva de la concentración de  $H_2O_2$ , mientras que el efecto del  $Fe^{3+}$  resulta menos importante en el porcentaje de decoloración.

En otras palabras, un aumento de la concentración de oxidante conduce a una mayor decoloración debido a la formación de radicales  $\text{HO}\cdot$ , lo cual está de acuerdo con lo señalado en la literatura (Ramírez *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2009; ver también Ec. 5.1).



**Figura 5.1** Selección de la dosis de reactivos para la decoloración de NA7

**Nota:** a) Diseño experimental preliminar; b) Etapa de selección de una nueva trayectoria; c) Representación cuadrática de la región experimental final

El análisis anterior puede ser realizado a partir de la Figura 5.1c, en la cual se evidencia que un aumento en la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> desde -1 hasta +1, conduce un aumento marginal del porcentaje de decoloración (de 95 hasta 99%) aproximadamente. El hecho anterior se traduce en un aumento innecesario de los costos operativos del proceso ya que se requiere triplicar la concentración de oxidante para aumentar 4% la tasa de decoloración.

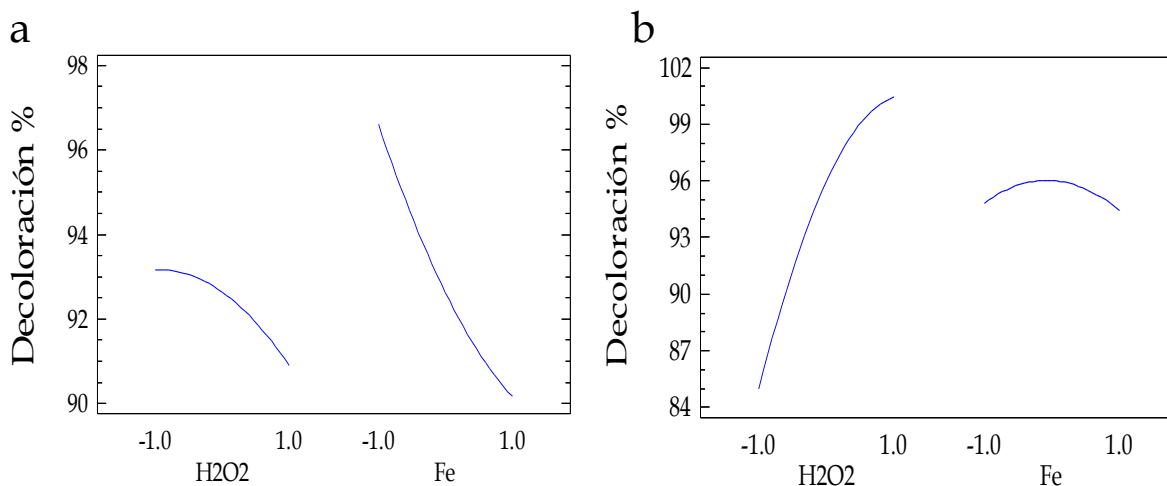
Para el colorante RA151 un aumento simultáneo de la concentración de Fe-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reduce la eficiencia del tratamiento, esto último se deduce fácilmente a partir de los coeficientes de la Ec.5.10. Un aumento de la dosis de reactivo Fenton conduce a dos problemas básicos. La formación de especies con menor poder oxidante y el consumo de reactivos en procesos diferentes a la eliminación de la materia orgánica presente (Neyens y Baeyens, 2003), lo cual puede ser interpretado como un aumento innecesario de los costos del tratamiento.

La importancia del hierro durante el foto-tratamiento de los tres colorantes resultó menos notable, ya que la foto-descarboxilación (Ec. 5.7) y la foto-reducción (Ec. 5.12) facilitan la regeneración del catalizador (Neyens y Baeyens, 2003; Pignatello *et al.*, 2006). La etapa de regeneración del catalizador es reconocida como la etapa limitante en procesos Fenton. En un proceso foto-asistido la presencia de Fe<sup>3+</sup>, no sólo permite la regeneración del catalizador sino la formación de radicales HO• adicionales (Ec. 5.12). Por esta razón, las concentraciones de hierro requeridas en procesos foto-asistidos son por lo general de unos cuantos miligramos (Pignatello *et al.*, 2006).



Como se constata a partir de los valores de las constantes cinéticas de las Ecs. 5.3 y 5.4, los radicales HO• reaccionarían más rápido con el hierro presente que con el peróxido. Por lo tanto, un exceso del mismo conducen al consumo de la especie oxidante en reacciones indeseables y a una reducción en la eficiencia de proceso. El hecho anterior explica entonces de manera apropiada el efecto negativo observado en el caso del AA113 y RA151.

El análisis del efecto de los reactivos en el porcentaje de decoloración puede ser realizado igualmente mediante diagramas de interacciones. Como se aprecia en la Figura 5.2a, para el AA113 el aumento de la concentración de oxidante desde -1 hasta +0.5 permite obtener aumentos cercanos al 10% en la decoloración. Posteriormente, cualquier aumento de la concentración de peróxido se traduce en un aumento marginal (3%) de la decoloración. Cabe señalar que el análisis realizado para el AA113 puede ser extendido de manera satisfactoria para el RA151, teniendo en cuenta que altas dosis de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fe<sup>3+</sup> conducen a una reducción apreciable en la eficiencia de decoloración como se reporta en la Figura 5.2b.



**Figura 5.2** Diagrama de interacciones generado a partir del diseño experimental CCD

**Nota:** a) AA113 (200 mg/L al 50% de pureza); b) RA151 (100 mg/L)

Diferentes autores señalan que un exceso de reactivo Fenton conduce a reducciones significativas de la eficiencia decoloración y de remoción carbono (Ince, 1999; Ahmadi *et al.*, 2005; Kusic *et al.*, 2006; Kasiri *et al.*, 2008; Arslan-Alaton *et al.* 2009). Lo anterior tiene como consecuencia un aumento en los costos operativos y una reducción del potencial de aplicación de dicha tecnología a nivel industrial.

### 5.3.1.1 Efecto del Escalamiento en la Eficiencia de Decoloración

Las pruebas indicadas en la Tabla 5.2 se realizaron en el reactor R<sub>1</sub> con el objetivo de evaluar la factibilidad de extender las condiciones operativas encontradas en el diseño experimental CCD con los reactores R<sub>EXP</sub> a un sistema de mayor tamaño (escala 1:23). Aunque existen diferencias notables entre los reactores R<sub>EXP</sub> y R<sub>1</sub> en cuanto al volumen, régimen de flujo y la presencia de volúmenes muertos (zonas sin radiación directa), no se presentó una diferencia apreciable entre los resultados alcanzados en la tasa de decoloración, de remoción de aromáticos y de carbono orgánico. Se podría pensar que dichos factores resultan menos importantes en comparación con el efecto de la dosis de reactivos suministrada.

Esto último, es reconocido por diferentes autores como la variable con mayor peso en la eficiencia de degradación de compuestos recalcitrantes (Legrini *et al.*, 1993; Gogate y Pandit, 2004ab; Pignatello *et al.*, 2006). Por esta razón, en la Tabla 5.2 sólo se incluyen los resultados obtenidos en el reactor R<sub>1</sub>. Es importante destacar los elevados porcentajes de decoloración obtenidos (98%) y las reducciones significativas en el consumo de reactivos (40 hasta 60%) obtenidas a partir de la optimización del proceso (Tabla 5.2).

Los ensayos respirométricos realizados sobre los efluentes pre-tratados indicaron que no existe una inhibición notable de los microorganismos antes y después del proceso de optimización. Los porcentajes de inhibición calculados para los efluentes tratados con la dosis optimizada de reactivos se encuentran en el rango del 5 al 12%, lo anterior sugiere un efecto negativo bastante limitado sobre el consorcio microbiano. Se debe señalar que la sustancia de referencia (4-CF, 50 mg/L) causó una inhibición del orden del 60%.

**Tabla 5.2** Selección de las mejores condiciones operativas en procesos foto-Fenton

		Punto Inicial "A"			Punto Final "B"		
		Antes de optimizar			Después de optimizar		
		NA7	RA151	AA113***	NA7	RA151	AA113***
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	mg/L	279	245	585	100	122	355
Fe <sup>3+</sup>	mg/L	10	10	20	5	5	10
Remoción color $\lambda_{\text{máxima}}$	%	99±0.5	99±0.7	99±0.6	98±0.5	98±0.4	98±0.7
Remoción aromáticos $\lambda$ : 254 nm	%	~95	~60	~74	47±1	62.8±0.7	45±0.8
Dosis de reactivos, mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /mg colorante	%	2.78	2.44	5.85	1.0	1.2	3.5
Reducción consumo H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	%	-	-	-	64±1.1	50±0.7	39±0.5
Inhibición inmediata*	%		**		5±1.9	12±2.1	5±1.4

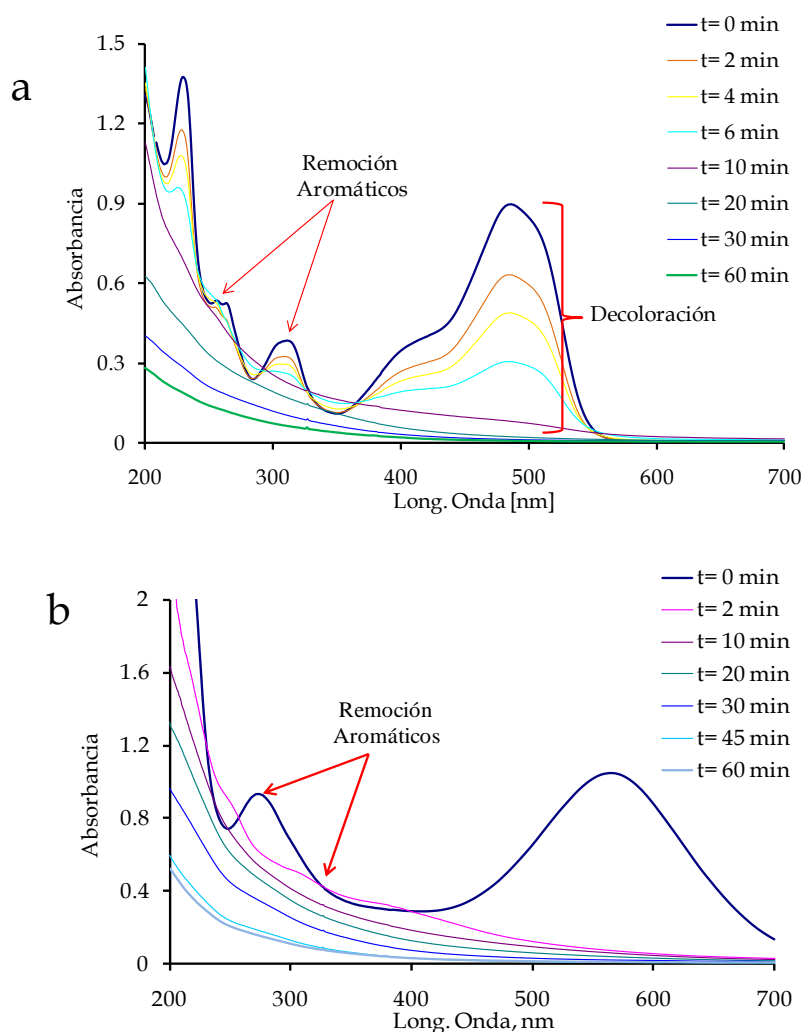
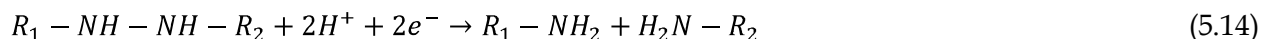
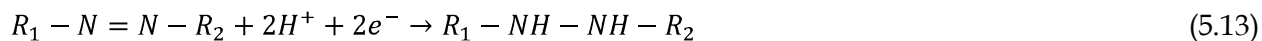
**Nota:** \* Los ensayos respirométricos fueron realizados de acuerdo con el test OECD 209, 1984. \*\* Los ensayos respirométricos no presentaron inhibición apreciable. \*\*\* Las pruebas realizadas con AA113 utilizaron 200 mg/L de colorante (50% pureza en peso).

Aunque los resultados mostrados en la Tabla 5.2 son alentadores, es necesario el desarrollo de ensayos de biodegradabilidad inherente para determinar la factibilidad de degradación en una planta de tratamiento convencional (Lapertot y Pulgarín, 2006). Se debe destacar que la estrategia de optimización evaluada en este trabajo trae como ventajas directas, no sólo la reducción de la dosis de reactivos, sino la generación de un efluente con potencial para ser degradado mediante un proceso biológico.

### 5.3.2 Evolución de la Degradación de los Colorantes en Procesos Fenton

Las determinaciones analíticas realizadas mediante espectrofotometría UV-visible sugieren que durante el foto-tratamiento se presenta un rompimiento rápido del enlace azo (15 min). Esto se manifiesta como una reducción de la absorbancia a la longitud de onda de máxima absorbancia como se muestra en la Figura 5.3 para el NA7 y el AA113.

Se debe resaltar que el mecanismo de ruptura del enlace azo variaría de un compuesto a otro debido a factores tales como el pH, impedimentos estéricos, fuerza de los enlaces (C-H) y la estabilidad de los radicales orgánicos generados (Gooding *et al.*, 1996; Fox y Whitesell, 2000; Pignatello y McKay, 2001). No obstante, el resultado global es el reemplazo de un átomo de hidrógeno por otro sustituyente, que en el caso del proceso de oxidación conduce a la hidroxilación del colorante (Gooding *et al.*, 1996; Pignatello *et al.*, 2006). La primera etapa de la sustitución es la adición del electrófilo, la segunda involucra la pérdida de un protón como se muestra en las Ecs. 5.13 y 5.14.



**Figura 5.3** Evolución de proceso de decoloración mediante espectrofotometría.

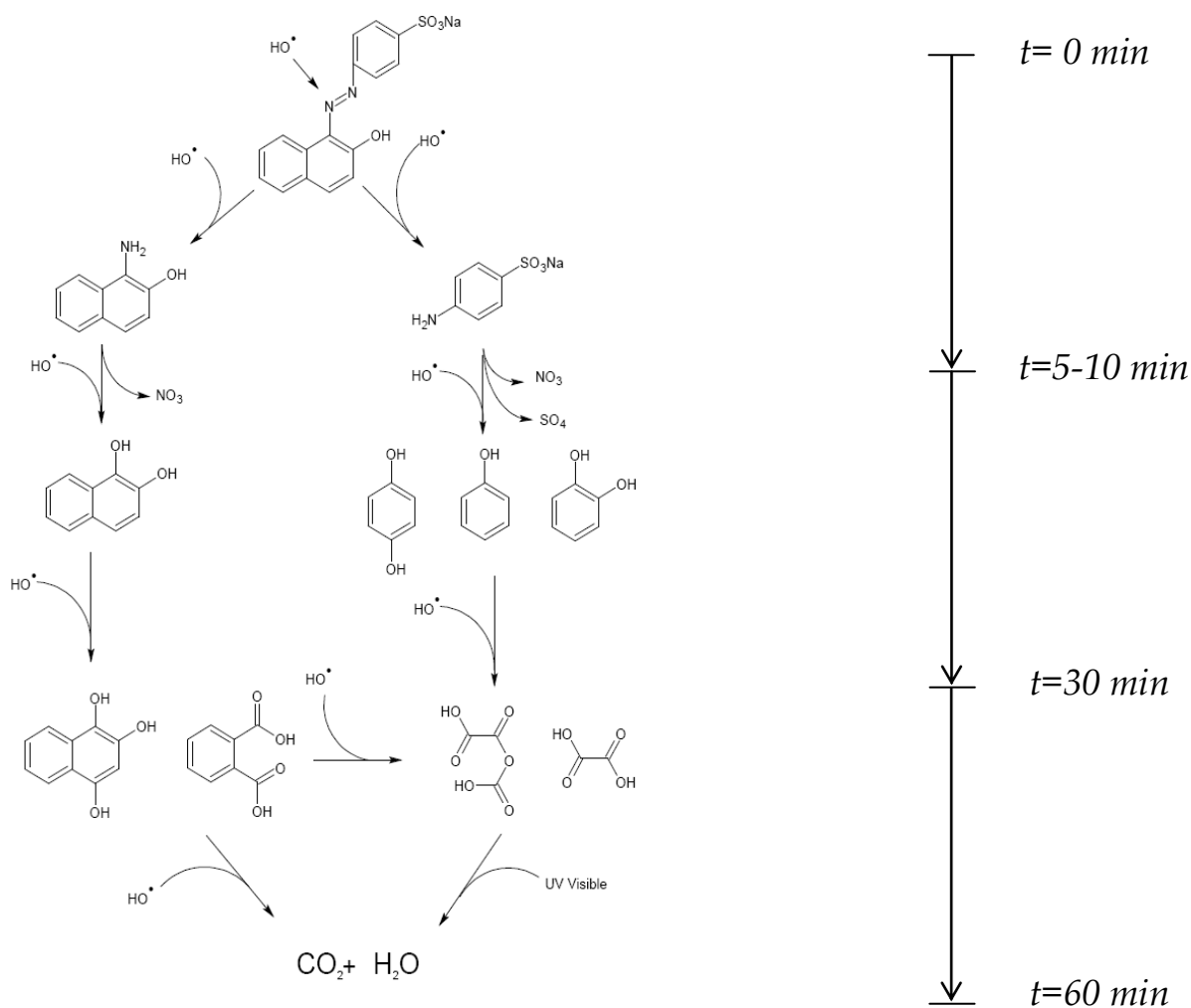
**Nota:** a) NA7 (100 mg/L, pureza desconocida); b) AA113 (200 mg/L, pureza del 50% peso).

Las dosis de reactivo utilizadas corresponden a las indicadas en la Tabla 5.2 para cada colorante.



Debido a la fuerte absorción de los derivados aromáticos en la región ultravioleta, resulta factible evaluar de manera rápida la evolución del proceso de degradación. Los picos observados entre 235-265 nm son frecuentemente relacionados con un anillo aromático tipo benceno poli-sustituido, mientras que los picos observados entre 300 y 330 nm representa por lo general naftalenos poli-sustituidos (Pinheiro *et al.*, 2004; Xiao *et al.*, 2005).

Los sub-productos observados durante el tratamiento de los colorantes permitieron suponer la presencia de estructuras con un carácter aromático en los primeros 15 min del tratamiento (Figura 5.4). Dichas estructuras conservan una similitud con el compuesto original, lo cual podría conducir a un efluente más tóxico (Sarria, 2003; Gernjak, 2006). Los análisis de HPLC, CG/EM y espectrofotometría confirmaron la generación de estructuras orgánicas más sencillas como el ácido ftálico y los ácidos acético, succínico, maléico y oxálico (Figura 5.4).



**Figura 5.4** Esquema cualitativo de degradación para el colorante NA7.

**Nota:** NA7 (100 mg/L) El tratamiento se realizó en el reactor R1 con las dosis de reactivo sugeridas en la Tabla 5.2

La desaparición de los ácidos carboxílicos está ligada principalmente a las reacciones de foto-decarboxilación (Ec. 5.7), debido a que los ácidos de cadena corta presenta baja reactividad frente a los radicales HO• (Kavitha y Palanivelu, 2004; Zhao *et al.*, 2006; Herмосilla *et al.*, 2009; Prato-Garcia *et al.*, 2009).

Es importante resaltar que es posible obtener mediante procesos Fenton porcentajes de decoloración equivalentes a los observados en procesos de tratamiento foto-asistidos. Sin embargo, el proceso Fenton requiere de un mayor consumo de peróxido (Tabla 5.3) y mayores tiempos de reacción (3h) para lograr las mismas eficiencias.

**Tabla 5.3** Tratamiento de compuestos azo mediante procesos Fenton y foto-Fenton.

Variable	Unidad	Foto-Fenton			Fenton <sup>c</sup>		
		NA7 <sup>a</sup>	RA151 <sup>a</sup>	AA113 <sup>b</sup>	NA7 <sup>a</sup>	RA151 <sup>a</sup>	AA113 <sup>b</sup>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	mg/L	100	122	355	200	200	440
Fe <sup>3+</sup>	mg/L	5.0	5.0	10.0	20	20	20
Remoción color λ <sub>máx</sub>	%	98±0.5	98±0.6	98±0.7	96±0.3	94±0.7	98±0.8
Remoción aromáticos 254nm	%	47±0.7	62±0.7	45±0.5	10±0.5	8±0.7	13±0.5

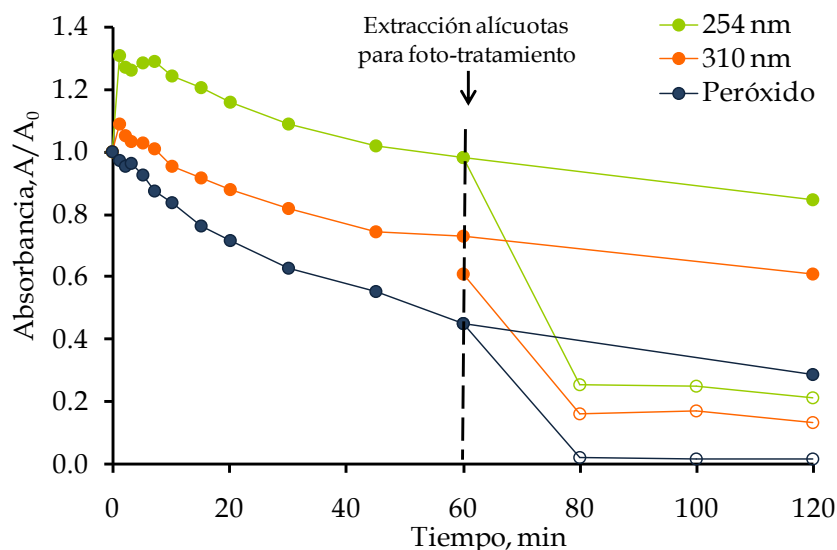
**Nota:** <sup>a</sup> concentración del colorante 100 mg/L (pureza desconocida); <sup>b</sup> concentración del colorante 200 mg/L (50% pureza en peso); <sup>c</sup> Tiempo de tratamiento ~3h.

En ausencia de radiación solar la eficiencia de las reacciones Fenton se ve limitada principalmente por la salida del Fe<sup>3+</sup> del ciclo catalítico debido a su complejación con ácidos carboxílicos (Cooper y DeGraff, 1971; Gogate y Pandit, 2004; Pignatello *et al.*, 2006; Kwan y Chu, 2007). La causa principal de dicho fenómeno se puede explicar en la naturaleza química del hierro el cual en ausencia de radiación UV-visible es capaz de formar complejos tipo Fe<sup>3+</sup>-carboxilato y/o Fe<sup>3+</sup>-poli-carboxilato estables que impedirían que las reacciones 5.1, 5.2, 5.7 y 5.12 se llevaran a cabo (Safarzadeh *et al.*, 1996; Yoon y Jeong, 2004; 2005; Pignatello *et al.*, 2006).

El hecho anterior se evidencia en la Figura 5.5, en la cual una muestra de 250 mL de solución de AA113 (200 mg/L, 50% peso) es degradada en ausencia de radiación solar directa. Transcurridos 60 min de tratamiento Fenton se inyectaron 3 alícuotas en tubos Pyrex de 26 mL de capacidad y se expusieron a la radiación solar en 3 reactores R<sub>EXP</sub> durante 60 min (ver reactores R<sub>EXP</sub>, sección 4.3.1). Como se puede advertir, el proceso Fenton logra remover 10 y 30% del contenido aromático a 254 y 310 nm, respectivamente, después de 120 min (Figura 5.5). Sin embargo, es incapaz de consumir el peróxido suministrado debido a la complejación del hierro con los poli-carboxilatos generados tras la ruptura de anillos aromáticos (ver Figura 5.4).

Las alícuotas extraídas del proceso Fenton presentan remociones de aromáticos cercanas al 40%, valor muy cercano a lo observado por un proceso netamente foto-asistido (AA113, Tabla 5.3).

El resultado de la estrategia Fenton y foto-Fenton es importante, teniendo en cuenta que fue posible alcanzar resultados equivalentes a 1h de tratamiento foto-Fenton mediante 20 min de irradiación. Esto sería equivalente a una reducción aproximada del 1/3 del área del reactor solar para el tratamiento del mismo volumen de contaminantes.



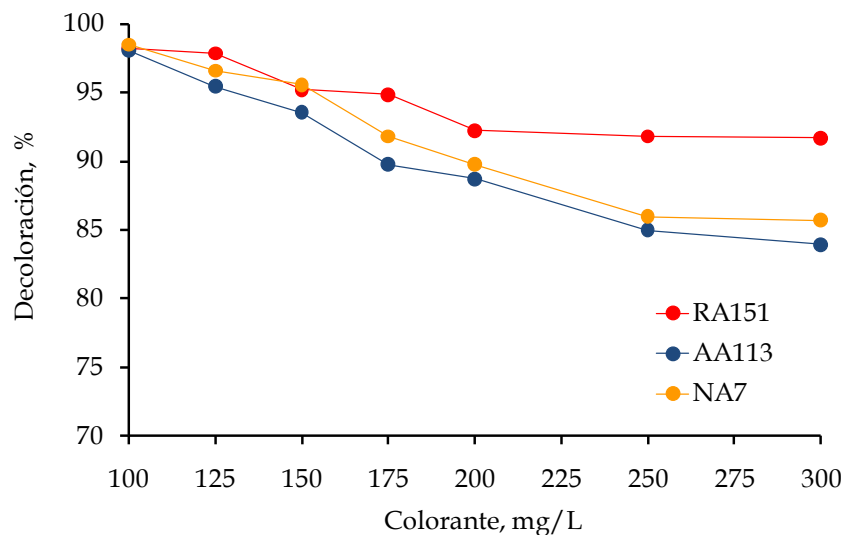
**Figura 5.5** Degradación de AA113 mediante un proceso Fenton-foto-Fenton.

**Nota:** AA113 (200 mg/L, 50% pureza, pH: 2.8). La dosis de reactivo Fenton corresponde a la indicada en la Tabla 5.2 para el AA113

### 5.3.3 Análisis de Robustez del Proceso de Tratamiento foto-Fenton

#### 5.3.3.1 Efecto de los Cambios de Concentración de Colorante

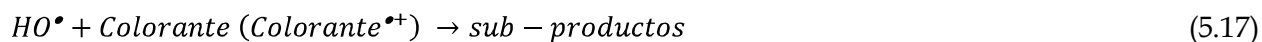
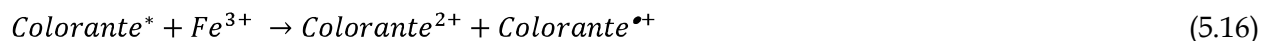
Uno de los principales problemas asociados a los efluentes textiles está relacionado con la variabilidad en la concentración de los colorantes (O'Neill *et al.*, 1999; Pinheiro *et al.*, 2004; Hai *et al.*, 2007). Por tal razón, se decidió estudiar dicho efecto sobre el porcentaje final de decoloración en el reactor R<sub>1</sub> manteniendo constantes en todos los casos la dosis de reactivos (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fe<sup>3+</sup>). A pesar de las grandes variaciones de la concentración de colorante (hasta tres veces, ver Figura 5.6), se logran mantener porcentajes de remoción de color del 85% y pérdidas de eficiencia en la remoción del contenido aromático menores al 45% para los 3 colorantes (dato no mostrado en la Figura 5.6).



**Figura 5.6** Efecto de los cambios de concentración en la eficiencia de decoloración.

**Nota:** En todos los casos la dosis de reactivos suministrada corresponde a los requerimientos para la degradación de 100 mg/L de cada colorante.

Los desempeños en la tasa de decoloración observados en la Figura 5.6 están ligados principalmente a la reducción de las reacciones denominadas indeseables (Ecs. 5.3 a 5.6, Legrini *et al.*, 1993; Pignatello *et al.*, 2006), lo que garantiza una mayor eficiencia en el uso de los reactivos. Asimismo, resulta posible la formación de radicales orgánicos como lo indican estudios anteriores (Cheng y Pignatello, 1997; Zhao *et al.*, 2005; 2006; Gernjak *et al.*, 2006; Pignatello *et al.*, 2006), los cuales actuarían como ruta alternativa para la regeneración del hierro y la transferencia de electrones, favoreciendo la reducción del enlace azo como se expresa en las Ecs. 5.15 a 5.17 (Beltrán, 2003).

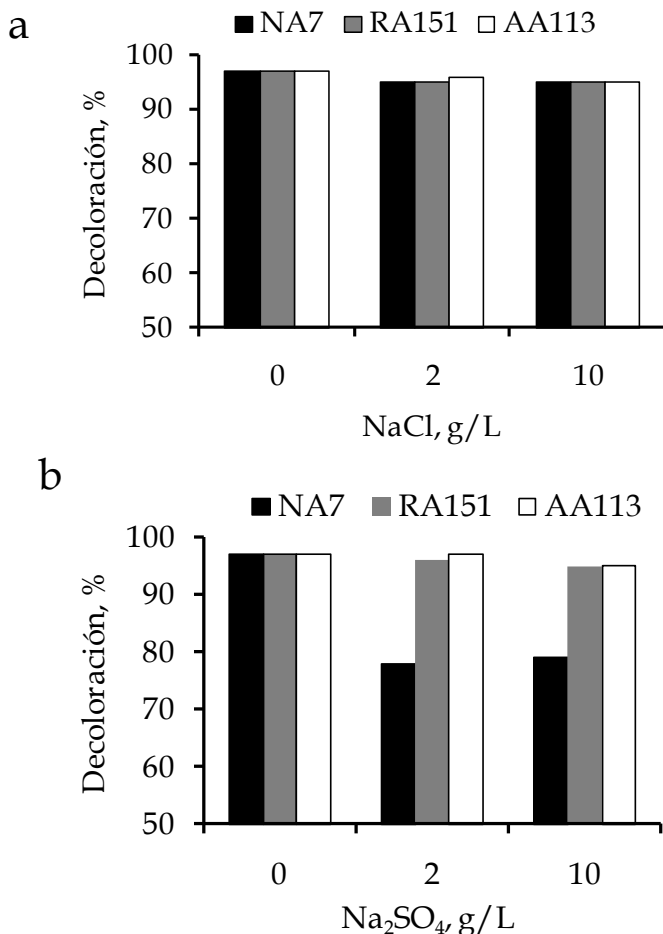


Las reacciones anteriores (Ecs. 5.15 a 5.17) juegan un papel importante en la degradación de bencenos sustituidos, ya que tales sistemas se muestran como auto-catalíticos debido a que facilitan la regeneración del hierro y/o la transferencia de electrones como en el caso de la degradación de colorantes. (Spadaro *et al.*, 1994; Chen y Pignatello, 1997; Zhao *et al.*, 2005; 2006).

### 5.3.3.2 Efecto de la Presencia de Sales Inorgánicas en la Eficiencia de Decoloración

La presencia de sales y agentes de tinción presenta efectos variables en la eficiencia de los procesos de oxidación avanzada (Lipczynska *et al.*, 1995; Kiwi *et al.*, 2000; Dezotti *et al.*, 2004; Dong *et al.*, 2007; Ntampeglitis *et al.*, 2007).

La Figura 5.7a, indica que en el caso de los colorantes RA151 y NA7 el efecto de la presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  puede considerarse despreciable. A diferencia de lo observado anteriormente, la eficiencia de decoloración del NA7 se redujo al menos 10% para concentraciones entre 0-2 g/L, sin mostrar una reducción adicional hasta los 10 g/L de sulfato. Park y Choi, (2007) mencionan que en ausencia de oxidante los iones sulfato y sulfito afectan la formación del complejo NA7- $\text{Fe}^{3+}$ , reduciendo la eficiencia de las reacciones tipo LMCT que son importantes para la regeneración del  $\text{Fe}^{2+}$  en presencia de radiación solar.



**Figura 5.7** Efecto de la presencia de sales en la eficiencia de procesos foto-Fenton.

**Nota:** a)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; b) NaCl; Tiempo de reacción: 90 min. (~300 kJ/L energía acumulada); Concentración de cada colorante 100 mg/L

Para los tres colorantes, el efecto de los iones cloruro no resultó importante, lo cual se atribuye a su limitada capacidad para formar complejos  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Cl}^-$  a pH ácido (Pignatello, 1992; Park y Choi, 2007). Este hecho puede estar relacionado también con la formación de especies con menor poder oxidante ( $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ ,  $\text{Cl}^{\bullet-}$ ) como se indica en las Ecs. 5.18 a 5.20 (Gernjak, 2003; Pignatello *et al.*, 2006), las cuales contribuirían a la decoloración de los compuestos mencionados.



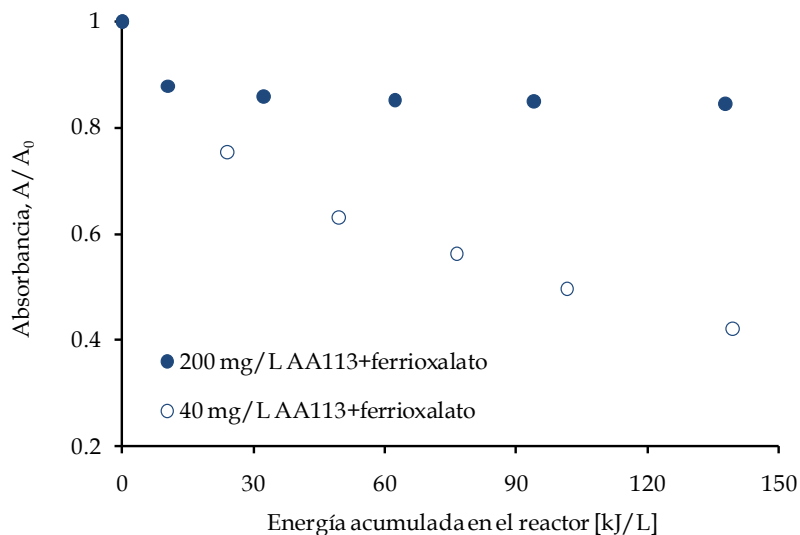
En general, en la literatura se indica que el efecto negativo de la presencia de sales no está directamente relacionado con la eficiencia de decoloración, sino con un aumento en el tiempo de reacción (Urriaga *et al.*, 2008; Elmorsi *et al.*, 2010). Asimismo, en la literatura se indica que una probable explicación de la reducción en la eficiencia de decoloración en presencia de sales se debe al aumento de la agregación de las moléculas de colorantes debido al efecto del ion común (Dong *et al.*, 2007).

### 5.3.3.3 Efecto del pH en la Eficiencia de Decoloración

Los resultados alcanzados mediante la adición de complejos tipo oxalato al medio de reacción a pH 6.5 permitieron obtener porcentajes de decoloración del 97±1, 97±0.7 y 72±1% para el NA7, RA151 y AA113, respectivamente. El comportamiento del NA7 y RA151 no resultó significativamente alejado de lo reportado durante el tratamiento con procesos foto-Fenton en condiciones de acidez. Esto resulta significativo ya que implica condiciones de operación menos extremas y una reducción de costos en las etapas de acondicionamiento (Gogate y Pandit, 2004; Prousek *et al.*, 2007).

El colorante AA113 presentó un comportamiento bastante diferenciado lo cual puede estar relacionado con la fuerte absorbancia que presenta a longitudes de onda mayores a 350 nm, lo que conduciría a una fuerte competencia por los fotones incidentes (Pignatello *et al.*, 2007; Lucas *et al.*, 2007). Para verificar lo anterior, se evaluó el efecto de la concentración del AA113 en dos niveles: 40 y 200 mg/L (50% pureza en peso) en el porcentaje de decoloración. Se debe agregar que dichos experimentos fueron realizados en ausencia de peróxido con el fin de eliminar cualquier otra interferencia dentro del proceso de tratamiento. Los resultados de la Figura 5.8 indican un efecto apreciable del cambio de concentración en el porcentaje de decoloración del AA113. Una reducción (5 veces) de la concentración permitió aumentar (4 veces) el porcentaje de decoloración.

Es importante aclarar que el cambio de concentración no explica del todo la reducción en la eficiencia de decoloración debido a la reducción de los fotones disponibles (Blanco y Malato, 2003; Gernjak, 2006; Torrades *et al.*, 2008). Por lo cual es importante pensar que la explicación del fenómeno estaría también relacionada con interacciones entre el colorante y los complejos de hierro formados (Pignatello y McKay, 2001).



**Figura 5.8** Decoloración de AA113 mediante complejos tipo ferrioxalato

Los resultados anteriores muestran que a pesar de operar en condiciones próximas a la neutralidad, los procesos asistidos con complejos tipo carboxilato permiten la remoción de color eficiente sin alterar de manera significativa el pH del influente. Aunque la adición de tales sustancias podría afectar el costo de operación del proceso, se debe destacar que en el caso de los efluentes textiles algunos poli-carboxilatos como el acetato ya se encuentran presentes (IPPC, 2003; Pinheiro *et al.*, 2004; dos Santos *et al.*, 2007).

### 5.3.4 Tratamiento de Colorantes Mediante Procesos foto-Fenton

Los procesos de oxidación estudiados presentaron efluentes bastantes diferenciados con respecto a la remoción de color, carbono y aromáticos. En el primer caso, en el cual no se había optimizado el consumo de reactivos, la muestra foto-tratada presentaba porcentajes elevados de remoción de carbono (75-95%) y de color (>99%). El hecho anterior resulta poco atractivo debido a los mayores consumos de oxidante (2.5-6 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ mg colorante, ver Tabla 5.2). Debido a lo anterior, se tendría un efecto negativo sobre la factibilidad económica del proceso. Una vez optimizado el proceso foto-Fenton se presentaron reducciones sustanciales en el consumo de reactivos (40 hasta 60%). En el proceso foto-Fenton estudiado, los consumos de peróxido de hidrógeno fluctuaron entre 1-3.5 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/mg colorante (Tabla 5.2).

Cabe señalar que la dosis de reactivo Fenton calculada mediante la aplicación de técnicas quimiométricas resultan menores si se comparan con las técnicas de cálculo tradicionales (estudio de variables por separado) como lo indican entre otros (Myers y Montgomery, 2002; Madeira *et al.*, 2005; Arslan-Alaton *et al.*, 2009; Sakkas *et al.*, 2010).

Los procesos tradicionales garantizan altos porcentajes de remoción de color y de remoción de materia orgánica, sin embargo, presenta altos consumos de materias primas como se indica en la Tabla 5.4.

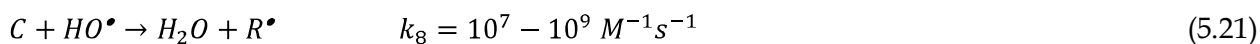
**Tabla 5.4** Importancia de la estrategia de optimización de la dosis de reactivos

Colorante	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /color mg/mg	Decoloración %	Remoción carbono %	Autor
Negro reactivo 4	4.42 <sup>3</sup>	98	-	Muruganandham y Swaminathan, 2004
Rojo disperso 354	8.33 <sup>3</sup>	95	90 <sup>1</sup>	Neamtu <i>et al.</i> , 2004
Naranja reactivo 24	1.32 <sup>3</sup>	90		Chacón <i>et al.</i> , 2006
Amarillo ácido 23	12.5 <sup>3</sup>	100	90 <sup>1</sup>	Modirshahla <i>et al.</i> , 2007
Amarillo reactivo 3, Azul reactivo 2, Violeta reactivo 2	6.8 <sup>3</sup>	95-100	78-84 <sup>2</sup>	Papíc <i>et al.</i> , 2009
<b>RA151, NA7 y AA113</b>	<b>1.2, 1.0 y 2.9<sup>4</sup></b>	<b>98</b>		<b>En este trabajo</b>

**Nota:** <sup>1</sup> Remoción de carbono en términos de DQO, <sup>2</sup> Remoción de carbono en términos de COD, <sup>3</sup> Selección de la dosis de reactivos a partir del estudio de las variables por separado (sin optimización multivariable), <sup>4</sup> Selección de la dosis de reactivos a partir del estudio de optimización multivariable.

### 5.3.5 Análisis Cinético de la Decoloración en Procesos foto-Fenton

La reacción entre sales de hierro y peróxido (Ec. 5.1) ha sido considerada de manera general como la reacción más importante responsable de la generación de radicales HO• en procesos Fenton (Gogate y Pandit, 2004ab; Pignatello *et al.*, 2006). Aunque se han propuesto mecanismos de reacción con un número variable de ecuaciones involucradas, el proceso de análisis puede ser simplificado teniendo en cuenta dos grandes grupos de reacciones. Aquellas responsables de la decoloración de la materia orgánica (Ec. 5.21) y las que ocurren entre radicales libres y especies en exceso, las cuales podrían incluir reactivos (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fe) y compuestos inorgánicos (Ec. 5.22).



En las Ecs. 5.21 y 5.22, C representa el colorante; R• un radical orgánico; In, simboliza una especie capaz de reaccionar con los radicales HO• para generar especies con menor poder oxidante In•. A partir de la Ec. 5.21, se tiene que la ecuación cinética para la degradación del colorante mediante radicales HO• se puede expresar como en las Ecs. 5.23 y 5.24.



La Ec. 5.25 representa la sumatoria de las posibles reacciones indeseables dentro del medio causadas por iones sulfato y cloruro, dichos iones provienen del medio acidulante ( $H_2SO_4$ ) y del catalizador ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ), respectivamente.

$$\left(\frac{dC}{dE}\right) = -k_8[HO^\bullet][C] \quad (5.23)$$

$$\left(\frac{dHO^\bullet}{dE}\right) = -k_1[H_2O_2][Fe^{2+}] - k_8[HO^\bullet][C] - \sum_{i=1} K_i[I n_i][HO^\bullet] \quad (5.24)$$

$$\sum_{i=1} K_i[I n_i][HO^\bullet] = -k_3[HO^\bullet][H_2O_2] - k_4[HO^\bullet][Fe^{2+}] - k_{Cl^-}[HO^\bullet][Cl^-] - k_{SO_4^-}[HO^\bullet][SO_4^{2-}] \quad (5.25)$$

Teniendo en cuenta que la reacción Fenton se llevó a cabo en presencia de radiación solar, la energía acumulada  $E$  (kJ/L) resulta más aceptable que el tiempo  $t$  (s) para evaluar la extensión de la degradación, debido a la variabilidad de la radiación incidente durante el día (Blanco y Malato, 2003).

La aproximación de pseudo estado estacionario sugiere que la producción neta de  $HO^\bullet$  para propósitos prácticos es cero como se indica en la Ec. 5.26 (Tokomura *et al.*, 2008; Ramírez *et al.* 2009; Wu *et al.*, 2010). Reemplazando las Ecs. 5.24, 5.25 y 5.26 en la Ec. 5.23 se obtiene la expresión Ec. 5.27 que puede ser utilizada para describir el proceso de decoloración.

$$\left(\frac{dHO^\bullet}{dE}\right) \approx 0 \quad (5.26)$$

$$\left(\frac{dC}{dE}\right) = -k_C[C]k_F \frac{[H_2O_2][Fe^{3+}]}{k_C[C] + \sum_{i=1} K_i[I n_i]} \quad (5.27)$$

Las bajas concentraciones de hierro utilizadas (5-10 mg/L) y las constantes de velocidad elevadas ( $10^7$ - $10^9$   $M^{-1} s^{-1}$ ) observadas en los procesos Fenton permiten concluir que dicho reactivo alcanzará una concentración constante, tal y como lo señalan (Sun *et al.*, 2007; Wu *et al.*, 2010; Jiang *et al.*, 2010).

Las concentraciones de catalizador y oxidante obtenidas a partir de las Ecs. 5.28 y 5.29 pueden ser consideradas para propósitos prácticos constantes (Wu *et al.*, 2010). Tomando en consideración las bajas concentraciones utilizadas de los reactivos, el efecto del cloruro y del sulfato en la tasa de decoloración sería despreciable, lo cual está de acuerdo con los resultados de la sección 5.3.2.2. Debido a lo anterior, la Ec. 5.27 toma la forma de la Ec. 5.30. Las constantes ( $k_p$ ,  $k_1$  y  $k_2$ ) de la Ec. 5.30 fueron determinadas en MatLab 6.5 de la siguiente manera.

$$[H_2O_2]_t = [H_2O_2]_0 e^{-t\lambda} = \alpha \quad (5.28)$$

$$[Fe^{3+}]_t = [Fe^{3+}]_0 e^{-t\lambda} = \beta \quad (5.29)$$

$$\left(\frac{dC}{dE}\right) = -\frac{k_p[C]}{k_1[C] + \alpha\beta} = \frac{k_p[C]}{k_1[C] + k_2} \quad (5.30)$$

Primero se minimizó la función representada por la Ec. 5.31 mediante optimización lineal sin restricciones. Posteriormente, se resolvió la ecuación diferencial (Ec. 5.30) a través un método multipaso en MatLab 6.5. Finalmente, se representó gráficamente el modelo experimental frente al calculado. En el anexo 7 se describe el método empleado para el cálculo de las constantes cinéticas.

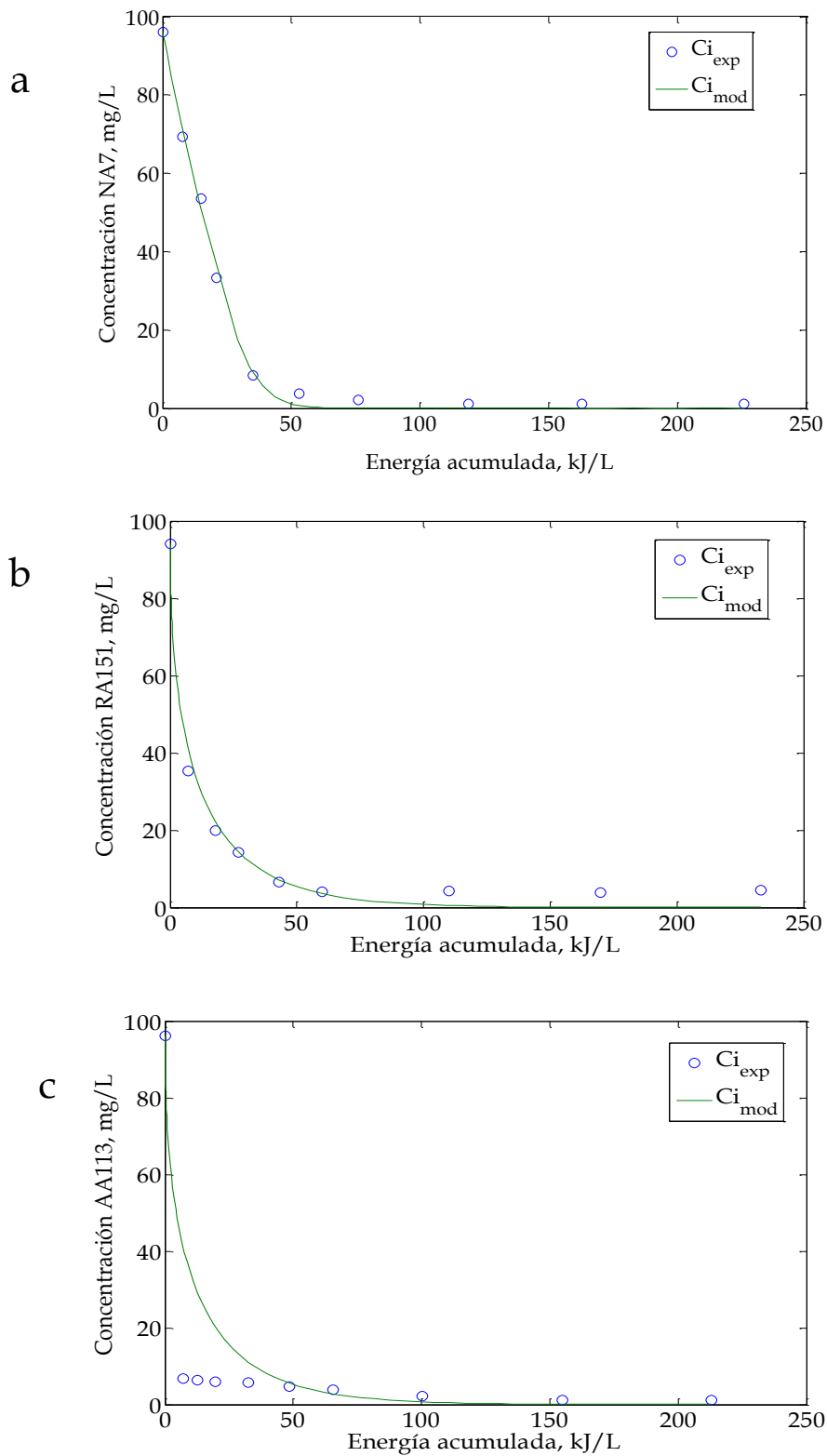
$$\min_x f(x) = \sum_{i=1}^{datos} (C_i^{experimental} - C_i^{modelo})^2 \quad (5.31)$$

Los datos mostrados en la Figura 5.9 corresponden a los valores experimentales y los obtenidos mediante el modelo propuesto en la Ec. 5.30 para la degradación foto-asistida de los tres colorantes. Las pruebas mostradas en la Figura 5.9 se realizaron por triplicado en el reactor de flujo cerrado R<sub>1</sub> en un horario fijo entre las 10:00 AM y la 1:00 PM. En la Tabla 5.5 se presentan los datos generados por el programa desarrollado en MatLab. Los datos indican una buena concordancia entre los valores experimentales y los calculados. Se debe aclarar que aunque los modelos pseudo-cinéticos no presentan los mejores coeficientes de correlación, dichos modelos permiten una interpretación más sencilla del proceso (Pignatello *et al.*, 2006; Wu *et al.*, 2010; Jiang *et al.*, 2010).

**Tabla 5.5** Modelo cinético para la decoloración de compuestos azo mediante foto-Fenton.

Colorante	Modelo cinético propuesto				Modelo Pseudo-cinético	
	k <sub>p</sub>	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	r <sup>2</sup>	K	r <sup>2</sup>
NA7	0.484	0.116	3.05	.99	0.028 <sup>a</sup>	0.819
RA151	0.116	-0.032	2.99	.99	0.001 <sup>b</sup>	0.84
AA113	0.116	-0.029	2.99	N. C.	N. C. <sup>c</sup>	N. C.

**Nota:** <sup>a</sup> Constante pseudo-cinética de orden uno, <sup>b</sup> Constante pseudo-cinética de orden dos <sup>c</sup> La constante no pudo ser calculada debido a que la conversión es mayor al 90% después de 2 minutos de foto-tratamiento. La dosis de reactivo Fenton se indica en la Tabla 5.2.



**Figura 5.9** Modelamiento de la cinética de la decoloración en un proceso foto-Fenton.  
**Nota:** a) NA7; b) RA151; c) AA13. Las concentraciones de reactivo Fenton para cada colorante corresponden a las indicadas en la Tabla 5.2

## 5.4 Conclusiones

El uso de técnicas quimiométricas como el diseño de experimentos y las superficies de respuestas de superficie garantizó 97% de decoloración del NA7, RA151 y AA113. Mediante dichas técnicas fue posible reducir el consumo de peróxido del 64, 50 y 39% para los colorantes NA7, RA151 y AA113, respectivamente.

El proceso foto Fenton se mostró como una alternativa adecuada para el tratamiento de los tres colorantes azo, debido a su eficiencia para la remoción del contenido aromático a 254 y 310 nm (40-70%, respectivamente) y a la eliminación del peróxido residual. Lo anterior favorece la generación de un efluente biodegradable como se demostró a través de los ensayos respirométricos con lodos no aclimatados.

Aunque el proceso Fenton logró porcentajes equivalentes de reducción de color para los tres compuestos azo (95-97%) sin las limitaciones naturales de operación de un proceso foto-asistido, los altos tiempos de residencia (3h), la baja de remoción del contenido aromático (8-10%) y la presencia de peróxido condujeron a la formación de un efluente más recalcitrante. Sin embargo, el tratamiento combinado Fenton-foto-Fenton del AA113 permitió una remoción de color (97%) y aromáticos (40%) con un periodo de irradiación de 20 min. Esta alternativa supone la reducción en aproximadamente un tercio del tiempo requerido para el foto-tratamiento de la muestra. El hecho anterior podría significar la reducción de hasta 1/3 del área de captación solar requerida para la degradación de un mismo volumen de contaminantes.

El sistema foto-Fenton aplicado como pre-tratamiento mostró una excelente respuesta a perturbaciones externas como los cambios de concentración, presencia de sales y cambios en el pH. De manera general, cambios de concentración (3 veces) redujeron la eficiencia de decoloración menos de 15%. Por otro lado, la presencia de sales como NaCl y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tuvo un efecto marginal en la eficiencia de decoloración (<10%). Asimismo, se debe indicar, que el efecto del cambio de pH no causó una reducción en la eficiencia de decoloración a excepción de lo observado para el AA113, cuya eficiencia de remoción de color se redujo hasta el 72%

El modelo matemático propuesto fundamentado en las principales reacciones observadas en procesos Fenton permitió obtener de manera sencilla el perfil de degradación de los tres colorantes estudiados.

# 6

## *Degradación de Mezclas de Colorantes Azo Mediante Tres Procesos de Oxidación Avanzada*

### **Resumen**

*En el presente trabajo se estudió la degradación de una mezcla de los colorantes rojo ácido 151, (RA151), naranja ácido 7 (NA7) y azul ácido 113 (AA113) mediante tres procesos de oxidación avanzada. Los procesos Fenton, foto-Fenton y  $\text{TiO}_2$  lograron decolorar 87, 82 y 97% respectivamente una mezcla de sintética de 150 mg/L de RA151, NA7 y AA113 (50 mg/L de cada uno). Sin embargo, el proceso foto-Fenton fue seleccionado como la mejor alternativa de pre-tratamiento debido a que logró decolorar la mezcla 97% en 1h con los menores consumos de reactivos (1.33 mg  $\text{H}_2\text{O}_2$ / mg colorante). Se debe destacar que la presencia de auxiliares químicos (NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , acetato y almidón) no afectó de manera apreciable la eficiencia de decoloración de la mezcla de 150mg/L mediante el proceso foto-Fenton. Por otra parte, los ensayos de biodegradabilidad inherente indicaron que el efluente generado sería potencialmente biodegradable mediante un proceso aerobio. En dichos ensayos se observó también que la biodegradabilidad del efluente se reducía 10% (de 86 hasta 76%) cuando la concentración de la mezcla pasó de 150 a 600 mg/L, lo cual supone un efecto limitado del cambio de concentración en la biodegradabilidad del efluente pre-tratado.*

**Palabras clave:** Azo, biodegradabilidad, dióxido de titanio, Fenton, foto-Fenton, híbrido

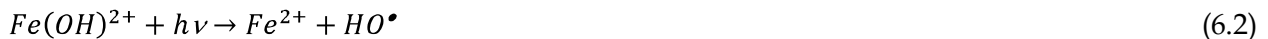
### **Adaptado de:**

Prato-García, D., Buitrón, G., (2010) Evaluation of Fenton, photo-Fenton and  $\text{TiO}_2$  as a pre-treatment method for the biological degradation of a mixture of azo dyes.

## 6.1 Introducción

Los efluentes textiles presentan una gran variedad de contaminantes con un efecto potencialmente nocivo para los sistemas biológicos (Rieger *et al.*, 2002; Sponza, 2006, dos Santos *et al.*, 2007). La presencia de mezclas de colorantes y los cambios en su concentración conducen por lo general a una inestabilidad operativa principalmente en procesos anaerobios, aerobios y sus combinaciones (Buitrón *et al.*, 2004; van der Zee y Villaverde, 2005; Rai *et al.*, 2005). Las dificultades anteriores han puesto en consideración el desarrollo y aplicación de procesos más robustos (Anjaneyulu *et al.*, 2005; Hai *et al.*, 2007; Rodrigues *et al.*, 2009; Christensen *et al.*, 2009).

Por otro lado, el tratamiento de colorantes mediante procesos de oxidación avanzada (POA) fotoquímicos, electroquímicos, sonoquímicos, ozono, oxidación supercrítica, radiaciones ionizantes ha resultado bastante satisfactorio (Forgacs *et al.*, 2004; Hai *et al.*, 2007), debido a su robustez durante la degradación de compuestos recalcitrantes (Beltrán, 2003; Malato-Rodríguez, 2008; 2009; Martínez y Brillas, 2008; Wojnarovits y Takacs, 2008; Rau y Ashraf, 2009; Chong *et al.*, 2010). De manera general los POA se caracterizan por la generación de especies oxidantes como los radicales HO• tanto en fase homogénea como en fase o heterogénea (Malato-Rodríguez, *et al.*, 2009). En procesos Fenton, una de las alternativas en fase homogénea más utilizadas, dichos radicales son producidos a partir de la combinación de sales de hierro (Fe<sup>2+</sup> o Fe<sup>3+</sup>) y peróxido como se muestra en las Ecs. 6.1 y 6.2 (Gogate y Pandit, 2004ab; Laine y Cheng, 2007).



Los procesos en fase heterogénea, principalmente los que utilizan al TiO<sub>2</sub>-anatasa como catalizador, han sido reportados también como buenas alternativas para el tratamiento de compuestos recalcitrantes (Blanco y Malato, 2003; Pekakis *et al.*, 2006; Zapata *et al.*, 2010), debido a su actividad foto-catalítica, bajo costo y su carácter no-tóxico (Augugliaro *et al.*, 2006; Malato-Rodríguez, 2008; Akpan y Hameed, 2009).

El mecanismo de reacción de los procesos asistidos con TiO<sub>2</sub> ha sido discutido ampliamente en la literatura, por tal motivo sólo se indicarán a continuación las reacciones más importantes (Konstantinou y Albanis, 2004; Gaya y Abdullah, 2008; Baran *et al.*, 2008). La radiación incidente sobre el catalizador causa una separación de cargas debido a la promoción de un electrón (*e*<sup>-</sup>) desde la banda de valencia del semiconductor hasta la banda de conducción. Como consecuencia se genera un hueco en la banda de valencia (*h*<sub>BV</sub><sup>+</sup>) como se indica en la Ec. 6.3 (Baran *et al.*, 2008; Akpan y Hameed, 2009).



El  $h_{BV}^+$  reacciona con el agua adsorbida sobre el catalizador para producir radicales HO• (Ec. 6.4), mientras que  $e_{BC}^-$  reacciona con el oxígeno para generar radicales superóxido como se muestra en la Ec. 6.5 (Konstantinou y Albanis, 2004; Gaya y Abdullah, 2008).



Durante el tratamiento de colorantes mediante POA resulta bastante común una rápida desaparición del color (5-90 min) y la generación de moléculas oxidadas más biodegradables (Forgacs *et al.*, 2004; Gogate y Pandit, 2004ab; García-Montaña *et al.*, 2006; Pignatello *et al.*, 2006). Sin embargo, los altos costos operativos y la posibilidad de generar sustancias más tóxicas que las presentes inicialmente han limitado su aplicación (Sarria, 2003; Hai *et al.*, 2007).

Por otro lado, el uso de técnicas como el diseño de experimentos y la optimización de procesos han permitido favorecer la reducción de costos (Madeira *et al.*, 2005; Bezerra *et al.* 2008; Secula *et al.*, 2008; Sakkas *et al.*, 2010) y la generación de efluentes más biodegradables (Farré *et al.*, 2006; Lapertot y Pulgarín, 2006; Amat *et al.*, 2009), los cuales serían potencialmente degradables mediante sistemas de tratamiento más económicos (Pulgarín *et al.*, 1999; Sarria *et al.*, 2002; García-Montaña *et al.*, 2006; Lapertot *et al.*, 2007; Rodrigues *et al.*, 2009).

Recientemente, se han desarrollado varias aplicaciones tecnológicas que buscan la eliminación del carácter tóxico de un efluente mediante el uso de sistemas híbridos tipo POA-biológico (Oller *et al.*, 2007; Hai *et al.*, 2007; Rodrigues *et al.*, 2009). En un sistema híbrido es posible aprovechar las ventajas de dos o más procesos de pre y/o pos-tratamiento para garantizar mayores eficiencias y una operación más robusta (García-Montaña *et al.*, 2006; Hai *et al.*, 2007; Zapata *et al.*, 2010). En la etapa de pre-tratamiento, el uso de un proceso químico más eficiente pero más costoso, permitiría reducir la toxicidad y/o recalcitrancia de un efluente (Sarayu *et al.*, 2007; Malato-Rodríguez *et al.*, 2009). Posteriormente, mediante un sistema de pos-tratamiento biológico, el carbono orgánico residual es eliminado de manera económica (Chaudari y Tantak, 2006; Fongsatitkul *et al.*, 2006; Gernjak *et al.*, 2006; Hai *et al.*, 2007; Malato *et al.*, 2007ab).

Es importante indicar que la eficiencia de los sistemas híbridos ha sido evaluada ampliamente para el tratamiento de un contaminante y en ausencia de perturbaciones (García-Montaña *et al.*, 2007; Lodha y Chaudari, 2007; Arslan-Alaton *et al.*, 2008; Chebli *et al.*, 2010), lo anterior resulta bastante alejado de las condiciones observadas en los efluentes textiles (IPPC; 2003; Mattioli *et al.*, 2005). Por tal motivo, el objetivo del presente trabajo es evaluar la factibilidad de un sistema híbrido químico-biológico para el tratamiento de una mezcla de los colorantes rojo ácido 151 (RA151), naranja ácido 7 (NA7) y azul ácido AA113 (AA113).

Inicialmente se estudiará la factibilidad de tres procesos de oxidación avanzada  $\text{TiO}_2$ , Fenton y foto-Fenton para decolorar una mezcla de 150 mg/L. Posteriormente, se evaluará el efecto de los cambios de concentración (150 y 600 mg/L) y la presencia de una mezcla de auxiliares químicos ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , acetato y almidón) en la eficiencia de decoloración del proceso de pre-tratamiento seleccionado. La estrategia de selección del mejor proceso de pre-tratamiento se centrará en dos aspectos claves para el desarrollo de un sistema híbrido, la capacidad del pre-tratamiento para remover el compuesto original y la factibilidad de generar un efluente más biodegradable.

## 6.2 Materiales y Métodos

### 6.2.1 Materiales

AA113 (C.I. 26360,  $\lambda_{\text{máx}}$ : 567 nm, 50% peso, Sigma-Aldrich). Los colorantes NA7 (C.I: 15510,  $\lambda_{\text{máx}}$ : 484 nm) y RA151 (C.I. 26900,  $\lambda_{\text{máx}}$ : 514 nm) son de tipo comercial y de pureza desconocida (Clariant S.A. de C. V.).  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich, ACS, 97%).  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50% peso, Reproquifin S.A de C.V.).  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (Sigma Aldrich, ACS, 99%).  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Sigma Aldrich, ACS, 96% peso).  $\text{NaOH}$  (Sigma Aldrich, ACS, 96% peso). Acetato de sodio (Sigma Aldrich, ACS, 99% peso). Almidón (Sigma Aldrich, ACS). Metanol y dicloroetano (grado HPLC, J. T. Baker). Todas las soluciones base empleadas fueron preparadas con agua des-ionizada (*Elix 3, Water Purification System MILLIPORE®*). Las mezclas de colorante usadas fueron diluidas con agua proveniente de la red municipal.

### 6.2.2 Métodos Analíticos

La metodología y las condiciones requeridas para los análisis de Espectrofotometría UV-visible (*UV-visible, sección 4.6.2 Determinación de Mezclas de Colorantes Mediante Espectrofotometría*), HPLC (*Determinación de sub-productos de Degradación sección 4.6.4*), CG/EM (*Cromatografía de Gases Acoplada a Espectrofotometría de Masas, sección 4.6.5*), peróxido (*sección 4.7*) y COD (*Carbono Orgánico Disuelto, sección 4.8*) fueron descritas en el capítulo 4.

### 6.2.3 Reactores Empleados en el pre-Tratamiento

El pre-tratamiento de las mezclas se llevó a cabo en los reactores  $R_1$  y  $R_2$ , los cuales fueron descritos en las secciones 4.3.2 y 4.3.3, respectivamente. Los ensayos con  $\text{TiO}_2$ -anatasa fueron realizados en el reactor  $R_1$  de 0.6 L de volumen total. En el caso de los ensayos foto-Fenton se usó el reactor  $R_2$  de 2.5 L de volumen total. La energía acumulada por los reactores durante los ensayos fue expresada en (kJ/L) de acuerdo con lo indicado en la sección 4.4. Los datos de radiación incidente requeridos fueron suministrados por la estación ambiental del campus UNAM-Juriquilla cada minuto (Levresse *et al.*, 2010).



#### 6.2.4 Ensayos de Biodegradabilidad

Los ensayos de biodegradabilidad inherente fueron realizados según la metodología descrita en la sección 4.10.2 del capítulo 4. Los ensayos se practicaron sobre los efluentes generados por los procesos de pre-tratamiento de las mezclas de colorantes. Los ensayos incluían el estudio de una sustancia de referencia 4-CF (4-clorofenol, 150 mg/L) con el objetivo de evaluar la actividad de la biomasa. Los análisis de biodegradabilidad inherente no fueron practicados sobre las pruebas de tratamiento de mezclas de colorantes con auxiliares químicos debido al efecto positivo del acetato en la biodegradabilidad. Las pruebas de biodegradación se realizaron en recipientes de vidrio de 750 mL de capacidad en los cuales se inocularon 0.75 g SSV/L de lodos provenientes de una planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) de la ciudad de Querétaro, (QRO, México). El medio mineral utilizado en los ensayos corresponde al descrito en métodos estándar (APHA, 1999).

Los ensayos de biodegradabilidad inherente tenían como objetivo la determinación del potencial de degradación de los efluentes en condiciones semejantes a las observadas en una PTAR. El ensayo es considerado válido si la sustancia de control es degradada 70% en 28 d. Asimismo, la sustancia bajo estudio es potencialmente biodegradable si puede ser degradada 70% en el mismo periodo de tiempo (Test OECD 302B, 1992).

#### 6.2.5 Metodología Aplicada

La estrategia propuesta para la selección de la mejor alternativa de pre-tratamiento de una mezcla de RA151, NA7 y AA113 (150 mg/L, 50 mg/L de cada uno) consta de dos etapas. En la primera etapa se estudiarán tres procesos de oxidación avanzada (TiO<sub>2</sub>-anatasa, Fenton y foto-Fenton) para el tratamiento de la mezcla señalada, con el objetivo de seleccionar la mejor alternativa de pre-tratamiento en función de la eficiencia de decoloración, consumo de reactivos y biodegradabilidad del efluente generado.

En la segunda etapa se evaluará la robustez del proceso seleccionado en presencia de auxiliares químicos y frente a los cambios de concentración de la mezcla. En esta etapa se estudiará también el efecto de las combinaciones de NaCl-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-acetato y NaCl-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-acetato-almidón en la eficiencia de decoloración de la mezcla. En todos los casos, la concentración cada auxiliar químico será de 1 g/L y la concentración de la mezcla de colorantes de 150 mg/L. El efecto de los cambios de concentración en la eficiencia de decoloración y en la biodegradabilidad del efluente será estudiado en dos concentraciones específicas 150 y 600 mg/L (200 mg/L de cada colorante). La eficiencia de remoción de aromáticos a 254 y 310 nm y la remoción de la aromaticidad expresada como SUVA (*Specific Ultraviolet Absorption*) serán evaluadas según la metodología descrita en la sección 4.10.

### 6.2.5.1 Ensayos en Fase Heterogénea: TiO<sub>2</sub>-Anatasa

Los experimentos en fase heterogénea usaron TiO<sub>2</sub>-anatasa como catalizador y una mezcla sintética de colorantes de 150 mg/L (50 mg/L de cada colorante). Previo al diseño de experimentos se evaluó el efecto de la adsorción sobre el catalizador (*sección 4.12.3*).

Se debe indicar que los ensayos con TiO<sub>2</sub> se realizaron con agua procedente de la red municipal. La corrección del pH de la mezcla se realizó mediante el uso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1M) y NaOH (1M). La mejor relación pH-TiO<sub>2</sub> fue obtenida a través de la metodología descrita en la *sección 4.12.3*, mediante la ejecución de un CCD (*Central Composite Design*) y el análisis de las superficies de respuesta generadas (Myers y Montgomery, 2002; Rauf *et al.*, 2009; Sakkas *et al.*, 2010). El diseño experimental, el análisis de superficie de respuesta y los análisis ANOVA fueron realizados en MatLab 6.5 (*The MathWorks*®) y en el programa Design Expert 8.0.1 (*Stat-Ease, Inc.*). Como complemento a los estudios en fase heterogénea, en esta etapa se estudió también el efecto del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (290 y 580 mg/L) en la eficiencia de decoloración de la mezcla.

### 6.2.5.2 Ensayos en Fase Homogénea: Fenton y foto-Fenton

Se debe mencionar que se realizaron los siguientes cambios durante la preparación de la mezcla de colorantes. La mezcla sintética de colorantes fue diluida con agua procedente de la red municipal debido al cambio de escala del reactor R<sub>2</sub> (2.5 L). Por otra parte, para reducir las posibles interferencias con los iones presentes en el agua proveniente de la red municipal se decidió cambiar el catalizador Fe<sup>3+</sup> por Fe<sup>2+</sup>. Es importante aclarar que de manera general no existe una diferencia apreciable entre el uso de la especie Fe<sup>3+</sup> y Fe<sup>2+</sup> en la eficiencia final de la reacción Fenton (Pignatello *et al.*, 2006).

La dosis de reactivo Fenton requerida para el tratamiento de la mezcla de 150 mg/L se cálculo a partir de los resultados obtenidos para cada colorante en el capítulo 5 (Tabla 5.2, punto final B). Las dosis de oxidante necesarias para el tratamiento de los colorantes NA7, RA151 y AA113 fueron respectivamente 1.0, 1.2 y 1.8 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/mg colorante, mientras que la dosis de hierro utilizada fue en todos los casos 0.05 mg Fe<sup>2+</sup>/mg colorante. Los ensayos Fenton fueron realizados en recipientes erlenmeyer (250 mL, pH: 2.8±0.2) con agitación continua y en ausencia de radiación solar directa.

Los experimentos foto-Fenton fueron realizados en el reactor R<sub>2</sub> (2.5L, pH: 2.8±0.2) en un horario fijo (10:00 AM-4:00 PM). Las pruebas Fenton y foto-Fenton fueron realizadas 7 veces y el promedio de los datos fue utilizado para calcular la eficiencia del proceso.

## 6.3 Resultados y Discusión

### 6.3.1 Determinación de las Mejores Condiciones Operativas en Fase Heterogénea

Con el fin de determinar las mejores condiciones operativas para la decoloración de una mezcla de 150 mg/L de colorantes azo se utilizó un diseño experimental tipo CCD. Las variables bajo estudio fueron la dosis de  $\text{TiO}_2$  y el pH, mientras que la variable de respuesta fue el porcentaje de decoloración a 506 nm. Los valores adoptados por las variables (sin dimensiones) se indican en la Tabla 6.1. Se debe señalar que al menos 2.39 mg colorante/g  $\text{TiO}_2$  fueron adsorbidos después de 24h; debido a la baja adsorción y a los menores tiempos de contacto durante la reacción fotocatalítica (4h), la decoloración de la mezcla fue atribuida principalmente al proceso de oxidación (Sleiman *et al.*, 2007; Dutta *et al.*, 2009).

**Tabla 6.1** Condiciones experimentales aplicadas en el CCD para las pruebas con  $\text{TiO}_2$

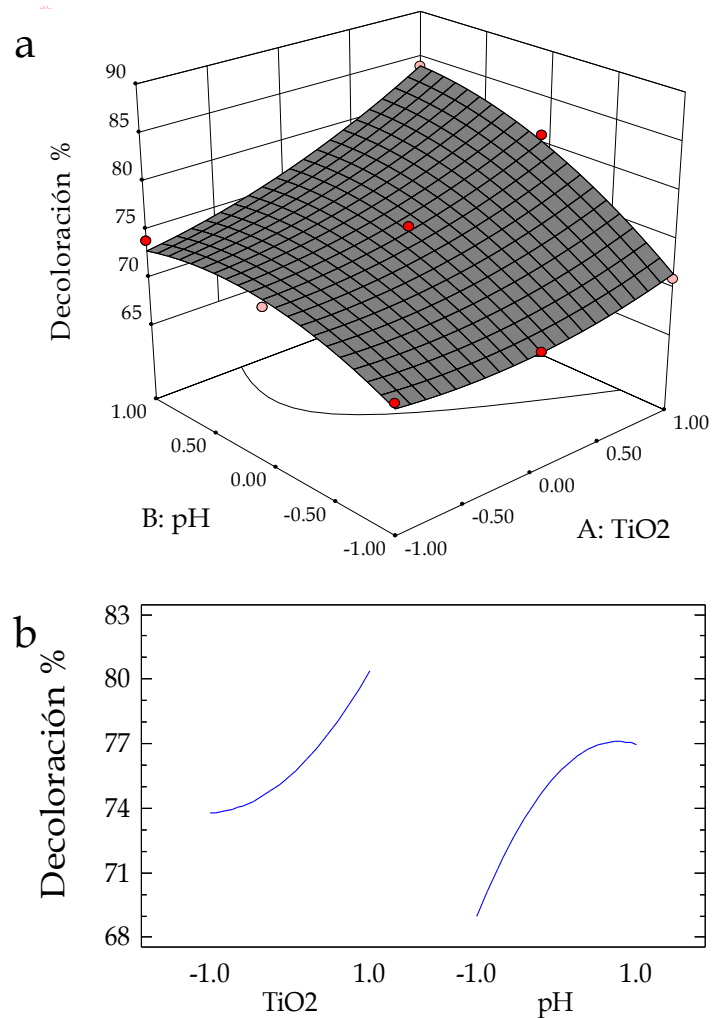
Variables Codificadas y naturales del diseño experimental				
Variable	Unidad	-1.0	0.0	+1.0
pH	-	3	5	7
$\text{TiO}_2$	g/L	0.25	0.5	1.0

**Nota:**

El diseño de experimentos fue ejecutado por duplicado.

En la Figura 6.1, la superficie de respuesta del modelo y el diagrama de interacciones muestran que es posible alcanzar porcentajes de remoción variable de la mezcla después de 4h de tratamiento. De manera general, se puede decir que un incremento de la concentración de  $\text{TiO}_2$  desde 0.25 g/L hasta 0.5g/L, manteniendo el pH constante (pH: 7.0, Figura 6.1a), permiten aumentar la remoción de color desde 72 hasta 82%, respectivamente.

Un aumento adicional de la concentración de  $\text{TiO}_2$  hasta 1 g/L no mejoró significativamente la decoloración (84%, ver Figura 6.1a). El hecho anterior puede estar relacionado con la reducción de la penetración de los fotones debido a la turbiedad de la solución (Kaur y Singh, 2007; Akpan y Hameed, 2009; Rauf y Ashraf, 2009). Los porcentajes de decoloración alcanzados en condiciones de neutralidad (82%; 0.5 g/L  $\text{TiO}_2$ , pH: 7) resultan superiores a los obtenidos en condiciones de acidez (70%; 0.5 g/L  $\text{TiO}_2$ , pH: 3), ya que el  $\text{TiO}_2$  tiende a aglomerarse en condiciones ácidas reduciendo la superficie disponible para la adsorción del colorante y de los fotones (Konstantinou y Albanis, 2004; Augugliaro *et al.*, 2006; Rauf y Ashraf, 2009).



**Figura 6.1** Análisis del diseño de experimentos en fase heterogénea  $\text{TiO}_2$ .

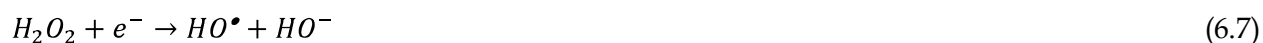
**Nota:** a) Superficie de respuesta, b) Análisis de efectos principales. Las variables  $\text{TiO}_2$  y pH están representadas en términos de variables sin dimensiones.

Se debe indicar que en medio alcalino o en condiciones próximas a la neutralidad la formación de radicales  $\text{HO}\cdot$  favorecería adicionalmente la eficiencia de decoloración (Konstantinou y Albanis, 2004; Baran *et al.*, 2008; Akpan y Hameed, 2009; Rauf y Ashraf, 2009; Sakkas *et al.*, 2010). El hecho anterior, puede ser considerado como la razón principal de los resultados observados en este trabajo. Finalmente, se debe destacar que los coeficientes de correlación calculados para el modelo ( $r^2$  y  $r^2_{ajustado}$ ) no resultan sustancialmente diferentes ( $r^2$ : 0.97 y  $r^2_{ajustado}$ : 0.95). Este hecho, en conjunto con los resultados arrojados por la prueba de la F ( $43 > 4 \cdot 10^{-4}$ ) y la desviación estándar (0.97%) indican que el modelo determinado (Ec. 6.6) predice el comportamiento de las variables satisfactoriamente.

$$D^{mez} = 75.5 + 3.3x_1 + 4x_2 + 2.3x_1x_2 + 1.5x_1^2 - 2.6x_2^2 \quad (6.6)$$

En la Ec. 6.6,  $D$  representa el porcentaje de decoloración alcanzado por la mezcla después de 4h de foto-tratamiento. Asimismo,  $x_1$  y  $x_2$  corresponden respectivamente al  $\text{TiO}_2$  y pH expresados como variables sin dimensiones. Según las mejores condiciones operativas obtenidas (3.33 mg  $\text{TiO}_2$ / mg colorante y pH 7) resulta factible decolorar la mezcla 82% en 4h de foto-tratamiento en ausencia de peróxido. Aunque los porcentajes de decoloración obtenidos fueron bajos, se debe resaltar que en el caso de mezclas de colorantes, dichos porcentajes son generalmente inferiores a los observados durante la degradación de una sustancia a la vez (Baran *et al.*, 2008; Sakkas *et al.*, 2010), debido a las interacciones entre componentes y a la reducción de la absorbancia del medio, la cual afecta de manera apreciable a los procesos de naturaleza fotónica (Baran *et al.*, 2008; Chong *et al.*, 2010).

La presencia de color residual en el proceso heterogéneo traería como consecuencia principal un desempeño ineficiente del proceso aerobio, ya que como se indicó antes, el color resulta bastante complejo de degradar en un proceso aerobio (Jiang y Bishop, 1994; Quezada *et al.*, 2000; Li y Bishop, 2004). Por tal motivo se decidió agregar peróxido con el objetivo de mejorar la eficiencia fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$ -anatasa. La adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en dos niveles (290 y 580 mg/L) mejoró significativamente la extensión de la decoloración de la mezcla la cual pasó de 82 hasta 100%. Este hecho se atribuye a la reducción de las reacciones de recombinación hueco-electrón sobre el catalizador y a la obtención adicional radicales  $\text{HO}^\bullet$  como se indica en las Ecs. 6.7 y 6.8 (Augugliaro *et al.*, 2006; Baran *et al.*, 2008; Akpan y Hameed, 2009; Sakkas *et al.*, 2010).



Finalmente se debe señalar que el proceso de decoloración en fase heterogénea de la mezcla de compuestos azo se puede describir de manera satisfactoria mediante un modelo Langmuir-Hinshelwod. Dicho modelo sugiere un mecanismo de reacción en el que participan un pre-equilibrio de adsorción y una reacción superficial lenta como se indica en la Ec. 6.9 (Konstantinou y Albanis, 2004; Baran *et al.*, 2008; Akpan y Hameed, 2009).

$$\left(\frac{dC}{dt}\right) = -\frac{kKC}{1+KC} = -\frac{k_1C}{1+k_2C} \quad (6.9)$$

Los factores mencionados (pH, temperatura, dosis de catalizador, dosis de oxidante, la intensidad de radiación, etc.) influyen sobre los valores de  $k$  y  $K$ , los cuales son a su vez sensibles a la naturaleza del contaminante (Konstantinou y Albanis, 2004; Augugliaro *et al.*, 2006; Kaur y Singh, 2007; Baran *et al.*, 2008; Akpan y Hameed, 2009). Los valores de las constantes calculadas para el modelo Langmuir-Hinshelwod se describen en la Tabla 6.2.

**Tabla 6.2** Efecto del peróxido en la eficiencia de decoloración de colorantes azo

Concentración H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : mg/L	$k_1$	$k_2$	R <sup>2</sup>	Decoloración, %
0.0	1.66 10 <sup>-5</sup>	6.7 10 <sup>-5</sup>	0.99	82
290	2.74 10 <sup>-3</sup>	3.3 10 <sup>4</sup>	0.98	89
580	3.09 10 <sup>-3</sup>	3.3 10 <sup>4</sup>	0.98	99

**Nota:** Las condiciones operativas son: TiO<sub>2</sub>: 0.5 g/L; pH: 7.0; Tiempo: 4h. Las pruebas fueron realizadas por duplicado. Energía acumulada promedio durante las pruebas 1000± 17 kJ/L.

### 6.3.2 Tratamiento de Mezclas en Fase Homogénea: Fenton y foto-Fenton

En la Tabla 6.3 se puede apreciar que es posible remover el color de manera eficiente mediante procesos Fenton y foto-Fenton en fase homogénea. En el proceso foto-Fenton la decoloración (97%), la remoción de carbono (54%) y de aromáticos a 254 nm (64%) y 310 nm (75%) son alcanzadas después de 60 min de tratamiento. Aunque la eficiencia de decoloración obtenida mediante el proceso Fenton resulta inferior en un 10% comparado con lo observado con el proceso foto-Fenton, las diferencias observadas en la remoción de COD son de orden del 50% (Tabla 6.3). Estos hechos suponen que en el caso del proceso Fenton la transformación del compuesto original no se ha realizado del todo y que resulta factible la generación de un influente más recalcitrante (Sarria, 2003; Lapertot y Pulgarín, 2006).

**Tabla 6.3** Degradación de una mezcla de colorantes mediante procesos de oxidación.

Proceso	Dosis mg/L		Remoción COD %	Decoloración % $\lambda_{max}$ : 506 nm	Remoción aromáticos %		Biodegradación %
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sup>2+</sup>			310 nm	254 nm	
Fenton	200	10	27±3.0	87±1.62	41±1.7	25±1.8	45±3.3
Foto Fenton	200	10	54±3.5	97.1±0.2	75±2.0	69±1.3	86±2.8
TiO <sub>2</sub>	0.0	0.0	21±1.9	82±1.5	29±2.6	26±2.2	-
TiO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	580	0.0	90±2	99±0.5	93±3.1	85±2.7	-
Muestra no-tratada	0.0	0.0	-	-	-	-	10±1.2

**Nota:**

Concentración inicial de la mezcla de colorantes: 150 mg/L; COD: 63 mg C/L. Condiciones operativas para los ensayos con TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>: 0.5 g/L, pH: 7±0.2, duración 4h). Condiciones operativas para los ensayos Fenton y foto-Fenton (pH: 2.8±0.2, duración: 1h).

Las diferencias observadas en la eficiencia de remoción de color y de COD en procesos Fenton están relacionadas con el efecto de la radiación solar (capítulo 5). La radiación afecta de manera positiva el proceso Fenton debido al favorecimiento de las reacciones de descarboxilación (Ec. 6.10) y foto-reducción del catalizador (Ec. 6.2). Dichas reacciones no sólo permiten la remoción de carbono sino que facilitan la generación de oxidantes adicionales y la regeneración del catalizador (Pignatello *et al.*, 2006; Malato-Rodríguez *et al.*, 2009).



### 6.3.3 Selección de la Mejor Alternativa de pre-Tratamiento

La selección de la mejor alternativa de pre-tratamiento tiene como objetivo básico la generación de un efluente biodegradable garantizando los menores costos operativos y de instalación (Sarria, 2003; Gernjak, 2006; Hai *et al.*, 2007). Los ensayos preliminares practicados sobre la mezcla de colorantes indicaron que se trata de una sustancia recalcitrante (Tabla 6.3, mezcla no-tratada) debido a la escasa degradación alcanzada después de 28 d. Por otro lado, la biodegradación (99% en 5d) alcanzada por la sustancia de referencia (4-clorofenol, 150 mg/L), sugiere que el consorcio microbiano es apto para la degradación de una sustancia tóxica y que la escasa biodegradación observada en la mezcla de colorantes es atribuible a su naturaleza del contaminante (Test OECD-302B, 1992; Amat *et al.*, 2009).

El proceso asistido con TiO<sub>2</sub>-anatasa resultó interesante como alternativa de pre-tratamiento ya que logró una remoción aceptable de color (82%) aún en ausencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Tabla 6.3). Asimismo, debido a que el catalizador podría ser reutilizado (5-10 veces) los costos de operación podrían ser reducidos de manera apreciable (Baran *et al.*, 2008; Gaya y Abdullah, 2008; Akpan y Hameed, 2009). Sin embargo, el pre-tratamiento con TiO<sub>2</sub> presentó dos desventajas: 1) la necesidad de etapas de sedimentación para la recuperación del catalizador y, 2) la presencia de color residual (Geissen *et al.*, 2001; Pantelis *et al.*, 2006), siendo esta última la más negativa debido a la escasa biodegradabilidad de los colorantes en medio aerobio (Rai *et al.*, 2005). Finalmente, se debe indicar que los ensayos de biodegradación no fueron aplicados al proceso heterogéneo, debido a que el TiO<sub>2</sub> no logró una decoloración razonable de la muestra y en el caso del sistema (TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) la decoloración y la remoción de carbono resultaron prácticamente completas (Tabla 6.3).

En lo que se refiere a los procesos Fenton, los cuales no requieren el desarrollo de un sistema de reacción costoso y no están limitados temporalmente; la biodegradación limitada del compuesto original (45%, Tabla 6.3) y la presencia de peróxido residual (30% de la dosis inicial) reducen la posibilidad de éxito de un proceso híbrido, ya que las sustancias presentes en el medio de

reacción conservan las características del compuesto inicial generando un efluente menos biodegradable (Pulgarín *et al.*, 1999; Sarria, *et al.*, 2002; Lapertot y Pulgarín, 2006).

Por otra parte, la mezcla tratada mediante foto-Fenton fue biodegradada 86% después de 28 d. Teniendo en cuenta que en dicho ensayo se estudia la degradación en condiciones aproximadas a las encontradas en sistemas de tratamiento de aguas urbanas (Test OECD-302B, 1992), resulta probable que mediante el proceso foto-Fenton se genere un efluente susceptible de ser degradado mediante un esquema híbrido (Sarria, 2003; Lapertot y Pulgarín, 2006; Lapertot *et al.*, 2008).

Los resultados anteriores sugieren que el proceso foto-Fenton presenta las mejores características para operar de manera eficiente mediante un esquema híbrido químico-biológico. Asimismo, el proceso foto Fenton resulta ventajoso frente al proceso asistido con  $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$  en razón a los menores tiempos de reacción (1h vs 4h) y los menores consumos de oxidante (1.3 mg  $\text{H}_2\text{O}_2$ /mg colorante vs 3.86 mg  $\text{H}_2\text{O}_2$ /mg colorante). Esto trae como consecuencia menores costos operativos y de instalación (Blanco y Malato, 2003; Sarria, 2003; Malato-Rodríguez *et al.*, 2009). Muñoz y colaboradores (2005; 2006), señalan que los procesos en fase heterogénea por lo general están en desventaja frente a los procesos en fase homogénea debido a que requieren mayores aéreas de captación y la inyección de oxidantes adicionales para lograr resultados equivalentes. Este hecho se debe a las limitaciones de transferencia de masa y con la ineficiencia fotocatalítica del semiconductor empleado respectivamente (Konstantinou y Albanis, 2004; Baran *et al.*, 2008; Gaya y Abdullah, 2008; Malato-Rodríguez *et al.*, 2009).

Sin embargo, el desarrollo de semiconductores dopados con metales (nobles y de transición) y el uso de nano-partículas (soportadas y en solución) se muestran como alternativas prometedoras en el campo de la foto-catálisis (Gumy *et al.*, 2006; Malato-Rodríguez *et al.*, 2009; Chong *et al.*, 2010).

#### **6.3.4 Análisis de Robustez del pre-Tratamiento: Presencia de Auxiliares Químicos**

Los cambios de concentración, la presencia de agentes secuestrantes de radicales  $\text{HO}^\bullet$  (NaCl, KCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , alcoholes, iones fosfato y carbonato) y el tratamiento de mezclas de contaminantes son reconocidos como problemas básicos en procesos de oxidación (Ergas *et al.*, 2006; Pignatello *et al.*, 2006), ya que conducen generalmente a bajas eficiencias de remoción de los contaminantes y mayores consumos de reactivos (Lu *et al.*, 2005; Hai *et al.*, 2007; Malato-Rodríguez *et al.*, 2009; Chong *et al.*, 2010).

En la Tabla 6.4 se puede apreciar que el efecto de la presencia de auxiliares no supone una reducción notable en la eficiencia de la decoloración del influente ni en la remoción de aromáticos a 254 y 310 nm.



Aunque resultan sorprendentes los datos, se debe indicar que el efecto de los auxiliares químicos es ampliamente variable en el tratamiento de colorantes (Ntampeglitis *et al.*, 2006; Dong *et al.*, 2007), llegando inclusive en algunos casos a mejorar la eficiencia de degradación de los mismos (Ashraf *et al.*, 2006). De manera general, concentraciones de sales del orden de 1-5 g/L (CaCl<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub>, NaCl, KNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>) muestran un efecto variable sobre la eficiencia de degradación colorantes ácidos, mordentes, directos y reactivos mediante procesos Fenton (Aplin y Waite, 2000; Dutta *et al.*, 2002; Ashraf *et al.*, 2006; Dong *et al.*, 2007; Elmorsi *et al.*, 2010).

**Tabla 6.4** Eficiencia del proceso foto-Fenton en presencia de auxiliares químicos

Sistema	Decoloración %	Remoción aromáticos %		k L <sup>2</sup> kJ <sup>-1</sup> mg <sup>-1</sup>	Tiempo, min (Energía, kJ/L)
		254 nm	310 nm		
Mezcla <sup>1</sup>	97±0.7	69±1.5	72±1.7	0.334	60 (275±11)
Mezcla+auxiliares <sup>2</sup>	98±1.1	76±1.4	73±1.5	0.200	90 (423±15)
Mezcla+auxiliares <sup>3</sup>	96±0.8	72±1.3	76±1.9	0.119	90(433±13)

**Nota:**

<sup>1</sup>Mezcla de 150 mg/L (50 mg/L cada colorante) en ausencia de auxiliares químicos.

<sup>2</sup>Mezcla+NaCl (1 g/L)+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 g/L)+acetato (1 g/L), <sup>3</sup>Mezcla+NaCl (1 g/L)+Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1g/L)+acetato (1g/L)+almidón (1 g/L). Las pruebas se realizaron por duplicado en el reactor R<sub>2</sub>. La constante cinética corresponde a un modelo de orden dos.

Las reducciones en la eficiencia observadas durante la degradación de aromáticos (Dezotti *et al.*, 2004; Bacardit *et al.*, 2007), solventes orgánicos (Siedlecka *et al.*, 2007) y colorantes (Hu *et al.*, 2003; Riga *et al.*, 2007; Elmorsi *et al.*, 2010) resultan marginales en procesos foto asistidos, teniendo como efecto negativo el aumento del tiempo de reacción (Aplin y Waite, 2001; Bacardit *et al.*, 2007; Malato-Rodríguez *et al.*, 2009). A este respecto (Dezotti *et al.*, 2004; Bacardit *et al.*, 2007) señalan que durante el tratamiento de fenoles (fenol, 4-clorofenol), en presencia de concentraciones variables de NaCl (2.5-50 g/L), la eficiencia de remoción de carbono (COD) sólo se ve afectada por la concentración de peróxido. La formación de complejos de Fe<sup>3+</sup>-Cl<sup>-1</sup> indican los autores, reduce la velocidad de regeneración del catalizador lo cual aumenta los tiempos requeridos para alcanzar eficiencias equivalentes de remoción de contaminantes.

Por otra parte, la presencia de carboxilatos (acetato, oxalato), favorece las reacciones LMCT (*Ligand to Metal Charge Transfer Complex*), aumentando la velocidad de foto-reducción del catalizador (Feng y Nansheng, 2000; Neyens y Baeyens, 2003; Gogate y Pandit, 2004; Pignatello *et al.*, 2006; Kwan y Chu, 2007) e impidiendo la precipitación del Fe<sup>3+</sup> y/o la formación de complejos Fe<sup>3+</sup>-Fe<sup>2+</sup>-Cl<sup>-</sup> a pH ácido (Pignatello, 1992; Park y Choi, 2007).

Se puede pensar que existe un efecto compensatorio en la eficiencia de decoloración de la mezcla sintética y los auxiliares químicos seleccionados (Tabla 6.4). En el primer caso, la presencia de sales reduce la velocidad de decoloración debido a la formación de especies con menor poder oxidante (Pignatello *et al.*, 2006; Dong *et al.*, 2007; Elmorsi *et al.*, 2010). Posteriormente, la presencia de acetato reduce el impacto negativo de la presencia tanto del almidón como de las sales.

Las reducciones observadas en la constante cinética de decoloración en este trabajo (1.7 hasta 2.8 órdenes) están de acuerdo por lo reportado en otros autores para la remoción de colorantes azo en presencia de concentraciones variables de sales (NaCl y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 hasta 60 g/L) (Dutta *et al.*, 2002; Dezotti *et al.*, 2004; Dong *et al.*, 2007; Riga *et al.*, 2007; Elmorsi *et al.*, 2010). Sin embargo, se debe recordar que los resultados mostrados representan sólo una pequeña fracción de los contaminantes presentes en un efluentes textil (IPPC, 2003; Pinheiro *et al.*, 2004; Sponza, 2006).

### **6.3.5 Análisis de Robustez del pre-Tratamiento: Cambios de Concentración**

En un sistema híbrido la etapa de pre-tratamiento debe en un principio responder de manera eficiente a los cambios en los parámetros del influente, con el propósito de reducir el impacto negativo sobre el proceso de pos-tratamiento. En el caso de los efluentes textiles los cambios de concentración resultan bastante comunes (O'Neill *et al.*, 1999; Pinheiro *et al.*, 2004), por lo que el efecto sobre el proceso híbrido debe ser conocido de manera precisa.

En la Tabla 6.5 se puede apreciar que la eficiencia de decoloración y de remoción de aromáticos (a 254 y 310 nm) fue poco afectada por el cambio de concentración de la mezcla. Asimismo, en la Tabla 6.5 se señala que dichos cambios no afectaron de manera notable la biodegradabilidad del influente tratado mediante foto-Fenton; siempre y cuando se mantenga las mismas relaciones entre reactivo-colorante (1.33 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ mg colorante y 0.05 mg Fe<sup>2+</sup>/mg colorante).

Debido a que las eficiencias de remoción de carbono orgánico, color y aromáticos permanecen prácticamente constantes en el pre-tratamiento (Tabla 6.5), la reducción en la eficiencia de biodegradación puede ser atribuida a la presencia de mayores concentraciones residuales de compuestos aromáticos sulfonados (Arslan-Alaton *et al.*, 2009). Dichos compuestos, por lo general, afectan de manera más negativa la robustez del pos-tratamiento debido a que resultan más tóxicos y/o recalcitrantes que los propios colorantes. Este hecho se evidencia directamente mediante la determinación de la eficiencia de remoción aromaticidad residual a partir del índice SUVA (*Specific Ultraviolet Absorption*). El cual indica para el caso del efluente pre-tratado de 150 y 600 mg/L que la remoción de aromáticos con absorbancia a 254 nm fue del orden del 58 y 25% respectivamente (Tabla 6.5).

**Tabla 6.5** Evaluación de la robustez del proceso de pre-tratamiento

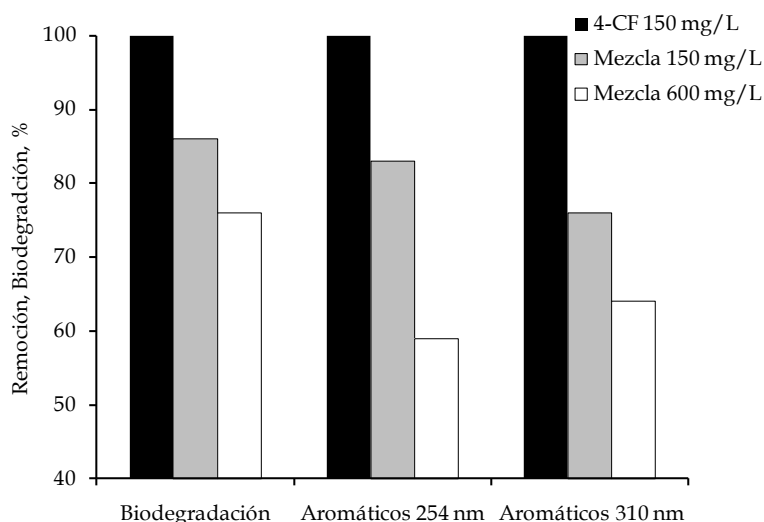
Concentración, influente mg/L	Pre-tratamiento foto-Fenton				Pos-tratamiento	
	Remoción COD %	Remoción Índice SUVA %	Decoloración %	Remoción aromáticos % 254 nm	310 nm	Biodegradación %
150*	57.5	58	98.6	75±2	68.5±1	86±3
600**	56.6	25	97.6	64±3	60±4	76±3

**Nota:**

\*COD inicial: 63±1.7 mg/L, \*\* COD inicial: 252±1. mg/L

Los resultados reportados en este trabajo tanto para la biodegradación (70-90%) como para la remoción de aromáticos a 254 (40-90%) y 310 (50-80%) nm son equivalentes a los alcanzados por otros autores (Tantak y Chaudari, 2006; García-Montaña *et al.*, 2006; 2007; Lodha y Chaudari, 2007). Se debe advertir que en los casos mencionados las eficiencias de degradación fueron logradas después de un periodo variable de aclimatación (20-50 d) de un SBR (*Sequencing Batch Reactor*) para el tratamiento de un colorante (20-250 mg/L) a la vez.

Los datos presentados en la Figura 6.2 resultan alentadores para el desarrollo de sistemas de tratamiento híbridos, puesto que en todos los casos el influente tratado corresponde a mezclas de colorantes más concentradas (150-600 mg/L). Sin embargo, las menores remociones del contenido aromático expresado como SUVA, suponen un riesgo sensible para la estabilidad del proceso de pos-tratamiento debido a su recalcitrancia.



**Figura 6.2** Eficiencia de degradación durante los ensayos de biodegradabilidad

**Nota:** Las pruebas de foto-tratamiento fueron realizadas en el reactor R<sub>2</sub>. Los análisis de biodegradabilidad de los efluentes foto-tratados se realizaron por duplicado.

## 6.4 Conclusiones

A partir del estudio de tres procesos de oxidación avanzada ( $\text{TiO}_2$ -anatasa, Fenton y foto-Fenton) y de ensayos de biodegradación fue posible determinar la factibilidad de desarrollar un sistema híbrido químico-biológico para el tratamiento una mezcla de colorantes azo.

El proceso fotocatalítico en fase heterogénea ( $\text{TiO}_2$ -anatasa) logró la decoloración (82%) de una mezcla de 150 mg/L de los colorantes RA151, NA7 y AA13 a pH neutro y en ausencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Aunque la presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (580 mg/L) permitió lograr eficiencias de remoción de color y carbono del 99 y 90%, los tiempos de residencia requeridos (4h) y los mayores consumos de oxidante ( $3.66 \text{ mgH}_2\text{O}_2/\text{mg colorante}$ ) se presentaron como las principales desventajas.

Los procesos Fenton y foto-Fenton lograron la decoloración en porcentajes variables de la mezcla de tres colorantes (150 mg/L) en 1h de tratamiento. La menor biodegradabilidad (45%) observada en el efluente pre-tratado mediante el proceso Fenton podría estar relacionada con las menores eficiencias de decoloración (87%) y de remoción de carbono (27%), las cuales sugieren la presencia de estructuras orgánicas que conservan el carácter recalcitrante de los compuestos originales.

En el caso del proceso foto-Fenton tanto la biodegradabilidad del efluente (86%) como los porcentajes de remoción de carbono (54%) y aromáticos indican que el efluente presenta características que lo hacen susceptible de ser degradado mediante un proceso aerobio de post-tratamiento.

El efecto limitado de la presencia de auxiliares químicos en la eficiencia de decoloración indican que el proceso foto-Fenton presenta una robustez operativa significativa. No obstante, debido al número limitado de auxiliares químicos empleados los resultados obtenidos deben interpretarse con precaución ya que el efecto de sustancias tales como fosfatos, grasas y carbonatos en efluentes textiles podría reducir de manera apreciable las eficiencias observadas.

Aunque el efecto del cambio de concentración entre 150 y 600 mg/L condujo a una reducción marginal en la biodegradabilidad del efluente (10%), la baja remoción del contenido aromático expresado como índice SUVA de la muestra de 600 mg/L suponen un riesgo sensible en la estabilidad de un proceso híbrido debido a su recalcitrancia.

# 7

## *Degradación de Mezclas de Colorantes Azo Mediante un Proceso foto-Fenton-Aerobio: Análisis de eficiencia y de Estabilidad*

### **Resumen**

*En este trabajo se evaluó una estrategia híbrida secuencial foto-Fenton-aerobia para la degradación de una mezcla de concentración variable de los colorantes azo rojo ácido 151 (RA151), naranja ácido 7 (NA7) y azul ácido 113 (AA113). Durante el pre-tratamiento foto-Fenton fue posible decolorar 98, 97 y 96% tres mezclas de 150, 300 y 600 mg/L en menos de 60 min. En la etapa de pos-tratamiento se evidenció que para los tres efluentes estudiados resultó factible la eliminación de la absorbancia a 254 nm 98, 96 y 72%, respectivamente mediante un proceso aerobio en un SBR (Sequencing Batch Reactor) con un TRH (Tiempo de Retención Hidráulica) de 48h. Asimismo, se observó que la estabilidad del pos-tratamiento fue afectada por la eficiencia de remoción de contenido aromático en la etapa de pre-tratamiento como lo indican los valores del índice SUVA (Specific Ultraviolet Absorption). A partir de los análisis realizados es posible sugerir que la reducción del índice SUVA en 48% durante el pre-tratamiento permitiría la operación robusta del proceso híbrido, debido a la reducción de la concentración de compuestos aromáticos con carácter recalcitrante.*

**Palabras clave:** Aerobio, biodegradabilidad, foto-Fenton, híbrido

### **Adaptado de:**

*Degradation of Azo Dyes Mixtures Through and Hybrid photo-Fenton-Aerobic strategy. Analysis of efficiency and stability of the process.*

## 7.1 Introducción

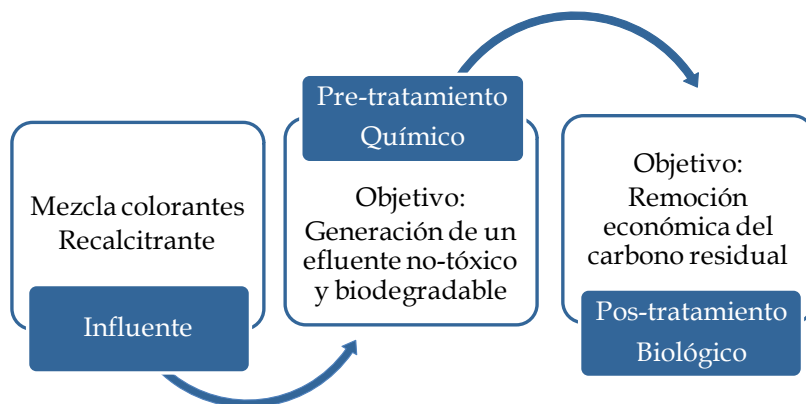
Los procesos anaerobios-aerobios constituyen en la actualidad una alternativa muy adecuada para el tratamiento de colorantes (dos Santos *et al.*, 2005; van der Zee y Villaverde, 2005; Buitrón *et al.*, 2006; Pandey *et al.*, 2007; van der Zee y Cervantes, 2009). Sin embargo, la necesidad de aclimatación, los tiempos elevados de residencia y la elevada recalcitrancia de algunos colorantes se presentan como las mayores limitantes encontradas para su operación estable (Libra *et al.*, 2004; Anjaneyulu *et al.*, 2005; Rai *et al.*, 2005; Hai *et al.*, 2007).

Es importante resaltar que la presencia de colorantes y auxiliares de tinción en un efluente textil, así como la gran variabilidad observada en parámetros como pH, DQO (*Demanda Química de Oxígeno*), DBO<sub>5</sub> (*Demanda Biológica de Oxígeno a cinco días*), hacen que dichos efluentes sean particularmente difíciles de degradar mediante una sola alternativa (Rodríguez *et al.*, 2002; Anjaneyulu *et al.*, 2005; Rai *et al.*, 2005; Hai *et al.*, 2007; Lodha y Chaudari, 2007; Peres *et al.*, 2007). Por tal razón, el estudio de procesos que permitan responder a la gran variabilidad y complejidad de los efluentes textiles está recibiendo especial atención (Sarria *et al.*, 2002; Arslan-Alaton and Teksoy, 2007; Rodrigues *et al.*, 2009). Los sistemas híbridos acoplados se muestran como una estrategia eficiente para el manejo de sustancias recalcitrantes debido a su mayor robustez (Pulgarín *et al.*, 1999; Sarria *et al.*, 2002; Hai *et al.*, 2007; Malato-Rodríguez *et al.*, 2007; Marsolek *et al.*, 2008). Un sistema híbrido acoplado se compone de por lo menos una etapa de pre- y pos-tratamiento, las cuales podrían utilizar tanto procesos químicos como biológicos para la eliminación de compuestos xenobióticos (Hai *et al.*, 2007).

La combinación de procesos es aplicada frecuentemente de manera secuencial debido a que las especies oxidantes generadas (radicales HO<sup>•</sup>, HO<sub>2</sub><sup>•</sup>, O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) y los reactivos empleados (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> principalmente) poseen un efecto bactericida (Sarria, 2003; Marsolek *et al.*, 2008; Malato-Rodríguez *et al.*, 2009). Aunque resulta factible el acoplamiento de diferentes procesos químicos (adsorción, coagulación-floculación, electrocoagulación), filtración con membranas, de oxidación avanzada (fotoquímicos, electroquímicos, sonoquímicos, supercríticos, ozono) con procesos biológicos (Fongsatikul *et al.*, 2004; Sudarjanto *et al.*, 2006; Peres *et al.*, 2007; Mitros *et al.*, 2007; Arslan-Alaton *et al.*, 2008; Harrelkas *et al.*, 2008; Lu *et al.*, 2009; Rodrigues *et al.*, 2009; Tejocote *et al.*, 2010).

Los sistemas híbridos tipo foto-Fenton-aerobio resultan particularmente interesantes, debido a los menores costos operativos y la adaptabilidad de los procesos biológicos para la degradación de compuestos recalcitrantes (Anjaneyulu *et al.*, 2005; Pignatello *et al.*, 2006; García-Montañaño *et al.*, 2006, 2007; Oller *et al.*, 2007; Ballesteros *et al.*, 2009). En este tipo de procesos (Figura 7.1), la etapa de pre-tratamiento es usada de manera frecuente para modificar la estructura compleja de las sustancias de interés de tal manera que es posible lograr una reducción de su toxicidad y/o

recalcitrancia (Torres *et al.*, 2003; Mohanty *et al.*, 2005; Mandal *et al.*, 2010). Posteriormente, en la etapa de pos-tratamiento un consorcio microbiano o cepas específicas tienen como objetivo principal la remoción del carbono residual constituido generalmente por aminas aromáticas, ácidos carboxílicos y aromáticos poli-sustituidos (Spadaro *et al.*, 1994; Vautier *et al.*, 2001; Pignatello *et al.*, 2006; García-Montaño *et al.*, 2006; Peres *et al.*, 2007; Xu *et al.*, 2008).



**Figura 7.1** Esquema conceptual de un proceso de tratamiento híbrido acoplado

De manera general, los procesos aerobios en reactores SBR (*Sequencing Batch Reactor*) han sido usados con resultados satisfactorios para la degradación de compuestos tóxicos y recalcitrantes (Buitrón *et al.*, 2004; van der Zee y Villaverde, 2005). Este hecho unido a su bajo costo, simplicidad y flexibilidad operativa constituyen las razones más extendidas para su aplicación en el desarrollo de sistemas acoplados (Buitrón *et al.*, 2006; García-Montaño *et al.*, 2006; Rodrigues *et al.*, 2009). El efluente resultante del pre-tratamiento debe reunir características tales como mayor biodegradabilidad, ausencia del contaminante original y de cualquier reactivo que pueda inhibir el consorcio microbiano (Pulgarín *et al.*, 1999; Sarria *et al.*, 2002, Gernjak *et al.*, 2006), con el objetivo de permitir la operación eficiente del pos-tratamiento y garantizar a su vez la operación económica y robusta del proceso acoplado.

Actualmente, los costos operativos, la presencia de peróxido residual y de estructuras recalcitrantes continúan siendo las limitantes más importantes encontradas para el desarrollo de sistemas acoplados secuenciales (Sarria *et al.*, 2002; Gernjak *et al.*, 2006; Marsolek *et al.*, 2008). Sin embargo, cuando los sistemas de tratamiento operan de manera acoplada (Figura 7.1) es posible una reducción de algunos de los impactos mencionados en el párrafo anterior (Muñoz *et al.*, 2005; Peral *et al.*, 2006; Hai *et al.*, 2007). El tratamiento de colorantes ha sido estudiado mediante esquemas foto-Fenton-aerobio, teniendo como objetivos la selección de la estrategia de pre-tratamiento y el estudio del impacto de la dosis de reactivos y del tiempo de reacción en la biodegradabilidad del influente (Rodríguez *et al.*, 2003; Sarria *et al.*, 2003; García-Montaño *et al.*, 2006; 2008).

Aunque los cambios de concentración y la presencia de más de un colorante en el efluente textil resulta bastante común (O'Neill *et al.*, 1999; Cervantes *et al.*, 2006), el tratamiento de mezclas de colorantes y el impacto de los cambios de concentración en la eficiencia de los procesos de pre y pos-tratamiento han sido poco estudiados (Hai *et al.*, 2007). El hecho anterior limita tanto la oportunidad de determinar los parámetros de mayor impacto sobre el proceso acoplado como la posibilidad de establecer estrategias para optimizar su operación.

Por este motivo, el objetivo del presente trabajo es la evaluación de la robustez de una estrategia foto-Fenton-aerobia para la degradación de mezclas de concentración variable (150, 300 y 600 mg/L) de los colorantes rojo ácido 151 (RA151), naranja ácido 7 (NA7) y azul ácido 113 (AA113). En la etapa de pre-tratamiento, se determinará el efecto de los cambios de concentración en la eficiencia de decoloración, de remoción de aromáticos y en la constante cinética de decoloración. En la etapa de pos-tratamiento se evaluará el impacto de los cambios en los parámetros del efluente pre-tratado en la eficiencia operativa de un proceso aerobio en un SBR (*Sequencing Batch Reactor*). El trabajo busca inicialmente identificar los parámetros que permitirían la operación robusta del proceso híbrido y sugerir alternativas para reducir el impacto de los cambios del influente en la estabilidad del proceso.

## 7.2 Materiales y Métodos

### 7.2.1 Materiales

AA113 (C.I. 26360,  $\lambda_{\text{máx}}$ : 567 nm, 50% peso, Sigma-Aldrich). Los colorantes NA7 (C.I: 15510,  $\lambda_{\text{máx}}$ : 484 nm) y RA151 (C.I. 26900,  $\lambda_{\text{máx}}$ : 514 nm) son de tipo comercial y de pureza desconocida (Clariant S.A. de C. V.).  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich, ACS, 97%).  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50% peso, Reproquifin S.A de C.V.).  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (Sigma Aldrich, ACS, 99%).  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Sigma Aldrich, ACS, 96% peso). NaOH (Sigma Aldrich, ACS, 96% peso). Acetato de sodio (Sigma Aldrich, ACS, 99% peso). Metanol y dicloroetano (grado HPLC, J. T. Baker). Las soluciones base de colorantes y reactivos fueron preparadas con agua des-ionizada (*Elix3, Water Purification System MILLIPORE®*). Las mezclas de colorantes fueron diluidas con agua proveniente de la red municipal hasta alcanzar la concentración requerida en cada prueba.

### 7.2.2 Métodos Analíticos

La metodología aplicada y las condiciones operativas utilizadas en los análisis de Espectrofotometría UV-visible (*UV-visible, sección 4.6.2 Determinación de Mezclas de Colorantes Mediante Espectrofotometría*), HPLC (*sección 4.6.4*), CG/EM (*Cromatografía de Gases Acoplada a Espectrofotometría de Masas, sección 4.6.5*), peróxido (*sección 4.7*) y COD (*Carbono Orgánico Disuelto, sección 4.8*) fueron descritas en el capítulo 4. La remoción del contenido aromático a 254 y 310 nm



fue determinada sobre muestras no filtradas (sección 4.10). La reducción de la aromaticidad de las muestras fue calculada a partir del índice SUVA (*Specific Ultraviolet Absorption, cm<sup>-1</sup> mg C<sup>-1</sup> L*) según lo indicado en la sección 4.10.

### **7.2.3 Descripción de los Reactores Empleados**

#### **7.2.3.1 Reactor Solar**

El pre-tratamiento de las mezclas de colorantes se realizó en el reactor R<sub>2</sub> de 2.5 L de capacidad el cual es descrito en la sección 4.3.3. La energía acumulada por el reactor expresada en (kJ/L) fue calculada de acuerdo con lo indicado en la sección 4.4.

#### **7.2.3.2 Reactor Biológico**

El pos-tratamiento aerobio se realizó en un SBR (*Sequencing Batch Reactor*) fabricado en vidrio comercial de 3.5 L. El volumen de operación fue fijado en 2.5 L mientras que el volumen de intercambio en 50% en cada ciclo. Los detalles de la operación son descritos en la sección 4.5. El influente consistió en una mezcla pre-tratada de los tres colorantes azo, co-sustrato (acetato de sodio 190±10 mg COD/L) y medio mineral según lo descrito en APHA, (1999). El SBR fue inoculado con 2.5 g SSV/L con lodos provenientes de una planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) de la ciudad de Querétaro, (QRO, México). El reactor aerobio operó en cuatro etapas: sedimentación (15 min), decantación (5 min), alimentación (5 min), y reacción 24 h (TRH: 48 h). Los análisis de SST y SSV fueron realizados semanalmente según lo indicado en los métodos estándar de análisis de aguas (APHA, 1999).

### **7.2.4. Metodología Aplicada**

La estrategia híbrida foto-Fenton-aerobia propuesta para el tratamiento de mezclas de colorantes consta de dos etapas. En la primera de ellas, a partir de un proceso foto-Fenton, se buscará la decoloración de las mezclas y la generación de estructuras potencialmente biodegradables. Asimismo, se establecerá el impacto de los cambios de concentración en la eficiencia del proceso. Teniendo como variables de respuesta la decoloración, la remoción de COD, de aromáticos (254 y 310 nm) y aromaticidad del efluente expresada como índice SUVA. La segunda fase del trabajo se centrará en el estudio de los efectos de los cambios de las características del efluente pre-tratado en la eficiencia y estabilidad del proceso biológico aerobio, así como en la determinación de los parámetros de mayor impacto en la robustez del proceso híbrido propuesto.

El pre-tratamiento de las mezclas de colorantes (150, 300 y 600 mg/L) fue realizado en el reactor R<sub>2</sub> usando reactivo Fenton (Fe<sup>2+</sup>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). La dosis de reactivos requerida para la decoloración fue fijada en 1.33 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 6.6<sup>-2</sup> mg Fe<sup>2+</sup> por mg colorante presente. En todos los experimentos, la

mezcla de colorantes (pH  $2.8 \pm 0.2$ ), la solución de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y el  $\text{H}_2\text{O}_2$  fueron suministradas secuencialmente. El experimento da inició cuando el  $\text{H}_2\text{O}_2$  es inyectado al tanque de mezclado del reactor (Sección 4.3.3).

El pre-tratamiento fue realizado en un horario comprendido entre las 10AM-3PM. Cada experimento tuvo una duración de 60 min (aproximadamente  $290 \pm 15$  kJ/L de energía acumulada). Las pruebas de foto-tratamiento se realizaron al menos tres veces por semana entre septiembre de 2008 hasta Febrero de 2009. El proceso aerobio en el SBR operó de manera continua en el mismo periodo de tiempo, el seguimiento de variables como el porcentaje de decoloración, la remoción de aromáticos, el peróxido residual y el porcentaje de remoción de carbono fue realizado sobre todos los efluentes pre y pos-tratados diariamente.

### 7.3. Resultados

#### 7.3.1 Pre-tratamiento de Colorantes Mediante foto-Fenton

Resulta bastante conocido que los cambios de concentración traen como desventaja una reducción variable en la eficiencia de un proceso foto-asistido (Aleboye *et al.*, 2008; Prato-Garcia y Buitrón, 2009; Ramírez *et al.*, 2009; Chang *et al.*, 2010). No obstante, mediante las dosis de reactivo Fenton seleccionada ( $1.33 \text{ mg H}_2\text{O}_2 / \text{mg colorante}$  y  $6.6 \cdot 10^{-2} \text{ mg Fe}^{2+} / \text{mg colorante}$ ) fue posible decolorar 97% las tres concentraciones seleccionadas (Tabla 7.1). En el caso de las concentraciones de 150 y 600 mg/L se observó una reducción del orden del 6% en la eficiencia de remoción del contenido aromático a 254 y 310 nm.

**Tabla 7.1** Desempeño del proceso de pre-tratamiento foto-Fenton

Mezcla, mg/L	Dosis $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ mg/mg	Decoloración, %	Remoción COD, %	Remoción de aromáticos %		
				254 nm	310 nm	Índice SUVA
150*	200/10	$98.5 \pm 0.2$	$57 \pm 2.1$	$78 \pm 1.0$	$70 \pm 0.9$	59
300**	400/20	$96.9 \pm 0.3$	$56.5 \pm 1.8$	$76.1 \pm 0.9$	$70.5 \pm 0.7$	48
600***	800/40	$96.1 \pm 0.3$	$54.5 \pm 2$	$72 \pm 0.5$	$64.5 \pm 0.4$	23

**Nota:**

\* COD<sub>i</sub>:  $63 \pm 1.9$  mg/L, Energía acumulada  $272 \pm 15$  kJ/L; \*\* COD<sub>i</sub>:  $125 \pm 2.2$  mg/L, Energía acumulada  $305 \pm 20$  kJ/L; \*\*\* COD<sub>i</sub>:  $252 \pm 2.3$  mg/L Energía acumulada  $283 \pm 14$  kJ/L.

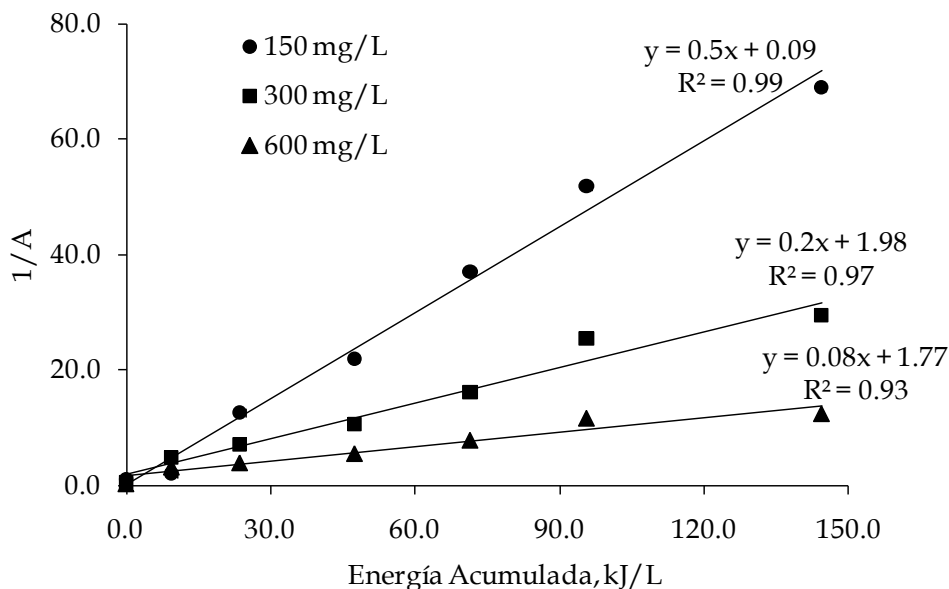
Los resultados anteriores son de gran interés en el caso de tratamiento de efluentes textiles, puesto que a pesar de los cambios en el influente las eficiencias de remoción fueron aproximadamente constantes. Este hecho, facilitaría aumentar la robustez de un proceso de post-tratamiento biológico debido a la homogeneidad del efluente pre-tratado (Sarria *et al.*, 2002; Hai *et al.*, 2007).

Las reducciones en la eficiencia del pre-tratamiento (Tabla 7.1), aunque marginales, están relacionadas con la reducción de la transmitancia de la mezcla. El aumento de la absorbancia reduce el número de fotones disponibles afectando la eficiencia de las reacciones de foto-reducción (Ec. 7.1) y foto-d Descarboxilación (Ec. 7.2). Dichas reacciones permiten la regeneración del  $Fe^{2+}$  y la formación de más radicales  $HO^\bullet$  como se indica en la Ec. 7.3 (Pignatello *et al.*, 2006; Torrades *et al.*, 2008).



Se debe destacar, que el mantenimiento de las proporciones entre los reactivos y el contaminante redujo el efecto de las reacciones de recombinación de radicales libres descritas en el capítulo 5 (Ecs. 5.3 a 5.6); teniendo como ventaja directa la reducción marginal en la eficiencia de degradación (Neyens y Baeyens, 2003; Pignatello *et al.*, 2006).

Aunque la estrategia anterior permite favorecer la eficiencia del pre-tratamiento manteniendo porcentajes de decoloración aproximadamente constantes, los cambios de concentración afectan la constante cinética de decoloración debido a una reducción en la velocidad de regeneración del catalizador como se indicó en las Ecs. 7.1 y 7.2 (Figura 7.2).



**Figura 7.2** Perfil cinético de decoloración de las mezclas de colorantes.

**Nota:** Las dosis de reactivo se indican en la Tabla 7.1. Las constantes calculadas corresponden a cinéticas de orden dos. El termino A corresponde a la absorbancia de la mezcla a 506 nm.

Durante el pre-tratamiento se presentaron dos regiones bastante diferenciables con respecto a la eficiencia de decoloración. En la región E<sub>1</sub> (Figura 7.3a), se presentó una decoloración prácticamente total de la mezcla; lo cual se relaciona con la formación rápida de radicales HO• (Ec. 7.3) a partir del reactivo Fenton (Figura 7.3b).

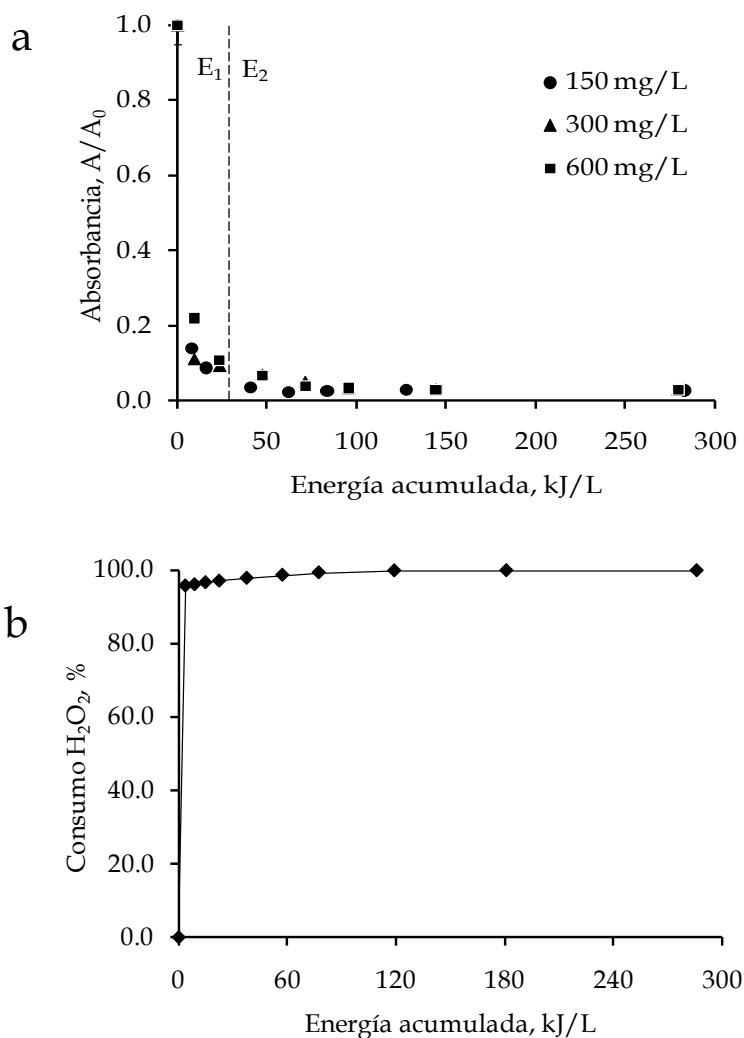
En la región E<sub>2</sub>, la decoloración permaneció prácticamente constante debido a la ausencia de peróxido (Figura 7.3b), el cual es considerado como el responsable de la producción de especies oxidantes en procesos Fenton (Neyens y Baeyens, 2003; Pignatello *et al.*, 2006). La eliminación del color residual en la región E<sub>2</sub> se pudo llevar a cabo mediante fotólisis del colorante (Ec. 7.4), teniendo como fuentes adicionales de radicales HO• las reacciones de foto-reducción (Ec. 7.1) y foto-d Descarboxilación (Ec. 7.2).



Se debe indicar que los sub-productos generados mediante procesos de oxidación avanzada son altamente dependiente del tipo y posición de los grupos sustituyentes y del número de anillos presentes (Arslan-Alaton *et al.*, 2009). Los análisis de UV-visible, HPLC y CG/EM señalaron la presencia de dos grupos importantes de sub-productos de degradación: compuestos aromáticos y ácidos carboxílicos. Una de las principales estructuras aromáticas detectadas durante el pre-tratamiento fue el anhídrido ftálico el cual ha sido reportado como un sub-producto de la hidroxilación de compuestos tipo naftaleno (Spadaro *et al.*, 1994). La subsecuente oxidación de dicha estructura permitiría la formación de compuestos más simples como ácidos carboxílicos (Vidongopal *et al.*, 1996; Arslan-Alaton *et al.*, 2009).

Los ácidos carboxílicos detectados mediante HPLC (maléico, malónico, succínico, oxálico y acético) tienen una gran importancia durante el foto-tratamiento, ya que su eliminación vía reacciones tipo LMCT (*Ligand to Metal Charge Transfer Complex*) facilitan la regeneración del catalizador (Ecs. 7.1 y 7.3) y la mineralización adicional de la muestra aún en ausencia de peróxido (Neyens y Baeyens, 2003; Gogate y Pandit, 2004; Pignatello *et al.*, 2006; Malato-Rodríguez *et al.*, 2009).

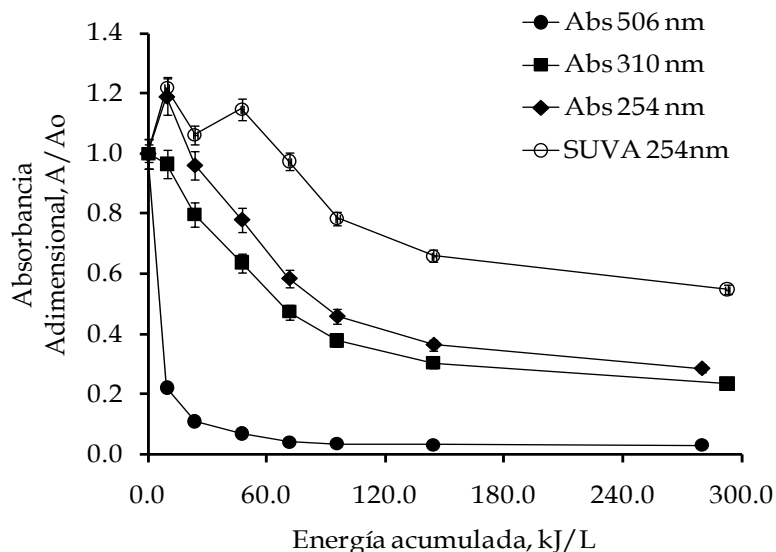
Debido a la complejidad y al número variable de compuestos generados durante el tratamiento con reactivo Fenton, la degradación del contenido aromático se evaluó en función de la remoción del índice SUVA a 254 nm.



**Figura 7.3** Degradación de mezclas de colorantes azo mediante un proceso foto-Fenton

**Nota:** a) perfil de decoloración, b) Consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en ausencia de colorantes (Fe<sup>2+</sup>: 20 mg/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 400 mg/L)

La evolución del índice SUVA (Figura 7.4) sugiere que tras la ruptura del enlace azo; la hidroxilación simultánea de las moléculas tipo naftaleno y benceno permiten la ruptura de la estructura aromática y la generación de moléculas simples (capítulo 5, Figura 5.4). Estas moléculas son degradadas simultáneamente a través de reacciones foto-asistidas tipo LMCT debido a la ausencia de peróxido y a la menor reactividad de los radicales HO<sup>•</sup> frente a los ácidos carboxílicos (Pignatello *et al.*, 2006; Casado *et al.*, 2006; Guinea *et al.*, 2009; Prato-Garcia *et al.*, 2006).



**Figura 7.4** Degradación de una mezcla de colorantes mediante un proceso foto-Fenton.

**Nota:** concentración mezcla 300 mg/L (100 mg/L de cada colorante),  $H_2O_2$ :  $401 \pm 2.6$  mg/L y  $Fe^{2+}$ : 20 mg/L, las pruebas se realizaron por triplicado

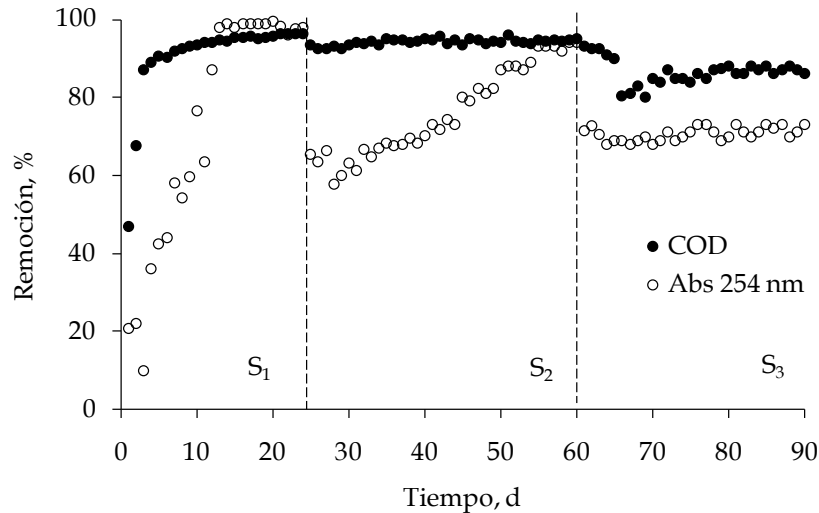
### 7.3.2 Degradación del Efluente pre-Tratado Mediante un Proceso Aerobio

En la etapa de aclimatación ( $S_1$ ), el reactor fue alimentado inicialmente con la mezcla pre-tratada de 150 mg/L de los tres colorantes (Figura 7.5). En esta etapa se pueden apreciar dos comportamientos en la eficiencia del proceso. En el primer caso se observó un aumento en la eficiencia de remoción de carbono, el cual alcanzó 90% después de cinco ciclos. Sin embargo, en el mismo periodo de tiempo la remoción de aromáticos a 254 nm osciló entre 40-60%.

Se debe recordar que el influente está compuesto en su mayor parte por acetato de sodio (190 mg C/L). Por tal motivo, las menores eficiencias de remoción de carbono están probablemente relacionadas con el efecto inhibitorio causado por los compuestos aromáticos generados durante el pre-tratamiento (Lohda y Chaudari, 2007; Amat *et al.*, 2009; Arslan-Alaton *et al.*, 2009; Rodrigues *et al.*, 2009). La estabilización de la etapa  $S_1$  en el SBR se alcanzó después de 15 d; tiempo en el cual se logró una remoción estable del carbono y del contenido aromático en ciclos de operación de 24h (Figura 7.5, Tabla 7.2).

Las etapas  $S_2$  y  $S_3$  tienen como característica el uso de los efluentes pre-tratados de 300 y 600 mg/L como alimentación, lo que supone un mayor impacto operativo sobre el SBR debido a las menores remociones obtenidas del índice SUVA (48 y 23% respectivamente) durante el pre-tratamiento. Se debe indicar que la concentración del acetato permaneció constante (190 mg C/L).

Los resultados mostrados en la Figura 7.5 confirman el efecto inhibitorio inicial del influente sobre las etapas S<sub>2</sub> y S<sub>3</sub>. No obstante, el consorcio microbiano fue capaz de eliminar de manera eficiente el carbono y el contenido residual del efluente pre-tratado (Tabla 7.2).



**Figura 7.5** Eficiencia de degradación de las mezclas foto-tratados en el proceso aerobio

**Tabla 7.2** Desempeño del proceso de pos-tratamiento aerobio (SBR)

Etapa	Influente Aplicado al SBR	Remoción COD, %	Remoción Aromáticos, 254 nm, %	Remoción Aromáticos, 310 nm, %	Tiempo Estabilización SBR, d	SSV, g/L
S <sub>1</sub>	150	96±2	98±0.5	98±0.6	15	2.5±0.4
S <sub>2</sub>	300	96±2.2	96±0.5	98±0.4	30	2.6±0.4
S <sub>3</sub>	600	92±2	72±0.6	80±0.7	10	2.4±0.5

**Nota:**

Las eficiencias indicadas corresponden al promedio de al menos 10 días de operación estable del SBR.

A pesar del éxito alcanzado con la estrategia acoplada se debe señalar que el periodo de tiempo necesario para lograr la estabilidad operativa durante entre las etapas S<sub>1</sub> y S<sub>2</sub> pasó de 15 hasta 35 d. La etapa S<sub>3</sub> alcanzó estabilidad en un plazo de 10 d, sin embargo, muestra un desempeño inferior al observado en las etapas precedentes en los porcentajes de remoción de carbono y aromáticos a 254 nm (Figura 7.5), lo cual está de acuerdo con lo observado por Ballesteros *et al.*, (2009), durante el tratamiento de soluciones concentradas de plaguicidas en procesos foto-Fenton-aerobio. A pesar de la reducción en la eficiencia de remoción de carbono y aromáticos observadas en la etapa S<sub>3</sub>, las eficiencias indicadas en la Tabla 7.2 y en la Figura 7.5 son equivalentes a las obtenidas durante la degradación de un colorante a la vez mediante sistemas híbridos acoplados Fenton-aerobio (Tantak y Chaudari, 2006; Lodha y Chaudari, 2007; García-Montaña *et al.*, 2006; 2008).

De manera general, se debe indicar que los datos reportados por Tantak y Chaudari, (2006) para la remoción de carbono (80-90%) y aromáticos a 254 nm (60-80%) y 310 nm (75-90%), corresponden al tratamiento de 50 mg/L de los colorantes naranja ácido 7 (NA7), negro reactivo 5 (NR5) y azul reactivo 5 (AR5) con relaciones de agente oxidante (49 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ mg colorante).

Las dosis anteriores suponen una mayor transformación de los colorantes durante el pre-tratamiento debido a las mayores concentraciones de reactivo Fenton empleadas. Lo anterior se puede constatar a partir de los datos reportados en este trabajo para el colorante NA7 (capítulo 5, Tabla 5.2). Para dicho colorante se demostró que con dosis de oxidante bajas (2-5 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/mg colorante) resulta factible decolorar 99% y remover entre 60-95% del contenido aromático a 254 nm. Finalmente, se debe mencionar que la variabilidad en la eficiencia de remoción de aromáticos y de carbono residual en un esquema foto-Fenton-aerobio depende de la dosis de reactivo Fenton empleada, del tipo de colorante, de la concentración y de la posible pre-hidrólisis del mismo. Dicha variabilidad facilitaría en mayor grado la generación de un efluente menos recalcitrante (Fongsatikul *et al.*, 2004; García-Montaña *et al.*, 2006; Lohda y Chaudari, 2007).

### **7.3.3 Efecto de las Variables de Proceso en la Estabilidad del Sistema Híbrido**

Es importante señalar que es posible degradar de manera eficiente una mezcla de colorantes en tres concentraciones (150, 300 y 600 mg/L), sin mayores consecuencias en las eficiencias de remoción de carbono y aromáticos a 254 y 310 nm, mediante un proceso foto-Fenton (Tabla 7.1). No obstante, el contenido residual de aromáticos expresado a través del índice SUVA es al parecer la variable de proceso que se afectó en mayor grado por los cambios de concentración. El cambio de concentración entre 150 y 600 mg/L conduce a un cambio en la eficiencia de reducción de la aromaticidad del efluente de 59 hasta 23% (Tabla 7.1). Aunque es factible mejorar la eficiencia del índice SUVA a través de un aumento de la dosis de reactivos (Neyens y Baeyens, 2003; Gogate y Pandit, 2004b; Pignatello *et al.*, 2006), esta estrategia supone una consecuencia económica negativa para el proceso híbrido (Hai *et al.*, 2007).

Por otro lado, se debe indicar que el tiempo de reacción en un proceso foto-Fenton es una variable poco flexible para manejar el impacto de los cambios de concentración del influente, debido al número limitado de horas disponibles de radiación solar y a la dependencia directa de la eficiencia del foto-tratamiento con la dosis de reactivos (Blanco y Malato, 2003; Malato-Rodríguez *et al.*, 2009). Sin embargo, la dosificación de un influente mediante una estrategia de control ha permitido el tratamiento de altas concentraciones de compuestos aromáticos en procesos aerobios (Buitrón *et al.*, 2003; 2007). El hecho anterior indica que resultaría viable la inyección optimizada del efluente pre-tratado al proceso aerobio (SBR) en una concentración tal que se garantice la remoción de carbono y aromáticos (>96%).



Esta estrategia tiene como ventaja que busca la optimización del proceso híbrido a través del proceso biológico, el cual es considerado más económico y robusto para el tratamiento de compuestos recalcitrantes (Buitrón *et al.*, 2005; Rodrigues *et al.*, 2009). Asimismo, el proceso de optimización e instrumentación puede ser ejecutado mediante el uso sensores de bajo costo sin afectar en mayor grado los costos fijos del proceso híbrido (Moreno *et al.*, 2006; Buitrón *et al.*, 2007)

## 7.4 Conclusiones

Mediante un esquema híbrido foto-Fenton-aerobio resultó factible la decoloración de una mezcla sintética de colorantes azo. A partir de los resultados obtenidos para las tres concentraciones seleccionadas (150, 300 y 600 mg/L) fue posible alcanzar en la etapa de pre-tratamiento porcentajes de decoloración (98, 97 y 96%, respectivamente) y de remoción de carbono (57, 56 y 54%, respectivamente) en 60 min de irradiación.

En la etapa de pos-tratamiento, el proceso aerobio logró remover eficientemente para los efluentes pre-tratados de 150 y 300 mg/L el contenido aromático a 254 y 310 nm (98 y 96% respectivamente) en ciclos de operación de 24h (TRH 48h). Bajo las mismas condiciones operativas, la eficiencia remoción de aromáticos (254 y 310 nm) se redujo hasta 72 y 80%, respectivamente, para la mezcla de 600 mg/L; debido probablemente a la presencia un mayor contenido de carbono con carácter aromático en el influente.

La eficiencia del proceso de pos-tratamiento está influenciada por el contenido aromático y de carbono residual tal y como lo indica la eficiencia de remoción de aromaticidad calculada con el índice SUVA. Según los resultados obtenidos, los porcentajes de eliminación de aromaticidad mayores a 48% sugieren la formación de un efluente menos recalcitrante debido a una mayor transformación estructural de los compuestos originales.

La reducción de la eficiencia del proceso de pos-tratamiento estuvo relacionada con el aumento del contenido residual de aromáticos (SUVA) debido a los cambios de concentración. Sin embargo, los cambios de concentración no ejercieron un efecto negativo en la eficiencia del proceso foto-Fenton. Por tal motivo, resultaría factible el tratamiento inclusive de efluentes concentrados de colorantes. Debido a que la limitante operativa está asociada con la concentración de compuestos probablemente tóxicos y/o recalcitrantes resultaría muy conveniente para la robustez del proceso la inyección optimizada del efluente pre-tratado para minimizar la inhibición del consorcio microbiano.

# 8

## *Estudio y Selección de Alternativas de Inyección de Reactivos en Procesos de Oxidación Avanzada foto-Fenton*

### **Resumen**

*A partir de la selección y estudio de tres alternativas para el suministro de reactivos resultó factible la decoloración (97%) de una mezcla de 300 mg/L de los colorantes azo rojo ácido 151 (RA151), naranja ácido 7 (NA7) y azul ácido 113 (AA113). Aunque no se observó una diferencia notable entre las tres estrategias de dosificación de reactivos con respecto a la remoción de color, la inyección mediante un sólo pulso (estrategia 1, E<sub>1</sub>) de la dosis de reactivo requerida condujo a tasas menores de remoción de carbono (40%). Por otra parte, la dosificación discontinua del reactivo Fenton (estrategias E<sub>2</sub> y E<sub>3</sub>) permitió mejorar la eficiencia del consumo de reactivos aumentando la remoción de carbono 10% y produciendo a su vez un efluente biodegradable y no-tóxico. A partir de los resultados, se puede señalar que la inyección discontinua de reactivos propuesta en la estrategia E<sub>2</sub> permitió decolorar 95% la mezcla inclusive con el 60% de la dosis de reactivos requerida en la estrategia E<sub>1</sub>. Las estrategias de inyección estudiadas evidencian la importancia de la concentración de los reactivos y de la estrategia de suministro en la reducción de costos del proceso y en la calidad del efluente generado.*

**Palabras clave:** Biodegradabilidad, foto-Fenton, híbrido, optimización, toxicidad

### **Adaptado de:**

*Reagent Injection Policies in photo-Fenton Processes. An Approach for cost reduction and robustness improvement.*

## 8.1 Introducción

El tratamiento de contaminantes mediante procesos biológicos constituye una alternativa de interés para el tratamiento de efluentes industriales debido a su adaptabilidad y robustez (Buitrón *et al.*, 2006; 2007; Chan *et al.*, 2009). Asimismo, los menores costos y los bajos impactos ambientales hacen que dichas tecnologías sean recomendables para el tratamiento de efluentes potencialmente tóxicos (Buitrón *et al.*, 2004; van der Zee y Villaverde, 2005; Yi *et al.*, 2006).

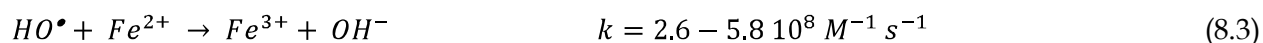
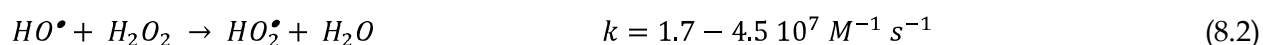
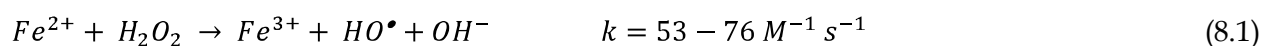
A pesar de las ventajas notables de los procesos biológicos sobre las tecnologías desarrolladas para el tratamiento de efluentes industriales (Anajneyulu *et al.*, 2005; Chan *et al.*, 2009). El tratamiento de plaguicidas, colorantes, farmacéuticos, lixiviados y sulfonados ha resultado particularmente complejo (Oller *et al.*, 2007; Bautista *et al.*, 2008; Malato-Rodríguez, 2008; 2009; Arslan-Alaton *et al.*, 2009). El hecho anterior supone la necesidad de evaluar el potencial de acoplamiento de dos o más alternativas de tratamiento para facilitar la eliminación económica y eficiente de contaminantes recalcitrantes (Amat *et al.*, 2005; 2009; Hai *et al.*, 2007; González *et al.*, 2009; Mandal *et al.*, 2010; Zapata *et al.*, 2010).

Un sistema híbrido podría generalizarse como una combinación de procesos de tratamiento (químicos, físico-químicos, biológicos) que usan sus ventajas operativas individuales para la generación de un sistema de tratamiento más robusto (Hai *et al.*, 2007). Aunque los sistemas híbridos han logrado eliminar de manera eficiente inclusive sustancias recalcitrantes a nivel piloto e industrial (Casado *et al.*, 2006; Oller *et al.*, 2007; Malato-Rodríguez *et al.*, 2009), la extensión de su aplicación ha sido bastante limitada debido a los costos operativos y de instalación (Hai *et al.*, 2007).

Un sistema híbrido deberá demostrar entonces que es una alternativa llamativa inclusive desde el punto de vista económico para la eliminación de compuestos xenobióticos (Hai *et al.*, 2007). Lo cual precisa la elección de las variables de respuesta clave y el establecimiento de restricciones que conduzcan a un desempeño óptimo y económico del sistema (Sarria *et al.*, 2002, Gernjak *et al.*, 2006). En el caso de sistemas de tratamiento híbrido tipo foto-Fenton-aerobio, la selección y optimización de variables de proceso ha sido realizada frecuentemente a través del empleo de métodos empíricos y estadísticos como el diseño experimental y las metodologías de superficie de respuesta. Dichas técnicas tienen como objetivo determinar la mejor dosis de reactivo, el mejor catalizador o el efecto del tiempo de irradiación en la eficiencia del proceso (Myers y Montgomery, 2002; Bezzerra *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2009; Sakkas *et al.*, 2010).

En la literatura se menciona de manera recurrente que la dosis de reactivo Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2$ -Fe) condiciona la eficiencia del proceso de tratamiento (Ince, 1999; Gulkaya *et al.*, 2006; Pignatello *et al.*, 2006; Monteagudo *et al.*, 2009).

Asimismo, es bastante conocido que tanto el exceso como la deficiencia de reactivos conducen a un aumento de los costos e inclusive a la generación de un efluente con un mayor potencial tóxico (Sarria, 2003; Gogate y Pandit, 2004ab; Malato-Rodríguez *et al.*, 2009). Sin embargo, se debe mencionar que el impacto de la metodología de dosificación de los reactivos en procesos de oxidación avanzada tipo Fenton como propuesta de optimización ha pasado desapercibida (Raj y Li-Quen, 2005; Monteagudo *et al.*, 2009). De manera general, se podría pensar en dos opciones básicas para el suministro del reactivo Fenton en un proceso de tratamiento; la inyección del reactivo al inicio (puntual) y la inyección regulada (continua) a lo largo del tratamiento. Una inyección continua favorecería la generación eficiente de radicales HO• (Ec. 8.1) debido a la reducción de las reacciones indeseables (Ecs. 8.2 y 8.3), las cuales consumen tanto los reactivos como los radicales HO• para la generación de especies menos reactivas (Neyens y Baeyens, 2003; Pignatello *et al.*, 2006). Dichas reacciones resultarían significativas en la estrategia de inyección inicial debido a las mayores concentraciones locales de reactivo Fenton y a la elevada reactividad de los radicales HO• (Malato-Rodríguez *et al.*, 2009; Monteagudo *et al.*, 2009).



Aunque aparentemente no hay una diferencia apreciable entre las dos estrategias de dosificación (Raj y Li-Quen, 2005), el hecho anterior se debe observar con mucha cautela en el tratamiento de compuestos coloreados, ya que dichas moléculas pueden ser foto-sensibilizadas e inducidas a ser degradadas de manera auto-catalítica (Zhao *et al.*, 2005; 2006). Lo anterior facilitaría la decoloración mediante mecanismos alternos de transferencia de electrones vía intermedios hidroxilados (Vinodgopal *et al.*, 1996; Chen y Pignatello, 1997; Pignatello y MacKay, 2001; Pignatello *et al.*, 2006).

Si bien existen numerosos estudios en referencia al tratamiento de compuestos xenobióticos y a la búsqueda de las mejores dosis de reactivo mediante procesos Fenton y foto-Fenton (Ramírez *et al.*, 2005; Papadopoulos *et al.*, 2007; Kasiri *et al.*, 2008; Secula *et al.*, 2008; dos Santos y Massini, 2009), el planteamiento y validación de una metodología que permita reducir las reacciones indeseables y aprovechar la capacidad subproductos de degradación para promover la ruptura del enlace azo es escaso (Monteagudo *et al.*, 2009). Por tal motivo, este trabajo busca valorar el efecto de la estrategia de dosificación y de la concentración aplicada en la eficiencia de operación de un proceso foto-Fenton. Los objetivos particulares están relacionados con dos aspectos claves del proceso de tratamiento: 1) la reducción de la toxicidad y 2) el aumento de la biodegradabilidad del efluente generado.

Inicialmente se estudiaron tres estrategias de suministro del reactivo Fenton para el tratamiento de una mezcla de colorantes azo RA151, NA7 y AA113 de 300 mg/L (100 mg/L cada uno). La estrategia 1 (E<sub>1</sub>) introduce mediante un sólo pulso porcentajes variables (100-80-60-40-20-10%) de la dosis de reactivos requerida para decolorar 97% la mezcla. La estrategia 2 (E<sub>2</sub>) suministra porcentajes variables (100-80-60-40-20-10%) de cada reactivo a lo largo del tratamiento (60 min). La estrategia 3 (E<sub>3</sub>) inyecta las mismas dosis de reactivo Fenton (100-80-60-40-20-10%) en tiempos variables (12, 24, 36, 48 y 60 min). La mejor estrategia de suministro fue seleccionada tomando en cuenta la reducción del consumo de reactivos y la calidad del efluente producido; siendo esta última evaluada mediante ensayos de toxicidad y biodegradabilidad inherente.

## 8.2 Materiales y Métodos

### 8.2.1 Materiales

AA113 (C.I. 26360,  $\lambda_{\text{máx}}$ : 567 nm, 50% peso, Sigma-Aldrich). Los colorantes NA7 (C.I: 15510,  $\lambda_{\text{máx}}$ : 484 nm) y RA151 (C.I. 26900,  $\lambda_{\text{máx}}$ : 514 nm) son de tipo comercial y de pureza desconocida (Clariant S.A. de C. V.). FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (Sigma Aldrich, ACS, 97%). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50% peso, Reproquifin S.A de C.V.). NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> (Sigma Aldrich, ACS, 99%). H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Sigma Aldrich, ACS, 96% peso). NaOH (Sigma Aldrich, ACS, 96% peso). Fenol (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O, Sigma Aldrich, ACS, 99%). Ácido Sulfanílico (C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>3</sub>S, Sigma Aldrich, ACS, 99%). 4-clorofenol (ClC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O, Sigma Aldrich, ACS, 99%). Las soluciones base de colorantes y reactivos fueron preparadas con agua des-ionizada (*Elix3, Water Purification System MILLIPORE*<sup>®</sup>). Las mezclas de colorantes fueron diluidas con agua proveniente de la red municipal hasta alcanzar la concentración requerida por la prueba.

### 8.2.2 Métodos Analíticos

La metodología y las condiciones aplicadas en los análisis de Espectrofotometría UV-visible (*UV-visible, sección 4.6.2 Determinación de Mezclas de Colorantes Mediante Espectrofotometría*), peróxido (*sección 4.7*), COD (*Carbono Orgánico Disuelto, sección 4.8*) fueron descritas en el capítulo 4. La remoción del contenido aromático a 254 y 310 nm fue determinada sobre muestras no filtradas (*sección 4.10*). La reducción de la aromaticidad de las muestras fue calculada a partir del índice SUVA (*Specific Ultraviolet Absorption, cm<sup>-1</sup> mg C<sup>-1</sup> L*) según lo indicado en la sección 4.10.

### 8.2.3 Ensayos de Biodegradabilidad y Toxicidad

#### 8.2.3.1 Ensayos de Toxicidad

Las pruebas de toxicidad fueron realizadas sobre la bacteria luminiscente *Vibrio fischeri* en tiempos de exposición de 5 y 15 min en un analizador SDI modelo 500. El sistema está integrado por unidad de incubación, un luminómetro y software de análisis (*Microtox*<sup>®</sup> *Azure*

*Environmental, MicrotoxOmni software, USA*). Las muestras fueron analizadas según lo indicado en el test de toxicidad básico (Blaise y Férard, 2005). La metodología simplificada del ensayo es indicada en la sección 4.11.3.

La toxicidad fue expresada como UT (Unidades de Toxicidad, UT: 100/EC<sub>50</sub>). EC<sub>50</sub> representa la concentración de agente que produce la reducción del 50% de la luminiscencia inicial de las bacterias (Blaise y Férard, 2005; Lapertot *et al.*, 2006; 2008). Un incremento de la toxicidad como UT supone la formación de metabolitos de mayor toxicidad que el compuesto inicial. Las muestras fueron preparadas con 48h de anticipación y el peróxido residual fue eliminado mediante la adición de NaOH-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a pH 7.0). Posteriormente, las muestras fueron refrigeradas a 4°C. En las pruebas se usó como sustancia de referencia fenol (100 mg/L) y ácido sulfanílico (100 mg/L).

### **8.2.3.2 Ensayos de Biodegradabilidad Inherente**

Los ensayos de biodegradabilidad inherente fueron realizados según la metodología descrita en la sección 4.10.2 del capítulo 4. Los ensayos fueron practicados sobre los efluentes pre-tratados de 300 mg/L. Los ensayos incluyeron el estudio de una sustancia de referencia 4-CF (4-clorofenol, 150 mg/L) con el objetivo de evaluar la actividad de la biomasa. Las pruebas de biodegradación se realizaron en recipientes de vidrio de 750 mL de capacidad en los cuales se inocularon 0.75 g SSV/L de lodos provenientes de una PTAR (*Planta de Tratamiento de Aguas Residuales*) de la ciudad de Querétaro, (QRO, México). El medio mineral utilizado en los ensayos corresponde al descrito en métodos estándar (APHA, 1999). Los ensayos tenían como objetivo la determinación del potencial de biodegradación de los efluentes en condiciones semejantes a las observadas en una PTAR. El ensayo es considerado válido si la sustancia de control puede ser degradada 70% después de 28 d (Test OECD 302B, 1992), asimismo, la sustancia bajo estudio es considerada potencialmente biodegradable si logra ser degradada 70% después de 28 d.

### **8.2.4 Reactores Empleados**

El pre-tratamiento de la mezcla de colorantes se realizó en el reactor R<sub>2</sub> de 2.5 L (*Sección 4.3.3*). La energía acumulada por el reactor (kJ/L) fue calculada de acuerdo con lo indicado en la sección 4.4.

### **8.2.5 Metodología Aplicada**

El estudio de selección de la mejor alternativa para el suministro de reactivos fue conducido en el reactor R<sub>2</sub>. Los ensayos fueron ejecutados por duplicado usando una mezcla de los colorantes RA151, NA7 y AA113 de 300 mg/L (100 mg/L de cada uno) a pH ácido (2.8±0.2).

La mezcla de colorantes de 300 mg/L fue preparada a partir de soluciones más concentradas de los respectivos colorantes (1 g/L), las cuales fueron posteriormente diluidas con agua proveniente de la red municipal. El ajuste del pH se realizó en todos los casos con NaOH (1M) y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1M). Las pruebas tuvieron una duración de 60 min; esto equivale aproximadamente 450±13 (kJ/L) de energía acumulada. Las variables de interés analizadas durante una cinética incluyeron la eficiencia de remoción de color a la longitud de onda de máxima absorbancia de la mezcla de colorantes (506 nm). Asimismo, se evaluó la eficiencia de remoción de COD, contenido aromático a 254 y 310 nm y finalmente reducción del índice SUVA (*Specific Ultraviolet Absorption*) de la muestra foto-tratada. Los ensayos de biodegradabilidad inherente y toxicidad fueron practicados sobre los efluentes pre-tratados; con el objetivo de determinar el impacto de la estrategia de inyección en la calidad (biodegradabilidad) del efluente.

En este trabajo se evaluaron 3 estrategias de dosificación de reactivos. La estrategia E<sub>1</sub> suministra el reactivo Fenton al inicio de la prueba, esta estrategia corresponde a la alternativa tradicional para el suministro de los mismos (Gernjak *et al.*, 2006). Por otro lado, las estrategias E<sub>2</sub> y E<sub>3</sub>, dosifican el reactivo de manera continua durante la reacción. Dichas alternativas buscan reducir el impacto de las reacciones indeseables en los procesos Fenton y aprovechar las ventajas de las reacciones foto-asistidas para reducir el consumo de reactivos (Neyens y Baeyens, 2003; Pignatello *et al.*, 2006; Kwan y Chu, 2007; Malato-Rodríguez, *et al.*, 2009).

#### **8.2.5.1 Inyección de Reactivo Fenton en un Pulso: Estrategia E<sub>1</sub>**

En esta estrategia, la inyección de reactivo Fenton se realizó al inicio de la prueba de la siguiente manera. La solución de Fe<sup>2+</sup> (0.5 g/L, pH 2.8±0.2) fue suministrada lentamente al tanque de mezclado del reactor R<sub>2</sub> (Sección 4.3.3). Posteriormente, un pulso de una solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (8.3 g/L, pH 6.5±0.2) es inyectado al tanque de mezclado en un periodo de tiempo no mayor a 15s. En todos los casos, se inyectó en el tanque de mezclado el volumen de reactivo Fenton necesario para alcanzar la concentración indicada en la Tabla 8.1.

#### **8.2.5.2 Inyección Continua de Reactivo Fenton: Estrategia E<sub>2</sub>**

Las pruebas de suministro continuo de reactivos (E<sub>2</sub> y E<sub>3</sub>) usaron dos bombas peristálticas con control de velocidad (7553-70 Masterflex). Las bombas se conectaron a dos recipientes ámbar de 0.5 L que contienen las soluciones de Fe<sup>2+</sup> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Previo al inicio de todos los ensayos las bombas fueron calibradas para asegurar el suministro preciso de la dosis de reactivo Fenton (Sección 4.3.3). Debido a que la velocidad de suministro de reactivos fue ajustada a 2±0.2 mL/min, resultó necesario preparar diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y Fe<sup>2+</sup> de tal manera que se garantizaran los flujos máxicos indicados en la Tabla 8.1.

La dosis del 100% (Tabla 8.1) corresponde al requerimiento experimental de reactivo Fenton para decolorar 97% una mezcla de 300 mg/L de los tres colorantes mediante la inyección de un sólo pulso de reactivo Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2$ : 400 mg/L  $\text{Fe}^{2+}$ : 20 mg/L). La dosis del 20% ( $\text{H}_2\text{O}_2$ : 80 mg/L  $\text{Fe}^{2+}$ : 4 mg/L) corresponde entonces al 20% de la dosis de reactivos requerida para decolorar 97% la misma mezcla. La dosis de reactivo Fenton fue calculada a partir de las relaciones establecidas para la mezcla de 300 mg/L (1.3 mg $\text{H}_2\text{O}_2$ /mg colorante y 0.06 mg  $\text{Fe}^{2+}$ /mg colorante).

**Tabla 8.1** Descripción operativa de las estrategias de inyección de reactivos

Estrategia 1			Estrategia 2			Estrategia 3*	
Dosis %	$\text{H}_2\text{O}_2$ mg/L	$\text{Fe}^{2+}$ mg/L	Dosis %	Flujo $\text{H}_2\text{O}_2$ mg/min	Flujo $\text{Fe}^{2+}$ mg/min	Dosis %	Tiempo inyección $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{H}_2\text{O}_2$ ,min
100	400	20	100	16.6	0.83	100	60
80	320	16	80	13.3	0.66	80	48
60	240	12	60	10.0	0.50	60	36
40	160	8	40	6.66	0.33	40	24
20	80	4	20	3.33	0.16	20	12
10	40	2	10	1.66	$8.3 \cdot 10^{-2}$	-	-
5	20	1	5	0.83	$4.1 \cdot 10^{-2}$	-	-

**Nota:**

Duración de las pruebas 60 min ( $450 \pm 13$  kJ/L). Los ensayos fueron realizados por duplicado en el reactor R<sub>2</sub>.

### 8.2.5.3 Inyección Continua de Reactivo Fenton: Estrategia E<sub>3</sub>

En la estrategia E<sub>3</sub> tanto el flujo volumétrico ( $2 \pm 0.2$  mL/min) como las concentraciones de los reactivos  $\text{Fe}^{2+}$  (0.41g/L) y  $\text{H}_2\text{O}_2$  (8.3 g/L) se mantuvieron constantes.

En términos de flujo másico la velocidad de suministro de reactivos en la estrategia E<sub>3</sub> corresponde a 16.66 mg  $\text{H}_2\text{O}_2$ /min y 0.83 mg  $\text{Fe}^{2+}$ /min. Por lo tanto, para garantizar el suministro de dosis variables de reactivo (entre 20 y 100%) fue necesario encender las bombas en periodos variables de tiempo según se indica en la Tabla 8.1 hasta alcanzar la concentración deseada de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{Fe}^{2+}$ . Los porcentajes de dosis indicados en la Tabla 8.1 (20 hasta 100%) corresponden a la fracción de la dosis de reactivo requerida para decolorar la mezcla de 300 mg/L de colorantes en 60 min. Al igual que en la estrategia E<sub>2</sub>, la dosis de reactivo Fenton fue calculada a partir de las relaciones establecidas para la mezcla de 300 mg/L (1.3 mg $\text{H}_2\text{O}_2$ /mg colorante y 0.06 mg  $\text{Fe}^{2+}$ /mg colorante)



### 8.3 Resultados y Discusión

Para las tres estrategias aplicadas, el volumen de reacción corresponde a 2.5 L. En todos los casos la dilución causada por la inyección de reactivos fue corregida para evitar cualquier efecto sobre la tasa de decoloración o de remoción de carbono alcanzada.

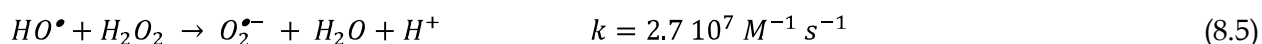
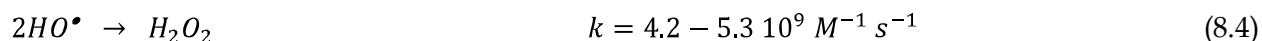
#### 8.3.1 Evaluación de las Estrategias de Suministro de Reactivos

La operación de procesos híbridos foto-Fenton-aerobio para la degradación de sustancias recalcitrantes tiene como objetivos principales el desarrollo de un sistema de tratamiento más robusto (Hai *et al.*, 2007). Sin embargo, el criterio anterior tiene como desventaja que podría aumentar los costos haciéndolo poco aplicable en la realidad. Por tal motivo, la reducción de costos fue enfocada principalmente al proceso de pre-tratamiento, ya que representa los mayores costos fijos y de operación del sistema acoplado (Sarria, 2003; Pignatello *et al.*, 2006; Hai *et al.*, 2007). La reducción del consumo de reactivos en el proceso de oxidación tiene como referencia dos parámetros, la reducción de la toxicidad y biodegradabilidad del efluente generado, los cuales indican la extensión permisible de la degradación que puede llevarse a cabo desde el punto de vista económico a través de un proceso de oxidación (Oller *et al.*, 2007; Lapertot *et al.*, 2008; Amat *et al.*, 2009).

##### 8.3.1.1 Fundamento Teórico-Experimental de las Estrategias de Dosificación

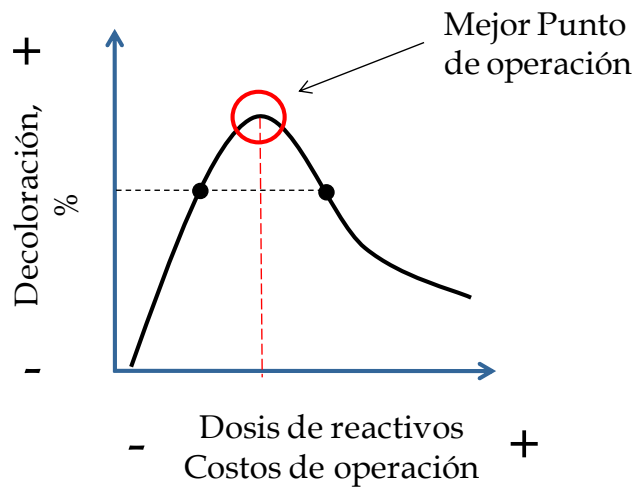
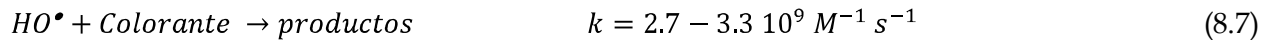
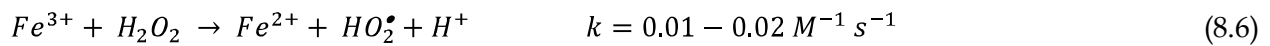
Como se observa en la Figura 8.1, la eficiencia de la decoloración se favorece con el aumento de la concentración de reactivo Fenton, hasta un punto en el cual cualquier aumento reduce la eficiencia del proceso (Ince, 1999; Whan y Hwang, 2000; Gogate y Pandit, 2004). La reducción de la eficiencia está relacionada con las reacciones indeseables, las cuales conducen a una disminución en la decoloración y al aumento de los costos de tratamiento (Raj y Li-Quen, 2005; Pignatello *et al.*, 2006; Monteagudo *et al.*, 2009).

Las reacciones improductivas o indeseables han sido señaladas como las de mayor impacto económico durante la aplicación de proceso de oxidación avanzada (Ince, 1999; Neyens y Baeyens, 2003; Pignatello *et al.*, 2006). Dichas reacciones involucran la recombinación de radicales HO• (Ec. 8.4) y el consumo de reactivo Fenton para la generación de especies con menor poder oxidante (Ecs. 8.2 y 8.5).



El uso de bajas concentraciones y/o de bajas relaciones ( $Fe^{2+}/H_2O_2 < 1$ ) de reactivo como se puede inferir a partir de las Ecs 8.2 a 8.5 trae como consecuencia principal una menor

descomposición del peróxido en reacciones improductivas. Ya que el  $Fe^{3+}$  generado (Ec. 8.1) descompone lentamente al peróxido como se advierte a partir del valor de la constante cinética (Ec. 8.6). La dosificación optimizada del reactivo Fenton reduciría también la importancia de las reacciones de recombinación de radicales (Ec. 8.4 y 8.5) favoreciendo la degradación del colorante (Ec. 8.7). Lo cual podría significar la reducción de los costos del proceso (Monteagudo *et al.*, 2009).



**Figura 8.1** Efecto de la dosis de reactivo en la eficiencia de decoloración

La función mostrada en la Figura 8.1 representa de manera simplificada el efecto de la dosis de reactivo en la eficiencia de decoloración experimental. Por lo tanto, dicha función puede ser interpretada como la eficiencia de consumo de reactivos con el propósito de degradar el contaminante objetivo. La función descrita en la Figura 8.1 puede ser obtenida a través de la Ec. 8.8. Dicha ecuación indica que un porcentaje de decoloración podría ser alcanzado mediante un consumo excesivo de reactivos o mediante el uso de una dosis optimizada (Ince, 1999; Whan y Hwang, 2000).

$$Decoloración = \left( \frac{\Delta Absorbancia}{\Delta H_2O_2 - Fe^{2+}} \right) \quad (8.8)$$

En la Ec. 8.8,  $\Delta Absorbancia$  representa el cambio de la absorbancia de la solución causado por una dosis de reactivo Fenton, la cual se representan como un  $\Delta H_2O_2$  o un  $\Delta Fe^{2+}$ . En el caso de un proceso de oxidación avanzada asistido con radiación solar, resulta más práctico considerar el  $H_2O_2$  como referencia; ya que representa el reactivo de mayor costo y de mayor consumo en el proceso.

Como se observa en la Figura 8.1, dos concentraciones de reactivo conducen a una misma eficiencia de decoloración. En el primer caso, se favorecen las reacciones indeseables y en el segundo se aprovechan las rutas alternas de oxidación-reducción para reducir el consumo de reactivos (Cheng y Pignatello, 1997; Pignatello *et al.*, 2006). La Ec. 8.8 resulta ventajosa, ya que en un proceso de tratamiento tanto la medición de la absorbancia como la inyección de los reactivos se pueden realizar de manera precisa mediante equipos de menor costo, esto posibilita el planteamiento de estrategias de optimización y control para el proceso de pre-tratamiento (Gernjak, 2006).

### 8.3.2 Desempeño General de las Estrategias de Dosificación de Reactivos

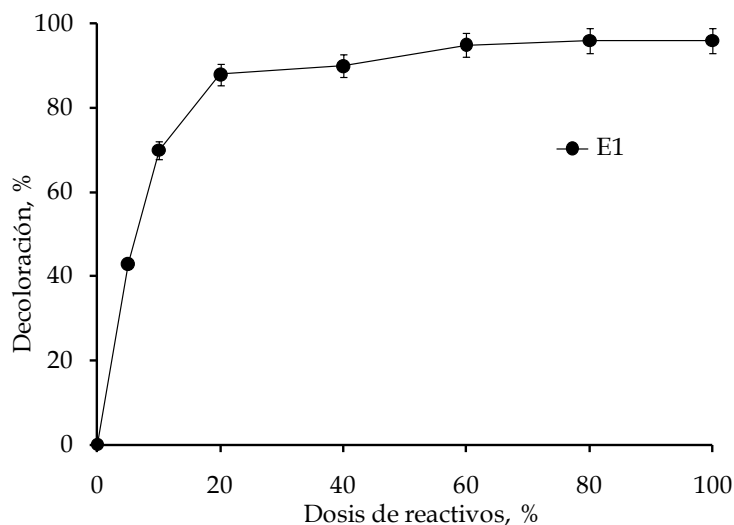
#### 8.3.2.1 Estrategia de Suministro E<sub>1</sub>

Anteriormente se determinaron, mediante la aplicación de técnicas quimiométricas la dosis de reactivos requerida (mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-mg Fe<sup>2+</sup>/mg colorante) para decolorar una mezcla de tres compuestos azo RA151, NA7 y AA113. Los resultados mostraron que son necesarios 1.3 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/mg colorante y 6.6 10<sup>-2</sup> Fe<sup>2+</sup>/mg colorante para decolorar 97% una mezcla de 300 mg/L (100 mg/L de cada colorante) en una hora de foto-tratamiento. Los resultados indicados en la Figura 8.2 suponen que para una dosis de reactivo Fenton del 10% la degradación del compuesto es realizada por dos vías. La vía directa, que depende del reactivo Fenton y de las reacciones de foto-reducción (Ec. 8.9 y 8.10) del catalizador para generar radicales HO• (Pignatello *et al.*, 2006; Malato-Rodríguez *et al.*, 2009).



La vía alterna, la cual no depende directamente del reactivo Fenton, aprovecha las especies orgánicas generadas a partir de la hidroxilación de compuestos aromáticos (quinonas-hidroquinonas, Figura 8.3) para regenerar el catalizador por vía reductiva (Chen y Pignatello, 1997; Zhao *et al.*, 2005; Pignatello *et al.*, 2006). Es importante indicar que los radicales formados (Ecs. 8.11 y 8.12), dependiendo del potencial de oxido-reducción, podrían propagar las reacciones de decoloración. Favoreciendo las reacciones (8.13 y 8.14) que facilitan la regeneración del catalizador y la formación de peróxidos orgánicos (Malato-Rodríguez *et al.*, 2009).





**Figura 8.2** Estrategia E1: efecto de la dosis de reactivos en la eficiencia decoloración.

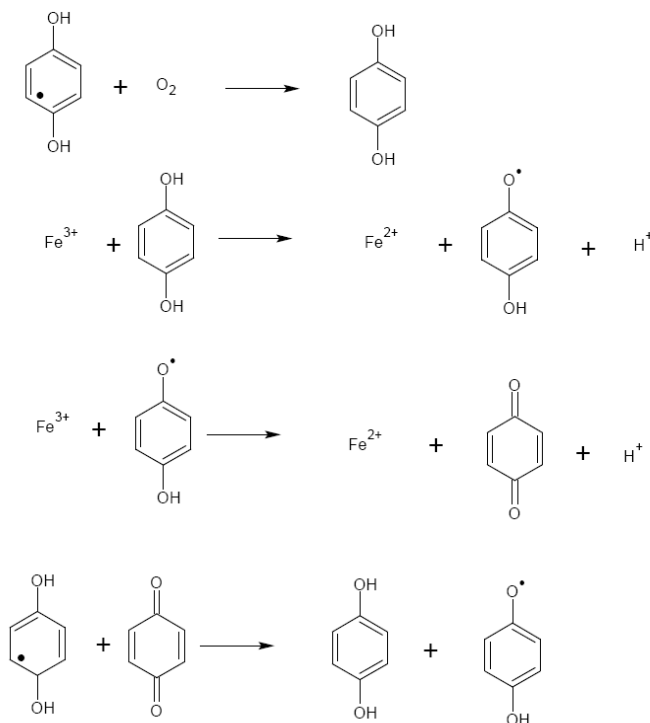
**Nota:** Las pruebas se realizaron por duplicado. Tiempo de tratamiento 60 min ( $344 \pm 17$  kJ/L)

El peróxido orgánico formado (8.14) reaccionaría posteriormente con el catalizador para formar radicales  $\text{HO}^\bullet$  adicionales a través de la Ec.8.1. Se debe señalar que esta vía se ve favorecida por la presencia de oxígeno en el medio (mecanismo Dorfman, Ecs 8.15 y 8.16) debido a la generación de oxidantes orgánicos adicionales (von Sonntag *et al.*, 1997; Gernajk, 2006; Pignatello *et al.*, 2006; Malato-Rodríguez *et al.*, 2009).



Adicionalmente, se debe destacar que la ruptura del enlace azo podría realizarse por fotólisis directa como se indica en las Ecs. 8.17 a 8.19 (Beltrán, 2003). Esto último muy conveniente debido a los costos operativos elevados de los procesos de oxidación avanzada (Legrini *et al.*, 1993; Gogate y Pandit, 2004b; Pignatello *et al.*, 2006; Hai *et al.*, 2007).





**Figura 8.3** Regeneración del catalizador mediante estructuras aromáticas.

**Nota:** fuentes: Gernjak, 2006, Pignatello *et al.*, 2006, Malato-Rodríguez *et al.*, 2009.

Como se muestra en la Figura 8.4, para el caso de la estrategia  $E_1$ , la decoloración de la mezcla (90%) fue factible en un rango de dosis de reactivos comprendido entre 20 y 80%. Aunque los resultados mostrados en la Figura 8.4 indican que la Ec. 8.8 puede identificar la mejor dosis de reactivo Fenton en el rango del 5 al 10%, la escasa reducción del carbono orgánico de la mezcla supone la generación de un efluente poco transformado que conservaría las características del compuesto original. Lo anterior sería indeseable para el proceso de pos-tratamiento, debido a la posible toxicidad del efluente (Sarria, 2003; Amat *et al.*, 2009; Arslan-Alaton *et al.*, 2009).

Sin embargo, a partir de los resultados de la Figura 8.4, se descartaría igualmente el uso del 100% de la dosis de reactivos recomendada, puesto que una dosis del 60% permite decolorar la mezcla 95%; lo cual reduciría del consumo de reactivos 40%. Es posible observar que para la misma dosis de reactivo se presentan remociones de carbono del 20%, este hecho supondría una mayor modificación de las estructuras orgánicas; por tal motivo, resultaría necesario establecer a través de ensayos de biodegradabilidad y toxicidad la naturaleza del carbono residual generado en la estrategia, así como la factibilidad operativa de la estrategia (Sección 8.4.3.2 y 8.4.3.3).

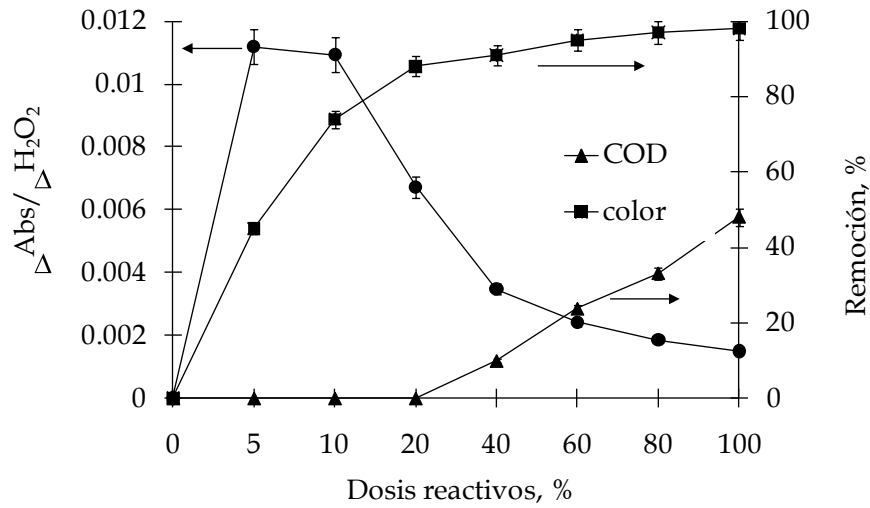


Figura 8.4 Resultados generales de la estrategia de inyección de reactivos E<sub>1</sub>.

### 8.3.2.2 Estrategia de Suministro E<sub>2</sub>

Los resultados mostrados en la Figura 8.5 evidenciaron la efectividad de la estrategia de dosificación discontinua E<sub>2</sub>, ya que con una fracción de la dosis de reactivos (60%) resulta factible alcanzar porcentajes de decoloración semejantes a los observados para la dosis del 100%. Aunque las eficiencias de decoloración no resultan muy diferentes a las observadas con la estrategia de inyección E<sub>1</sub>, se debe destacar que la tasa de remoción de carbono presenta comportamientos diferentes como se indica en la Figura 8.6. Mediante la estrategia E<sub>2</sub>, las eficiencias de remoción de COD resultaron en promedio superiores 10±2% en el rango de dosis de reactivos comprendido entre 20-100%.

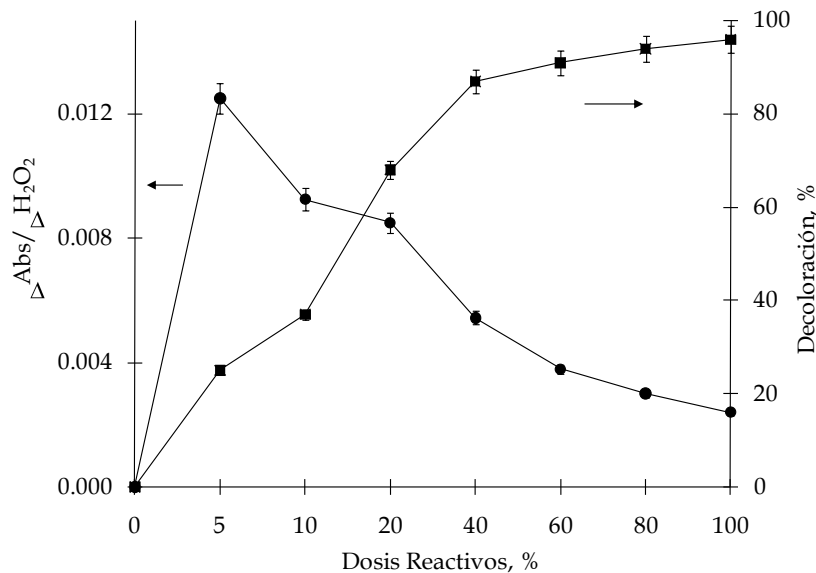
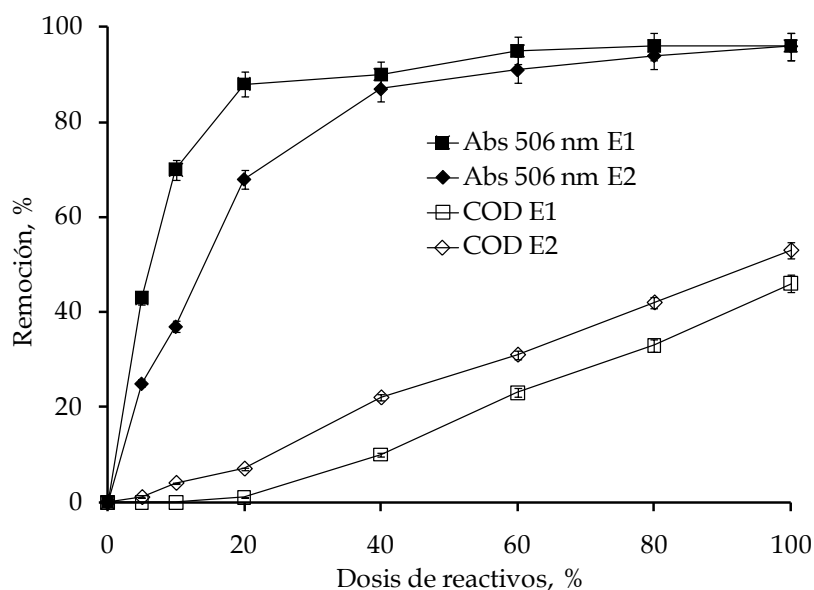


Figura 8.5 Resultados generales de la estrategia de inyección de reactivos E<sub>2</sub>



**Figura 8.6** Eficiencia de remoción de carbono orgánico mediante las estrategias E<sub>1</sub> y E<sub>2</sub>.

En el caso de la dosificación del 100% de reactivos mediante la estrategia E<sub>2</sub> (Figura 8.7), el proceso de degradación de la mezclas de colorantes podría ser dividido en dos regiones. En la región A, que comprende 30 min de tratamiento (190 kJ/L), se llevó a cabo la eliminación del 90% de la absorbancia a 506 nm con 50% de la dosis de reactivos.

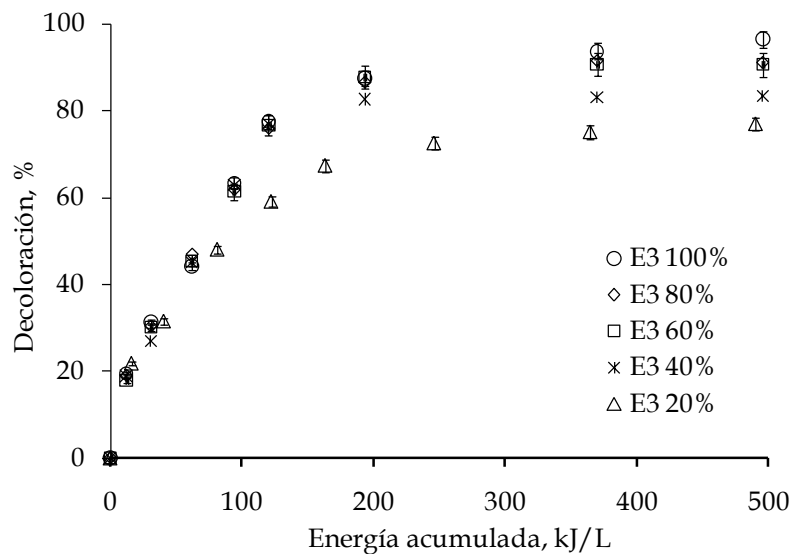
En esta misma etapa, la remoción del carbono resultó baja (20%), lo que sugiere la presencia de sustancias con potencial tóxico y/o recalcitrante. Estas sustancias no podrían ser eliminadas de manera apreciable por las reacciones de foto-reducción o por oxidantes alternos ( $\text{HO}_2^\bullet$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) debido a su menor potencial de oxidación (Pignatello *et al.*, 2006).

En la Figura 8.7 se observa que la eliminación de los compuestos tipo benceno (254 nm) y naftaleno (310 nm) fue realizada principalmente en la región B (Figura 8.7). Este hecho supone que el reactivo Fenton es usado principalmente para remover la fracción más compleja a través de la hidroxilación de las moléculas aromáticas remanentes como se indica en la Figura 8.8. La secuencia anterior fue comprobada de manera cualitativa mediante análisis de CG/EM y HPLC. En dichos análisis, se evidenció la formación de estructuras poli-sustituidas (anhídrido ftálico), las cuales son formados a partir de la hidroxilación de naftalenos mediante procesos de oxidación. La presencia de ácidos de cadena corta (maléico, malónico, succínico, acético, oxálico) confirmaron la posterior ruptura del anillo aromático y la formación de estructuras más simples (Figura 8.8).





Como se indica en la Figura 8.9, después de 60 min de foto-tratamiento, el porcentaje final de decoloración es del 77%. El hecho anterior supone que las reacciones causantes de la remoción adicional del 27% corresponden principalmente a reacciones asistidas con radiación solar debido a la ausencia de reactivo Fenton. La estrategia E<sub>3</sub> demuestra la importancia de las Ecs. (8.9 a 8.19) en la eficiencia de uso del reactivo Fenton. En dichas ecuaciones, la presencia de ácidos carboxílicos y de moléculas parcialmente oxidadas favorecen la regeneración del Fe<sup>2+</sup> y la generación de especies oxidantes capaces de lograr la eliminación adicional del color (Araña *et al.*, 2003; Casado *et al.*, 2006; Pignatello *et al.*, 2006; Guinea *et al.*, 2009).



**Figura 8.9** Resultados generales de la estrategia de inyección de reactivos E<sub>3</sub>

### 8.3.4 Selección de la Mejor Alternativa de Dosificación de Reactivos

#### 8.3.4.1 Eficiencia Operativa de las Estrategias de Dosificación

Los resultados mostrados en Tabla 8.2 indican que no existe una diferencia mayor al 10% entre las estrategias de inyección probadas con respecto a la tasa de remoción de color para dosis de reactivos en el rango del 60-100%. Lo anterior justificaría inicialmente el uso de una estrategia sencilla como la inyección inicial de reactivos para lograr la decoloración (Estrategia E<sub>1</sub>). La ventaja más evidente de la aplicación de una estrategia de inyección de reactivos está relacionada más bien con la eficiencia de remoción del carbono, ya que por lo general, bajos porcentajes de remoción de carbono han sido asociados con la persistencia de estructuras orgánicas con carácter recalcitrante (Pulgarín *et al.*, 1999; Sarria *et al.*, 2002; Oller *et al.*, 2007; Amat *et al.*, 2009).

Las estrategias de dosificación discontinua ( $E_2$  y  $E_3$ ) presentaron mejores desempeños en comparación con lo observado con la estrategia  $E_1$ . Las bajas concentraciones de reactivo suministradas reducen las reacciones improductivas favoreciendo el uso de los radicales para la degradación de la materia orgánica (Raj y Li-Quen, 2005; Monteagudo *et al.*, 2009). Se debe destacar que la estrategia  $E_2$  resultó más eficiente obteniendo porcentajes de remoción de carbono mayores en un 5-7% en el mismo rango de trabajo que la estrategia  $E_3$ .

**Tabla 8.2** Eficiencia de las estrategias de suministro de reactivos.

	Remoción COD,			Decoloración,		
		%			%	
Dosis reactivo, →	100	80	60	100	80	60
Estrategia, ↓						
$E_1$	46	33	23	96	96	95
$E_2$	53	42	31	96	94	91
$E_3$	47	35	26	96	91	89

**Nota:**

Los análisis fueron realizados por duplicado; COD<sub>i</sub>: 125±2.1 mg C/L, Duración de las pruebas 60 min (450 ±13 kJ/L).

### 8.3.4.2 Ensayos de Toxicidad

Teniendo en cuenta que el efecto inhibitorio del efluente condiciona el desempeño del sistema de pos-tratamiento y la eficiencia global de un proceso de tratamiento acoplado (Amat *et al.*, 2009; Rodrigues *et al.*, 2009), se evaluó el efecto de la alternativa de suministro de reactivos en la toxicidad y biodegradabilidad del efluente generado. Para tal fin, se seleccionaron para los análisis las estrategias  $E_1$  y  $E_2$ . Debido a que estas mostraron de manera general mayores diferencias desde el punto de vista de la eficiencia del proceso. La estrategia  $E_3$  presentó resultados equivalentes a los observados en la estrategia  $E_2$ , por tal motivo fue excluida del análisis de toxicidad. Las dosis de reactivos seleccionadas para el estudio correspondieron a 60 y 100 % ya que presentan diferencias de remoción de carbono cercanas al 20%, lo cual permitiría evaluar el efecto de la presencia de sub-productos con mayor carácter tóxico en las características del efluente foto-tratado. En todos los casos se utilizaron soluciones de fenol (100 mg/L) y de ácido sulfanílico (100 mg/L) como sustancias de referencia para el ensayo (Tabla 8.3).

Los resultados de la Tabla 8.3 señalan que la estrategia de dosificación tiene un efecto sensible en la toxicidad aguda de la muestra pre-tratada para las dos concentraciones de reactivo evaluadas (60 y 100%). La inyección del 100% de la dosis de reactivos permitió, a través de la estrategia  $E_2$ , la generación de un efluente no-tóxico (UT: 0).

Para la misma dosis de reactivo, la estrategia E<sub>1</sub> generó un efluente de baja toxicidad (UT: 1), lo cual supone una mejoría en la calidad del efluente tratado. La inyección del 60% de la dosis de reactivo en ninguno de los casos estudiados (E<sub>1</sub> y E<sub>2</sub>) generó un efluente no tóxico. No obstante, los valores de UT obtenidos resultaron inferiores a los reportados para el fenol y el ácido sulfanílico. El suministro del 60% de la dosis de reactivos a través de la estrategia E<sub>2</sub> generó un efluente de menor toxicidad (UT: 2) si se compara con la estrategia E<sub>1</sub> (UT: 3), indicando que la reducción de las reacciones de recombinación favorece tanto la economía del proceso como la calidad del efluente tratado.

**Tabla 8.3** Resultados de los ensayos de toxicidad

<b>Estrategia Inyección</b>	<b>Inyección Reactivos, %</b>	<b>EC<sub>50</sub> (mg/L), 5 min</b>	<b>UT (100/ EC<sub>50</sub>)</b>
Fenol <sup>a</sup>	N. A.	23 <sup>c</sup>	3
A. sulfanílico <sup>b</sup>	N. A.	33 <sup>d</sup>	3
E <sub>1</sub>	60	29	3
E <sub>1</sub>	100	75	1
E <sub>2</sub>	60	43	2
E <sub>2</sub>	100	128	0

**Nota:**

<sup>a</sup> Concentración fenol: 100 mg/L, <sup>b</sup> Concentración ácido sulfanílico: 100 mg/L, <sup>c</sup> EC<sub>50</sub> fenol: 20-30 mg/L, <sup>d</sup> EC<sub>50</sub> A. Sulfanílico 21.5±6 (Gottlieb *et al.*, 2003)

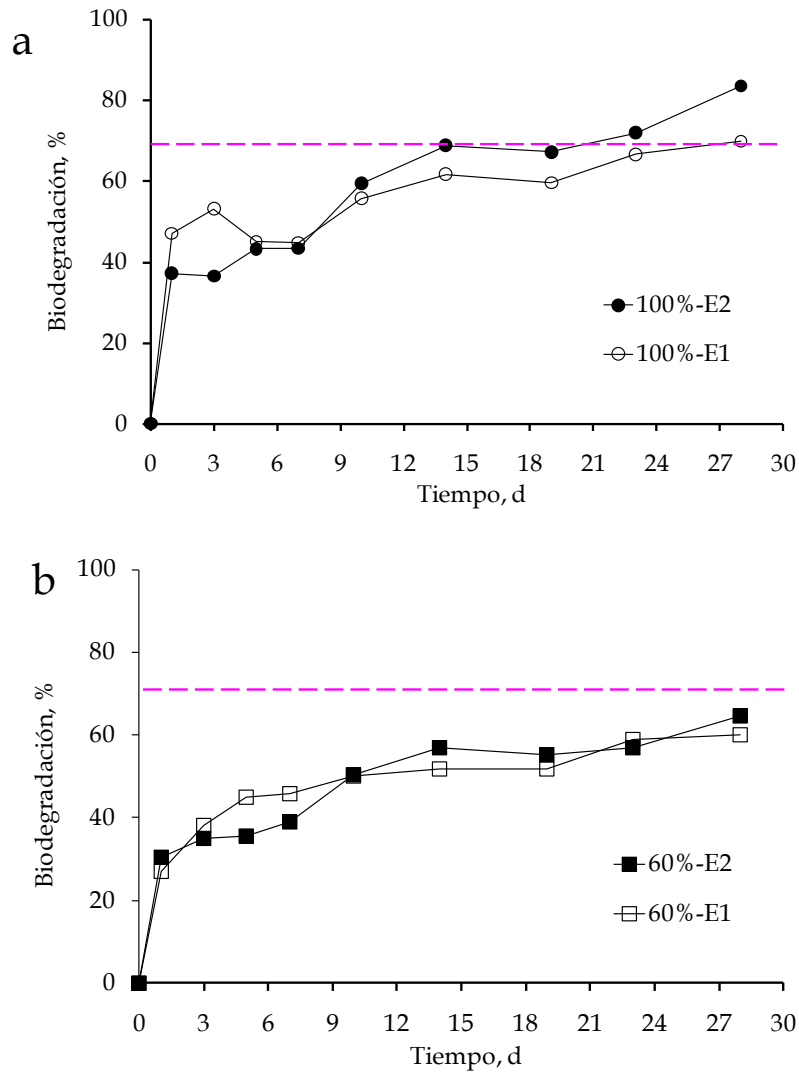
Aunque el suministro del 60% de la dosis de reactivo con la estrategia E<sub>2</sub> no logró superar los resultados obtenidos con la inyección del 100% de la dosis a través de la estrategia E<sub>1</sub>, no se descarta la posibilidad de degradar dicho efluente (E<sub>1</sub>, 60%) mediante un sistema aerobio de pos-tratamiento (Sarria, 2003; Sponza, 2006; Lapertot *et al.*, 2008; Amat *et al.*, 2009).

### 8.3.4.3 Ensayos de Biodegradabilidad

Las pruebas fueron realizadas según lo indicado en el ensayo de biodegradabilidad inherente (OECD-302B, 1992) a los efluentes generados mediante las estrategias E<sub>1</sub> (60 y 100%) y E<sub>2</sub> (60 y 100%) de inyección de reactivos. Con respecto a los ensayos de biodegradación, se debe agregar que la sustancia de referencia 4-clorofenol (4-CF, 150 mg/L) fue biodegradada 100% en 5d (dato no mostrado). Lo cual indica que los lodos usados eran aptos inclusive para la degradación de una sustancia potencialmente tóxica (Buitrón *et al.*, 2003; Kargi y Konya, 2007).

Los efluentes que alcanzaron porcentajes de biodegradación del 70% (línea a trazos en la Figura 8.10) serían eliminados probablemente bajo las condiciones operativas observadas en una planta de tratamiento de aguas residuales urbanas. La inyección del 100% de la dosis de reactivos (Figura 8.10a) mediante la estrategia E<sub>2</sub> conduce a una mayor biodegradación en el día 14 (70%) en comparación con lo observado para la estrategia E<sub>1</sub> (60%).

Por otra parte, la inyección del 60% de la dosis de reactivos mediante las estrategias E<sub>1</sub> y E<sub>2</sub> no evidenció un mejor desempeño con respecto a la biodegradación (Figura 8.10b). Indicando una dependencia entre la biodegradabilidad y la dosis de reactivo Fenton.

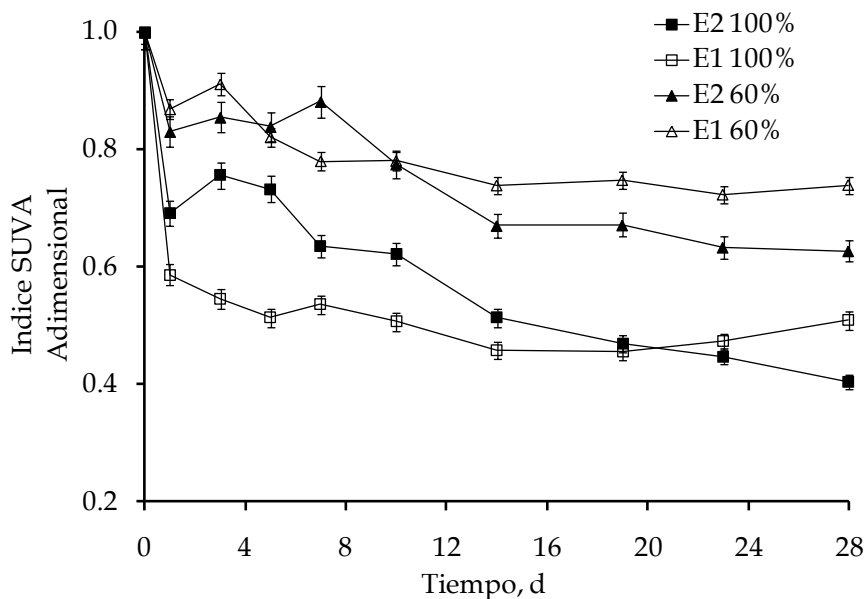


**Figura 8.10** Ensayo de biodegradabilidad inherente Zahn-Wellens.

**Nota:** a) Eficiencia de degradación con 100% de la dosis de reactivos b) Eficiencia de degradación con 60% de la dosis de reactivos.

Debido a la dificultad para establecer los compuestos causantes del efecto tóxico y la recalcitrancia de las muestras tratadas, se usó como referencia el índice SUVA a 254 nm (*Specific Ultraviolet Absorption*), para evaluar la eficiencia de remoción de compuestos aromáticos. Las pruebas de biodegradación (Figura 8.11) mostraron una remoción variable del índice SUVA (20-60%). Resulta evidente, que la estrategia de dosificación discontinua permitió una mayor degradación del contenido aromático residual de la muestra. Este hecho supone la generación de un efluente más biodegradable y menos complejo de tratar a través de un sistema biológico.

Aunque los compuestos aromáticos generados tras la ruptura del enlace azo por medio de un proceso anaerobio presentan una toxicidad y/o recalcitrancia variable en procesos aerobios (Libra *et al.*, 2004; Tan *et al.*, 2005; Sponza, 2006). La transformación estructural de los colorantes mediante un proceso de pre-tratamiento foto-Fenton haría factible el tratamiento de mezclas mediante un esquema híbrido, debido a la generación de un efluente menos recalcitrante, el cual sería potencialmente degradable a mediante un proceso aerobio.



**Figura 8.11** Evolución del índice SUVA durante el ensayo de biodegradabilidad inherente

## 8.4 Conclusiones

En contraposición a lo indicado por la literatura, la estrategia de dosificación de reactivo Fenton tiene impactos claros sobre la eficiencia de un proceso de pre-tratamiento. En este trabajo se determinó que la estrategia de dosificación afecta tanto el consumo de reactivos como la calidad del efluente generado. En el caso de un proceso foto-Fenton-aerobio este hecho resulta importante, puesto que los costos del pre-tratamiento y la calidad del efluente condicionan la robustez y economía del sistema híbrido.

La mezcla de tres colorantes azo de 300 mg/L es susceptible de ser decolorada 97% por las tres estrategias de dosificación de reactivos propuestas cuando se suministra 100% (1.33 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/mg colorante y 1.33 mg Fe<sup>2+</sup>/mg colorante) de la dosis sugerida inicialmente. Sin embargo, el consumo de reactivos puede ser reducido 40% (0.8 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ mg colorante y 0.04 mg Fe<sup>2+</sup>/ mg colorante.) mediante las tres estrategias de dosificación de reactivos sin presentar una reducción mayor al 5% en la eficiencia de decoloración.

Bajo las condiciones establecidas en la segunda alternativa de inyección de reactivos resulta factible decolorar el influente 96% con el 100% de la dosis calculada. Si bien los resultados de la decoloración no fueron diferentes a lo observado con las estrategias de inyección E<sub>1</sub> y E<sub>3</sub> para la misma dosis de reactivos, se debe destacar que la tasa de remoción de carbono presenta diferencias del 7% aproximadamente.

Los resultados presentados en este trabajo indican que la degradación de colorantes mediante un proceso Fenton se ve influenciada tanto por la dosis como por la estrategia de suministro. En el caso de la dosis de reactivos, se debe indicar que un aumento de la misma conduce a un mejoramiento de la remoción de color y carbono, así como al mejoramiento de la biodegradabilidad y toxicidad del efluente. En el caso de la estrategia de dosificación la inyección regulada de los reactivos favorece la reducción de los costos de tratamiento, ya que los reactivos son usados preferencialmente para transformar la estructura de los contaminantes en sustancias menos tóxicas y/o recalcitrantes.

# 9

## *Tratamiento de Mezclas de Colorantes Azo Mediante Procesos Híbridos: Factibilidad Técnica y Económica*

### **Resumen**

*En este trabajo, la aplicación de técnicas quimiométricas como el análisis multivariable y el diseño de experimentos permitieron la cuantificación y degradación eficiente de mezclas sintéticas de tres colorantes azo. Los colorantes rojo ácido 151(RA151), naranja ácido 7 (NA7) y azul ácido 113 (AA113), presentes en una mezcla sintética de concentración variable, fueron degradados mediante un proceso foto-Fenton a través de una estrategia compuesta por una etapa predicción y otra de análisis. En la etapa de predicción, las técnicas seleccionadas: PLS (Partial Least Squares), MCC (Mínimos Cuadrados Parciales) y MCC-*nn* (Mínimos Cuadrados Parciales no-negativos), permitieron determinar de manera rápida (<5 min) la concentración de cada colorante con resultados equivalentes a los reportados mediante HPLC. A partir de los resultados de la etapa de predicción y mediante un diseño experimental, en la etapa de análisis, resultó factible determinar la dosis de reactivos requerida para la degradación de los colorantes presentes en la mezcla. Los resultados señalan que es factible el desarrollo de estrategias de operación que permitan la operación económica y robusta del proceso híbrido químico-biológico. Sin embargo, el proceso híbrido requiere del planteamiento de estrategias adicionales que permitan reducir el impacto de limitantes tales como la disponibilidad de radiación y el área de los colectores, con el propósito de garantizar su factibilidad técnica y económica en condiciones reales.*

**Palabras clave:** *Azo, colorantes, foto-Fenton, quimiometría, técnicas multivariable*

### **Adaptado de:**

*A chemometric Approach for Azo Dye degradation Using Solar Photo-assisted Processes: Technical and Economic Feasibility.*

## 9.1 Introducción

Los efectos ambientales adversos de los efluentes textiles están relacionados con la naturaleza recalcitrante de los colorantes, la toxicidad de sus sub-productos de degradación y de los auxiliares químicos utilizados durante la tinción (IPPC, 2003; Sponza, 2006). Aunque los procesos anaerobios-aerobios han resultado bastante satisfactorios para el tratamiento de este tipo de efluentes (Buitrón *et al.*, 2006; dos Santos *et al.*, 2007; Costa *et al.*, 2010), la complejidad y variabilidad de los efluentes textiles disminuyen de manera apreciable la robustez del tratamiento (Robinson *et al.*, 2001; Buitrón *et al.*, 2004; Libra *et al.*, 2004; van der Zee y Villaverde, 2005; Hai *et al.*, 2007).

Por tal razón, en la actualidad se han venido desarrollando esquemas de tratamiento híbridos, los cuales aprovechan las ventajas operativas de diferentes tecnologías para el tratamiento de efluentes recalcitrantes (Sarría *et al.*, 2002; Rodríguez *et al.*, 2002; García-Montaña *et al.*, 2006; Oller *et al.*, 2007; Rodrigues *et al.*, 2009). Aunque los procesos híbridos hoy en día representan una alternativa viable para el tratamiento de efluentes xenobióticos (Pulgarín *et al.*, 1999; Hai *et al.*, 2007), se debe indicar que no se dispone de herramientas que permitan establecer una estrategia de control clara que garantice su desempeño óptimo (Gernjak *et al.*, 2006). Por tal motivo, se ha recurrido frecuentemente al sobredimensionamiento del proceso de tratamiento para garantizar su eficiencia. Aunque la técnica ha resultado bastante efectiva, los costos económicos han limitado de manera notable su competitividad y aplicabilidad a escala industrial (Hai *et al.*, 2007).

Se debe mencionar que la cuantificación de mezclas complejas de contaminantes supone un reto adicional para el desarrollo de mejores estrategias de operación; ya que, por lo general, algunas técnicas de análisis requieren de altos costos de inversión (cromatografía, electroforesis, espectrometría de masas, espectroscopia de infrarrojo) y tiempos elevados para la preparación y análisis de las muestras (Plum y Rehorek, 2005; Sahin *et al.*, 2007; Miniotti *et al.*, 2009). El hecho anterior limita las oportunidades de control y reduce a su vez la robustez de los procesos de tratamiento (Martínez *et al.*, 2007). Sin embargo, la aplicación de técnicas espectrofotométricas de análisis ha permitido resolver algunas de las limitantes mencionadas (Ni *et al.*, 2007; Kucharska y Grabka, 2010).

Las técnicas espectrofotométricas tipo UV-visible han permitido cuantificar y evaluar de manera rápida y precisa el efecto de diferentes variables en la eficiencia de un proceso de tratamiento (Gemperline, 2006; Sahin *et al.*, 2007; Sleiman *et al.*, 2007; Thomas y Burgess, 2007; Silveira y Scaleira, 2008; Sakkas *et al.*, 2009).



Aunque las técnicas espectrofotométricas basadas en la ley de Beer-Lambert permiten cuantificar varios componentes de manera simultánea, dicha técnica ha caído en desuso debido a que su exactitud decrece rápidamente en presencia de dos o más sustancias (Breton, 2003; Gemperline, 2006). La aplicación de métodos multivariable como MCC (*Mínimos Cuadrados Clásicos*) para la identificación de contaminantes en mezclas ha resultado bastante satisfactoria (Geladi, 2003; Adams, 2004). En el método de MCC se supone que existe una relación lineal entre la absorbancia y la concentración de los componentes, como se puede inferir, este método es una extensión de la técnica aplicada para la determinación de un sólo contaminante. A pesar de las ventajas del método MCC frente a las técnicas univariadas, su principal desventaja subyace en la necesidad de conocer el efecto de las interferencias en la región de interés del modelo (Adams, 2004; Gemperline, 2006).

Por otra parte, las técnicas de calibración robusta PLS (*Partial Least Squares*) y PCR (*Principal Component Regression*) han sido usadas con éxito para la predicción de la concentración de contaminantes (Lozano *et al.*, 2007; Ni *et al.*, 2007; Sahin *et al.*, 2007). Los modelos multivariable PLS son herramientas estadísticas que permiten usar las ventajas de las técnicas tipo MCC para el análisis de mezclas mediante el uso del espectro de absorción. El método PLS requiere de una base de datos de predicción y una de calibración para la construcción del modelo (Adams, 2004; Gemperline, 2006; Roggo *et al.*, 2007). En la técnica de PLS la información más relevante del espectro de absorción se representan como una combinación lineal de las bandas espectrales para calcular la información de interés. Para tal fin, un número representativo de muestras que contienen simultáneamente los analitos y las interferencias son requeridos para que el modelo pueda compensar la variabilidad. La ventaja más notable del PLS consiste en la detección de observaciones incorrectas y su aplicación a variables altamente correlacionadas (Gemperline, 2006; Ni y Kokot, 2008).

La degradación de compuestos coloreados como se discutió antes representa un reto notable para la ingeniería ambiental, ya que no se dispone en la actualidad de una estrategia de operación que permita limitar el efecto de la variabilidad del efluente en la estabilidad y eficiencia de un proceso de tratamiento. De manera general, los efectos de los cambios en las características de un efluente coloreado han sido manejados mediante el suministro de un exceso de reactivos. Esto conduce invariablemente a un aumento en los costos operativos pero no necesariamente a un aumento en la robustez del proceso. Por tal motivo, se propone en este trabajo el uso de herramientas quimiométricas para mejorar la robustez de un proceso foto-Fenton durante el tratamiento de mezclas de colorantes. La investigación tiene como objetivos particulares la implementación de técnicas de medición y análisis que permitan identificar de manera rápida y precisa los cambios de concentración del influente.

En este trabajo fueron seleccionadas como sustancias de referencia mezclas sintéticas de los colorantes naranja ácido 7 (NA7), rojo ácido 151 (RA151) y azul ácido 113 (AA113). Se debe destacar que tanto la concentración como la proporción de los colorantes presentes en las mezclas fueron variables. La estrategia propuesta puede ser representada satisfactoriamente mediante un algoritmo que consta de una etapa de predicción y otra de análisis. La etapa de predicción hace uso de tres técnicas espectrofotométricas PLS (*Partial Least Squares*), MCC (*Mínimos cuadrados clásicos*), MCC-nn (*Mínimos cuadrados clásicos no-negativos*) para cuantificar los colorantes en una mezcla. Mientras que la etapa de análisis es usada para la determinación de la concentración de reactivo Fenton necesaria para decolorar 97% los compuestos azo detectados en la etapa de predicción.

## 9.2 Materiales y Métodos

### 9.2.1 Materiales

AA113 (C.I. 26360,  $\lambda_{\text{máx}}$ : 567 nm, 50% peso, Sigma-Aldrich). Los colorantes NA7 (C.I: 15510,  $\lambda_{\text{máx}}$ : 484 nm) y RA151 (C.I. 26900,  $\lambda_{\text{máx}}$ : 514 nm) son de tipo comercial y de pureza desconocida (Clariant S.A. de C. V.).  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich, ACS, 97%).  $\text{H}_2\text{O}_2$  (50% peso, Reproquifin S.A de C.V.).  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (Sigma Aldrich, ACS, 99%).  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Sigma Aldrich, ACS, 96% peso). NaOH (Sigma Aldrich, ACS, 96% peso). Fenol ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ , Sigma Aldrich, ACS, 99%). Las soluciones base de colorantes y reactivos fueron preparadas con agua des-ionizada (*Elix3, Water Purification System MILLIPORE®*).

### 9.2.2 Métodos Analíticos

#### 9.2.2.1 Cuantificación de Colorantes en Mezclas Mediante Espectrofotometría

La determinación de los colorantes RA151, NA7 y AA113 se llevó a cabo mediante MCC, MCC-nn y PLS. Las técnicas utilizaron como referencias dos bases de datos. La base de datos de calibración estaba compuesta por 29 mezclas mientras que la base de datos de validación de 15 (anexo 5). Las mezclas fueron preparadas agregando volúmenes apropiados de soluciones madre de cada colorante (500 mg/L, pH:  $2.8 \pm 0.5$ ) en recipientes aforados de 50 mL hasta alcanzar la concentración deseada (anexo 5), debido a la fuerte absorbancia de las soluciones las muestras fueron diluidas (1:5) en una soluciones de metanol-agua (200 mM).

Los espectros de absorción UV-visible fueron medidos posteriormente en un espectrofotómetro Perkin-Elmer UV-25 (USA). Los espectros fueron grabados en un rango fijo (200 a 800 nm) a una velocidad de barrido constante (240 nm/min) y con un ancho de banda fijo (4 nm). Las mediciones fueron realizadas en una celda de cuarzo con una trayectoria óptica de 10 mm.

### 9.2.2.2 Planteamiento del Modelo MCC y MCC-nn

El modelamiento y calibración de los métodos multivariable MCC y MCC-nn se realizó determinando el espectro de absorción de las 29 mezclas que componían la base de datos. Los espectros de absorción fueron representados como una columna en la matriz  $Y$  de  $n \times m$ , en la cual  $n$  representa el número de mezclas y  $m$  las longitudes de onda medidas. Se debe indicar que la composición de cada mezcla se representó en una matriz  $X$  de  $c \times n$  elementos. Teniendo en cuenta que tanto los valores de  $X$  como los de  $Y$  son conocidos. Resulta factible el cálculo de la matriz de sensibilidad  $K$  mediante el métodos de mínimos cuadrados (Ec. 9.1 a 9.4).

$$Y = KX \quad (9.1)$$

$$YX^T = KXX^T \quad (9.2)$$

$$YX^T(XX^T)^{-1} = K \quad (9.3)$$

En las Ecs. 9.3 y 9.4, los términos  $-1$  y  $T$  corresponden respectivamente a la inversa y a la transpuesta de la matriz. A partir de las Ecs. 9.1 a 9.3, la concentración de las sustancias presentes en una mezcla desconocida podría ser determinada mediante su espectro de absorción ( $y_{desconocido}$ ) a  $n$  longitudes de onda a partir del modelo anterior como se indica en la Ec. 9.4.

$$x_{desconocida} = (K^T K)^{-1} K^T y_{desconocido} \quad (9.4)$$

Las Ecs. 9.1 a 9.4 fueron usadas junto con la base de datos de calibración para la determinación de la concentración de una mezcla desconocida aplicando el método de mínimos cuadrados clásicos. En el caso del método MCC-nn (*Mínimos Cuadrados Clásicos no-negativos*), la solución fue condicionada a obtener soluciones no-negativas mediante el establecimiento de una restricción al modelo MCC como se indica en la Ec. 9.5. La rutina de cálculo desarrollada en MaTLab 6.5 para los métodos MCC y MCC-nn fue incluida en el anexo 8.

$$\min_x \frac{1}{2} |Cx - d| \quad x \geq 0 \quad (9.5)$$

### 9.2.2.3 Planteamiento y Resolución del Modelo PLS

El objetivo del método PLS consiste en establecer una relación lineal entre dos matrices  $X$  e  $C$  como se indica en las Ecs. 9.6 y 9.7, las cuales representan los datos espectrales y los valores de referencia respectivamente. El producto  $TP$  representa de manera aproximada los datos espectrales y el producto  $Tq$  las concentraciones. El objetivo del PLS es la obtención de la matriz de pesos  $T$  común a los datos de absorbancia y concentración (Brereton, 2003).

$$X = TP + E \quad (9.6)$$

$$c = Tq + f \quad (9.7)$$

Los cálculos de los factores del PLS fueron realizados en MatLab (*Statistics Toolbox*<sup>TM</sup>) mediante el comando *plsregress*, el cual utiliza el algoritmo SIMPLS propuesto por Jong (Adams, 2004). La rutina de cálculo desarrollada en MaTLab 6.5 se incluyó en el anexo 9.

#### 9.2.2.4 Análisis de Error y Validación de los Métodos Multivariable

Los términos de error y las fuentes de varianza de los modelos desarrollados mediante PLS, MCC y MCC-nn fueron calculados a través de dos figuras de merito; el error de calibración RMSEC (*Root Mean Square Error of Calibration*) y del error de validación RMSEV (*Root Mean Square Error for Validation*) como se indica en la Ec. 9.8 (El-Gindy, 2003; Gemperline, 2006).

$$RMSEV = RMSEP = \sqrt{\left(\frac{1}{p}\right) \sum_{i=1}^p (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (9.8)$$

En la Ec. 9.8,  $p$  representa el número de muestras,  $y_i$  es la concentración preparada de la muestra  $i$  y  $\hat{y}_i$  es la concentración calculada para la muestra  $i$  usando las técnicas de PLS, MCC o MCC-nn (Gemperline, 2006; Martínez *et al.*, 2007).

El RMSEC fue calculado a través de la Ec. 9.8 mediante una estrategia de validación cruzada (*LOOCV, Leave-one-out cross-validation*). En esta técnica,  $n-1$  muestras de la base de datos de calibración son usadas para la determinación de la concentración de la muestra que ha sido eliminada de la base de datos. La secuencia se repite hasta que la concentración de todas las muestras haya sido predicha mediante el modelo multivariable (Gemperline, 2006). El RMSEP fue calculado a través de la Ec. 9.8 a partir de la base de datos de validación.

Se debe indicar que en el caso del método PLS la selección del número de factores óptimos en los análisis se llevó a cabo igualmente mediante la estrategia de validación cruzada (*LOOCV*) tal y como se indica en la literatura a partir de los datos de calibración (Gemperline, 2006; Afkhami *et al.*, 2007; Sahin *et al.*, 2007). El número óptimo de factores o variables latentes del modelo fue determinado en MatLab (*The Mathworks*®) a partir del cálculo del error cuadrático (*PRESS, Predication Error Sum of Squares*) usando al menos 20 variables latentes (anexo 9).

#### 9.2.2.5 Cuantificación de Colorantes en Mezclas Mediante Cromatografía Líquida

La técnica cromatográfica para la detección de mezclas de colorantes fue desarrollada en dos etapas. En la primera de ellas se determinaron tanto los límites de detección como los tiempos de retención de cada una de los colorantes de manera individual. Posteriormente, se usaron 19 mezclas de referencia para establecer la eficiencia del método para identificar y cuantificar los componentes presentes en las mezclas de referencia (anexo 5). La cuantificación de los colorantes en mezclas se llevó a cabo en un cromatógrafo de líquidos HP1010 con un detector HP UV 79853 en una columna Grace Prevail Organic (5 $\mu$ m, 250 $\times$ 4.6 mm).

Las mediciones se realizaron a temperatura constante (40°C), utilizando como fase móvil un gradiente de una solución de metanol-agua (1mL/min) como se indica en el anexo 6. En todos los casos se inyectaron 20 µL de las muestras previamente filtradas (nitrato de celulosa, 0.45 µm MILLIPORE®).

### 9.2.3 Diseño Experimental y Optimización del Proceso foto-Fenton

El estudio y selección de las mejores condiciones operativas para la degradación de 100 mg/L de los tres colorantes azo fue realizado mediante un diseño experimental tipo CCD (*Central Composite Design*). Los factores tomados en consideración para el desarrollo del modelo matemático fueron las concentraciones de Fe<sup>2+</sup> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Tabla 9.1). Los ensayos foto-Fenton se llevaron a cabo en condiciones ácidas (pH 2.8±0.2) para favorecer la eficiencia del proceso (Neyens y Baeyens, 2003; Gogate y Pandit, 2004b; Pignatello *et al.*, 2006).

El CCD estaba compuesto por trece experimentos discriminados de la siguiente manera: cinco puntos centrales, los cuales fueron usados para el cálculo del error experimental; cuatro experimentos ubicados sobre las aristas del diseño (Figura 4.6) y finalmente cuatro puntos externos (puntos axiales). La distancia entre los puntos axiales y centrales fue fijada de manera arbitraria en 1.414 (Myers y Montgomery, 2002; Sakkas *et al.*, 2010). Como variable de respuesta fue seleccionada la eficiencia de decoloración a la longitud de onda de máxima absorbancia (Tabla 9.1). Para minimizar el efecto de la variabilidad de la radiación solar, las ejecuciones de los experimentos fueron realizadas de manera simultánea en 13 reactores solares CPC (R<sub>EXP</sub>).

La reacción fue iniciada mediante la adición secuencial de las concentraciones de Fe<sup>2+</sup> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> indicadas en la Tabla 9.1. El comportamiento de la variable de respuesta fue modelado mediante un polinomio de orden dos (Ec. 9.9) y los datos fueron analizados usando MaTlab 6.5 (*The Mathworks*) y una versión de prueba del software de diseño experimental Design-Expert 8.0.1 (*Stat-Ease, Inc.*).

$$S = \beta_0 + \sum_{i=1} \beta_i x_i + \sum_{i=1} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1} \beta_{ii} x_i^2 + \xi \quad (9.9)$$

En la Ec. 9.9, S representa la variable de respuesta, x las variables independientes, β<sub>i</sub> los coeficientes del modelo y ξ el error del modelo (Madeira *et al.*, 2005; Bezzera *et al.*, 2008). El análisis de los modelos fue realizado mediante análisis de ANOVA en MatLab 6.5.

Es importante mencionar que las variables independientes (Fe<sup>2+</sup>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) fueron normalizadas (Montgomery y Myers, 2002; Sakkas *et al.*, 2010) y estudiadas en dos niveles (-1 y +1). Los valores de dichas variables se encuentran indicados a su vez en términos de variables naturales en la Tabla 9.1.

Las mejores condiciones operativas fueron determinadas con la herramienta de optimización incluida en Design-Expert 8.0.1 (*Stat-Ease, Inc.*). La rutina cuenta con cinco restricciones (máximo, mínimo, igual a, objetivo y rango) para determinar índices de conveniencia (*desirability, Di*), los cuales son listados como potenciales combinaciones que cumplen con las restricciones y con el objetivo planteado para la optimización.

La función  $D_i$  (Ec. 9.10), varía desde cero (baja conveniencia) hasta uno (máxima conveniencia), cuando se cumple con las restricciones y objetivos establecidos. Las características de los objetivos (*goals*) pueden ser modificadas a través del ajuste de factores de importancia del modelo (*weights*) los cuales se basan en el conocimiento previo del proceso bajo estudio (Myers y Montgomery, 2002; Sakkas *et al.*, 2010).

$$D = (d_1 d_2 d_3, \dots, d_n)^{\frac{1}{n}} = (\prod_{i=1}^n d_i)^{\frac{1}{n}} \quad (9.10)$$

**Tabla 9.1** Diseño experimental utilizado para el proceso de pre-tratamiento foto-Fenton

Experimento	Colorante NA7		Colorante RA151		Colorante AA113	
	Nivel experimental (concentración, mg/L)		Nivel experimental (concentración, mg/L)		Nivel experimental (concentración, mg/L)	
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sup>2+</sup>
1	1 (150)	1 (15)	1 (150)	1 (15)	1 (200)	1 (15)
2	0 (100)	-1.41(3)	0 (100)	-1.41(3)	0 (150)	-1.41 (3)
3	0 (100)	0 (5)	0 (100)	0 (5)	0 (150)	0 (10)
4	0 (100)	0 (10)	0 (100)	0 (10)	0 (150)	0 (10)
5	-1 (50)	1 (15)	-1 (50)	1 (15)	-1 (100)	1 (15)
6	1.41 (171)	0 (10)	1.41 (171)	0 (10)	1.41 (220)	0 (10)
7	1 (150)	-1 (5)	1 (150)	-1 (5)	1 (200)	-1 (5)
8	0 (100)	0 (10)	0 (100)	0 (10)	0 (150)	0 (10)
9	-1 (50)	-1 (5)	-1 (50)	-1 (5)	-1 (100)	-1 (5)
10	0 (100)	0 (10)	0 (100)	0 (10)	0 (150)	0 (10)
11	0 (100)	0 (10)	0 (100)	0 (10)	0 (150)	0 (10)
12	0 (100)	1.41 (17)	0 (100)	1.41 (17)	0 (150)	1.41 (17)
13	-1.41 (30)	0 (10)	-1.41 (30)	0 (10)	-1.41 (80)	0 (10)

## 9.2.4 Reactores Empleados

Las pruebas foto-Fenton se realizaron en los reactores R<sub>EXP</sub> y R<sub>2</sub>. Las características de diseño y operación de los reactores R<sub>EXP</sub> y R<sub>2</sub> fueron descritas en las secciones 4.3.1 y 4.3.3 respectivamente. Las pruebas realizadas en el reactor R<sub>EXP</sub> tenían como objetivo la determinación de la mejor dosis de reactivo Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fe<sup>2+</sup>) para el tratamiento de 100 mg/L de cada colorante. Las pruebas de pre-tratamiento de mezclas de colorantes se realizaron en el reactor R<sub>2</sub> de 2.5 L de capacidad.

La energía acumulada por los reactores expresada en (kJ/L) fue calculada de acuerdo con lo indicado en la sección 4.4. La radiación incidente fue medida con un piranómetro (*Davis Instruments Vantage Pro2™ Weather Stations*) con un rango espectral entre 300-1100 nm. Los datos de radiación ( $W/m^2$ ) fueron suministrados cada minuto por la estación ambiental del campus UNAM-Juriquilla (*Levresse et al., 2010*).

### 9.2.5 Metodología Aplicada

Como se indicó anteriormente, el mejoramiento de la eficiencia operativa del proceso híbrido acoplado será realizado a partir del uso de técnicas quimiométricas. La estrategia planteada para lograr el objetivo anterior se representa en la Figura 9.1. El esquema consta de dos etapas básicas denominadas de predicción y análisis.

En la etapa de predicción se busca determinar mediante la aplicación de MCC, MCC-nn y PLS la concentración de los colorantes RA151, NA7 y AA113 presentes en una mezcla. Esta etapa tiene como objetivos adicionales realizar una comparación de los resultados obtenidos mediante técnicas cromatográficas y espectrofotométricas para la cuantificación de colorantes.

La etapa de análisis (Figura 9.1) tiene como objetivo la determinación y optimización de la mejor dosis de reactivo Fenton requerida para la decoloración de los tres colorantes azo de manera individual. El proceso de selección de la dosis de reactivo Fenton será realizado mediante la ejecución de un CCD en los reactores  $R_{EXP}$ . Los resultados del CCD serán analizados en el programa Design-Expert 8.0.1 (*Stat-Ease, Inc.*). Finalmente, la optimización de la dosis de reactivo Fenton será realizada en el mismo programa mediante el módulo de optimización como se indicó en la sección 9.2.3.

A partir, de los resultados anteriores, se validará la estrategia operativa propuesta en la Figura 9.1 mediante el tratamiento de 14 mezclas de concentración variable. En esta etapa se identificarán las principales ventajas y desventajas del proceso híbrido para el tratamiento de mezclas de colorantes azo mediante un análisis técnico y económico.

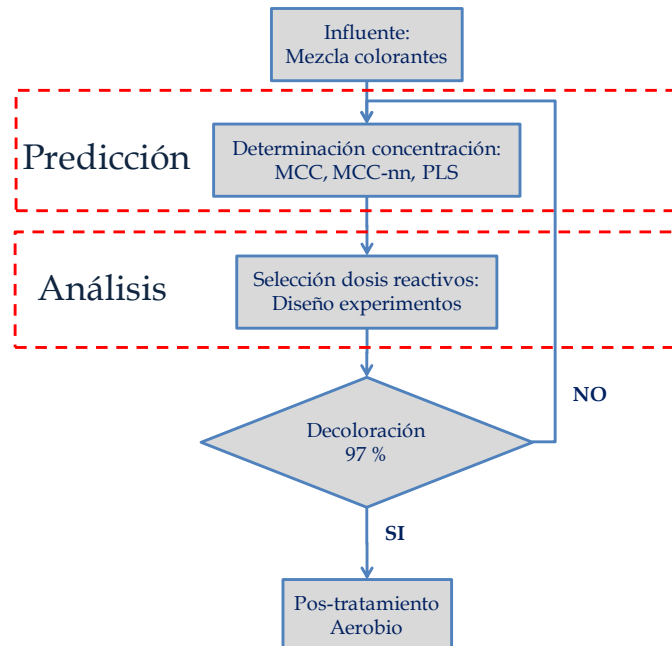


Figura 9.1 Estrategia de operación del sistema de tratamiento foto-Fenton-aerobio

### 9.3 Resultados y Discusión

#### 9.3.1. Análisis Multivariable de Mezclas de Colorantes

Debido a que no se logró una separación aceptable de las bandas de absorción para la mezcla de tres colorante (Figura 9.2), la cuantificación de las concentraciones no pudo realizarse mediante el análisis directo del espectro o mediante técnicas derivativas (datos no mostrados).

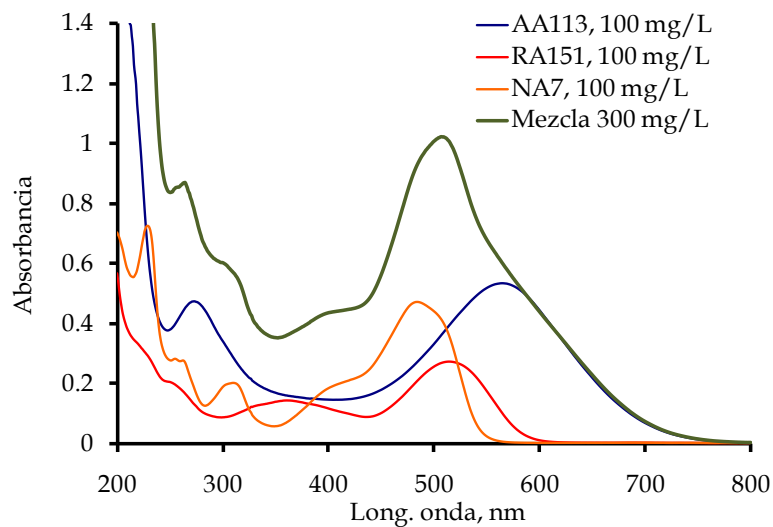


Figura 9.2 Espectro de absorción UV-visible de una mezcla de colorantes azo

Nota: Las muestras fueron diluidas (1:5) en un solución de metanol-agua (200 mM)



### 9.3.1.1 Selección del Número Óptimo de Factores en PLS

Como se indicó en la sección 9.2.2.4, el número óptimo de factores o variables latentes requeridas para explicar la variabilidad del modelo PLS fue realizado en MatLab 6.5 (*The Mathworks®*), a partir del cálculo del error cuadrático (*PRESS, Predication Error Sum of Squares*) usando 20 variables latentes. En la Figura 9.3 se puede apreciar que con 3 variables latentes es posible identificar los tres colorantes presentes en la mezcla, lo cual no resulta sorprendente si se tiene en cuenta que se esperan tantas variables como componentes estén presentes en la mezcla de calibración. Igualmente, se pudo observar que un aumento del número de variables del modelo no conduce a una reducción apreciable del término de error (*RMSEP*) expresado en mg/L.

En la Figura 9.4 se muestran los pesos del modelo PLS en función del rango espectral, en dicha figura se puede observar que los pesos toman tanto valores negativos como positivos. Los máximos positivos para cada colorante indican escaso solapamiento y la posibilidad de identificar sin mayores problemas los respectivos colorantes. Por otro lado, los valores negativos para los pesos indican la presencia de interferencias debido al solapamiento de las bandas espectrales. Se debe señalar que tanto el NA7 (factor 2) como el AA113 (factor 3) podrían ser identificados plenamente sobre 484 y 560 nm con interferencias menores del RA151. El caso del RA151 resulta crítico puesto que existe una fuerte interferencia del AA113 (factor 3), lo que limitaría la precisión del modelo PLS para la identificación de estos compuestos. Se debe indicar, que los pesos negativos son usados en este caso para reducir el impacto del efecto del fuerte solapamiento entre los colorantes.

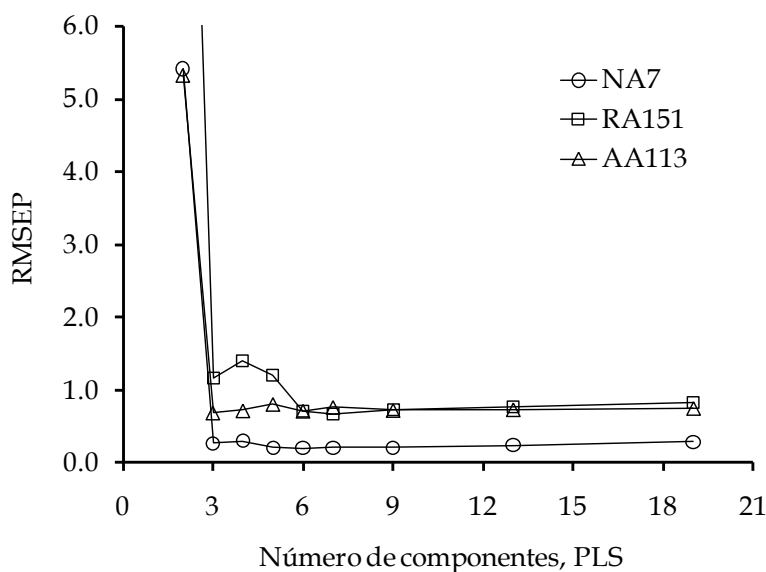
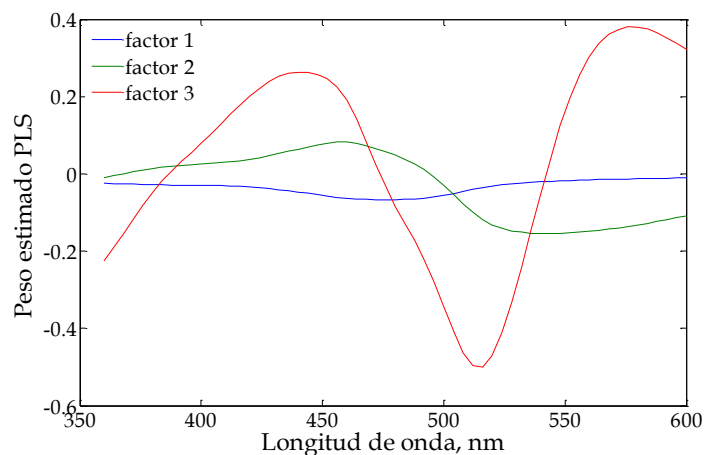


Figura 9.3 Selección del número óptimo de variables latentes para el modelo PLS



**Figura 9.4** Determinación de los pesos del modelo PLS

### 9.3.1.2 Evaluación de los Modelos Multivariable

La Tabla 9.2 y 9.3 indican la factibilidad de determinar mediante los tres modelos multivariable (MCC, MCC-nn y PLS), la concentración de cada colorante en una mezcla. Es importante recordar que tanto el RMSEC y el RMSEP representan el error medio del modelo matemático para la determinación de cada colorante mediante las técnicas multivariable seleccionadas.

Asimismo, se debe indicar que el error calculado mediante RMSEC resulta bastante optimista puesto que usa la misma base de datos de calibración para evaluar su robustez. Por otro lado, el RMSEP resulta más realista puesto que usa una base de datos externa que no representa una combinación lineal de la base de calibración para evaluar la robustez de los modelos.

**Tabla 9.2** Términos de error calculados para los modelos multivariable

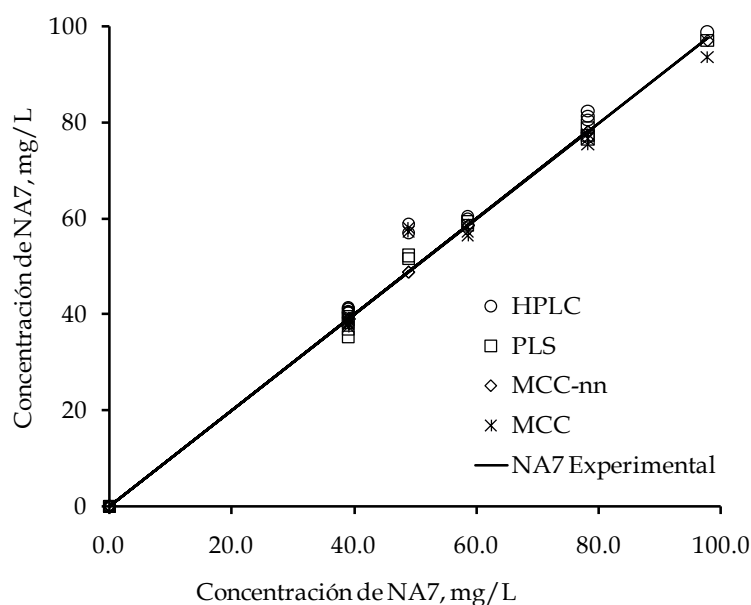
Modelo	RMSEC <sup>1</sup> , mg/L			RMSEP <sup>2</sup> , mg/L		
	NA7	RA151	AA113	NA7	RA151	AA113
MCC	3.35	4.11	3.32	3.31	7.57	2.36
MCC-nn	4.27	8.77	7.11	1.13	3.20	1.15
PLS*	0.27	1.16	0.69	0.85	2.06	2.97

**Nota:** <sup>1</sup>El RMSEC fue calculado a partir de los datos de calibración, <sup>2</sup> El RMSEP fue calculado a partir de los datos de validación, El modelo PLS usó 3 variables latentes.

Como se observa en la Tabla 9.3 y en la Figura 9.5, resulta factible la cuantificación de los tres colorantes presentes en una mezcla sintética a través de espectrofotometría UV-visible. Según el análisis ANOVA (Tabla 9.3), los resultados obtenidos a través de técnicas espectrofotométricas no resultaron significativamente diferentes a los obtenidos mediante técnicas cromatográficas (HPLC).

**Tabla 9.3** Análisis estadístico de las técnicas de cuantificación de colorantes evaluadas

Modelo	NA7			RA151			AA113		
	F	Prob>F	r <sup>2</sup>	F	Prob>F	r <sup>2</sup>	F	Prob>F	r <sup>2</sup>
MCC	0.96	2 10 <sup>-3</sup>	0.993	0.96	2 10 <sup>-2</sup>	0.994	0.956	3 10 <sup>-3</sup>	0.993
MCC-nn	0.99	2 10 <sup>-6</sup>	0.999	0.99	3 10 <sup>-9</sup>	1.000	0.999	4 10 <sup>-8</sup>	1.000
PLS	0.99	4 10 <sup>-5</sup>	0.998	0.99	1 10 <sup>-4</sup>	0.998	0.999	3 10 <sup>-5</sup>	0.998
HPLC	0.83	4 10 <sup>-2</sup>	0.996	2.00	0.165	0.963	0.612	0.626	0.978



**Figura 9.5** Determinación de NA7 mediante técnicas UV-visible y HPLC.

Las técnicas cromatográficas permitieron cuantificar de manera satisfactoria las mismas mezclas de colorantes. No obstante, incurren en mayores costos fijos y de operación, así como mayores tiempo de preparación y análisis para la muestra (en promedio 45 min). Por otro lado, las técnicas espectrofotométricas tienen como ventajas atractivas los bajos tiempos de preparación y cuantificación (5 min) y menores costos operativos. Los resultados alcanzados mediante PLS, MCC y MCC-nn fueron muy satisfactorios ( $r^2 \sim 0.999$ ) ya que probablemente el modelo incluyó las variables más significativas de la matriz bajo estudio (Brereton 2003). Sin embargo, es importante aclarar que a diferencia del PLS los modelos MCC y MCC-nn podrían resultar bastante deficientes si factores adicionales como la presencia de sales e inclusive productos de degradación son incorporados a la matriz bajo estudio.

### 9.3.2 Diseño de Experimentos y Optimización de la Dosis de Reactivos

La importancia del diseño de experimentos mostrado en la Tabla 9.4 se relaciona con la posibilidad de establecer una combinación de variables dependientes ( $H_2O_2-Fe^{2+}$ ) que garanticen porcentajes elevados de decoloración, mediante el uso de modelos de naturaleza empírica (Ec. 9.9).

A partir de dichas ecuaciones, resultaría factible tanto el modelamiento del proceso de degradación como el análisis de los efectos de los cambios de las variables de entrada en la eficiencia del proceso.

**Tabla 9.4** Resultados del diseño de experimentos tipo CCD

Decoloración NA7,%		Decoloración RA151,%		Decoloración AA113,%	
Experimental	Calculada	Experimental	Calculada	Experimental	Calculada
99.1	99.4	96.2	96.9	82.4	82.2
97.9	97.8	95.1	95.2	97.6	99.3
96.9	96.7	97.5	97.4	82.7	82.4
96.5	96.7	97.5	97.4	82.1	82.4
88.0	87.8	94.2	93.8	73.8	71.9
99.6	99.3	97.0	96.2	87.6	87.8
99.4	99.8	95.2	95.7	98.8	98.0
96.7	96.7	97.4	97.4	82.5	82.4
90.2	90.2	94.1	93.6	87.6	85.2
96.7	96.7	97.4	97.4	82.5	82.4
96.6	96.7	97.4	97.4	82.2	82.4
95.9	95.9	96.3	96.1	77.9	78.8
84.2	84.4	91.9	92.6	68.9	71.4

**Nota:**

Los experimentos fueron realizados de manera simultánea en 13 reactores  $R_{EXP}$ . Cada experimento incluyó 5 puntos centrales los cuales fueron usados para los análisis de error.

Los resultados del diseño experimental realizado en Design-Expert 8.0.1 (*Stat-Ease, Inc.*) se resumen en la Tabla 9.5. Para los tres colorantes analizados, el software sugirió un modelo cuadrático para la representación de los puntos experimentales. Es importante destacar la escasa diferencia encontrada entre el  $r^2$  y  $r^2$ -ajustado, lo cual indica una concordancia aceptable entre los datos experimentales y los ajustados a través del modelo (Tabla 9.5). Asimismo, los valores de F implican que los términos usados dentro del modelo son significativos.

**Tabla 9.5** Resultados generales del diseño experimental

Colorante	Modelo seleccionado	r <sup>2</sup>	r <sup>2</sup> ajustado	D.E.	C.V., %	F	Prob>F
NA7	cuadrático	0.99	0.99	0.26	0.27	313.3	0.0001
RA151	cuadrático	0.97	0.95	0.45	0.47	53.1	0.0001
AA113	cuadrático	0.97	0.95	1.61	1.93	41.9	0.0001

**Nota:** D.E.: Desviación estándar, C.V.: Coeficiente de variación

Las ecuaciones de ajuste para la determinación del porcentaje de decoloración en función de la dosis de reactivo Fenton se indican a continuación (Ecs. 9.11 a 9.13)

$$D^{NA7} = 96.7 + 5.3H_2O_2 - 0.7Fe^{2+} + 0.5H_2O_2Fe^{2+} - 2.5H_2O_2^2 + 0.1Fe^{2+2} \quad (9.11)$$

$$D^{RA151} = 97.4 + 1.4H_2O_2 + 0.5Fe^{2+} - 0.01H_2O_2Fe^{2+} - 1.6H_2O_2^2 - 1Fe^{2+2} \quad (9.12)$$

$$D^{AA113} = 78.9 + 4.8H_2O_2 - 5.7Fe^{2+} - 1.3H_2O_2Fe^{2+} + 1.9H_2O_2^2 + 3.3Fe^{2+2} \quad (9.13)$$

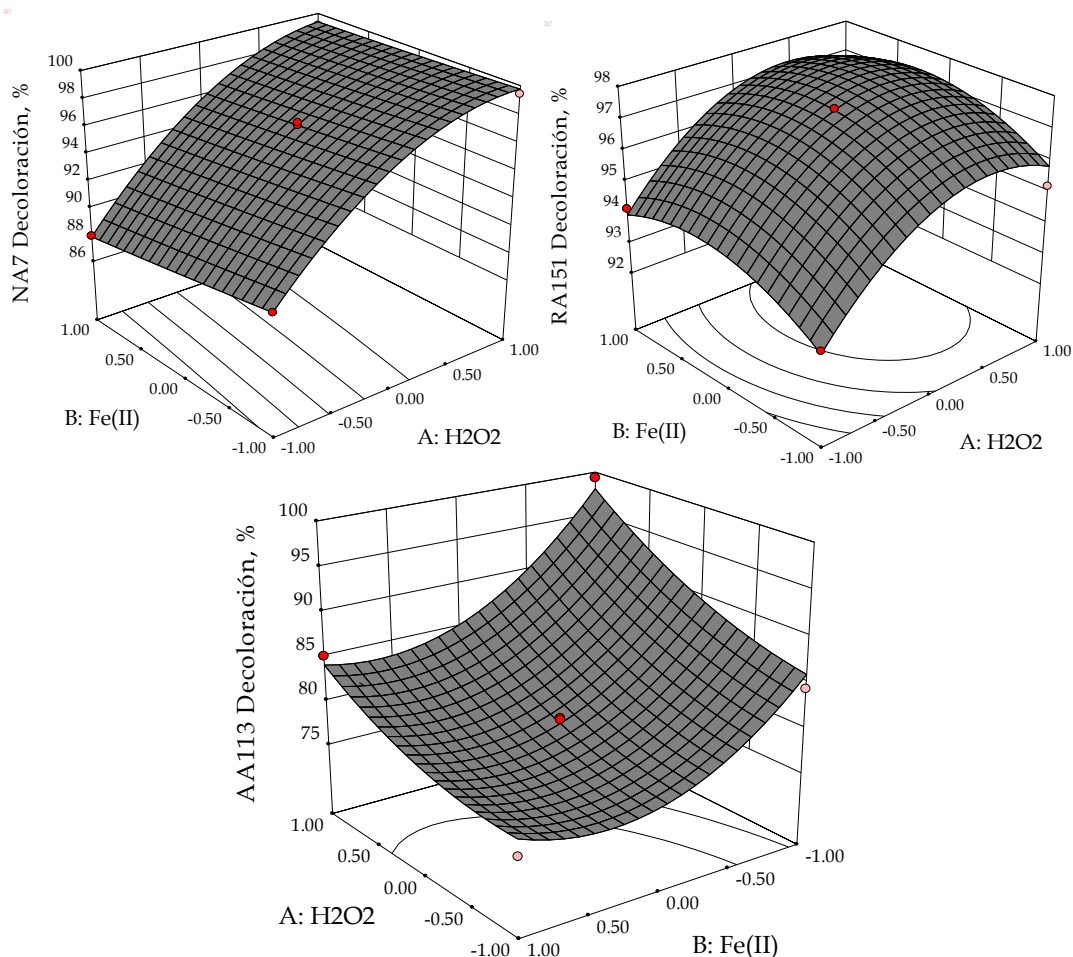
En las ecuaciones anteriores,  $D$  representa el porcentaje de decoloración alcanzado después de 60 min de foto-tratamiento en los reactores  $R_{EXP}$ . Aunque los coeficientes de los modelos matemáticos anteriores (Ecs. 9.11 a 9.13) permiten inferir los efectos de las variables independientes del modelo, dicho efecto puede ser determinado de manera sencilla gráficamente (Figura 9.6). Para los colorantes NA7 y RA151 (Ecs. 9.11 y 9.12, Figura 9.6ab), resulta evidente la importancia de la concentración de peróxido y el efecto marginal de la concentración de  $Fe^{2+}$  en la tasa de decoloración.

Un aumento del peróxido afecta directamente la tasa de decoloración final del RA151 y NA7 (96% y 97% respectivamente), cuando se pasa del nivel inferior (-1) hasta el nivel medio (0) de dicha variable. Cualquier aumento subsiguiente del nivel del peróxido (hasta +1), implicaría cambios inferiores al 2% en la tasa de decoloración del NA7 (98%). En el caso del RA151 un aumento de dicha variable causaría una reducción de la eficiencia de decoloración.

El colorante AA113 (Figura 9.6c), exhibe un comportamiento ligeramente diferente, puesto que se ve afectado de manera positiva por un aumento de la concentración de  $H_2O_2$  y por la reducción de la dosis de  $Fe^{2+}$ . El comportamiento aparentemente diferente puede ser explicado teniendo en cuenta que en los procesos de oxidación avanzada, la eficiencia se ve afectada tanto por la dosis de reactivo como por las características físico-químicas del contaminante (Neyens y Baeyens, 2003; Pignatello *et al.*, 2006; Liang *et al.*, 2007).

Un aumento de la concentración de  $H_2O_2$  y  $Fe^{2+}$  durante la degradación de diferentes compuestos orgánicos ha sido relacionada, por lo general, con el mejoramiento de las tasas de decoloración, reducción de la DQO o del COD (Neyens y Baeyens, 2003; Pignatello *et al.*, 2006).

Esto puede ser explicado debido al aumento del número de radicales  $\text{HO}^\bullet$  como se indica en la Ec. 9.14. Asimismo, un desbalance en las relaciones estequiométricas del oxidante  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Ec. 9.15) y del catalizador  $\text{Fe}^{2+}$  (Ec. 9.16), favorecen la presencia de reacciones indeseables dentro del sistema de reacción (Ince, 1999; Neyens y Baeyens, 2003; Malato-Rodríguez *et al.*, 2009).



**Figura 9.6** Superficies de respuesta obtenidas a partir del CCD

**Nota:** a) NA7, b) RA151, c) AA113, tiempo tratamiento: 60 min.

Las reacciones denominadas indeseables implican la formación de especies químicas como el radical hidropéroxilo ( $\text{HO}_2^\bullet$ ,  $E^0$ : 1.25 V vs. ENH, *Electrodo Normal de Hidrógeno*) y/o su base conjugada el anión superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ,  $E_0$ : 0.137 V vs. ENH) con un potencial oxidante inferior al reportado para los radicales  $\text{HO}^\bullet$  ( $E^0$ : 2.7 V vs. ENH) en fase acuosa (Pignatello *et al.*, 2006).



Las superficies de respuesta mostradas en la Figura 9.6 indican de manera rápida el comportamiento de la variable de respuesta frente a posibles cambios en las variables de entrada del modelo, pero no indican nada sobre la mejor relación de reactivos para lograr la decoloración satisfactoria de los colorantes azo en estudio. Para resolver el problema anterior se utilizó el módulo de optimización incluido en el programa Desing-Expert (8.0.1). El proceso de búsqueda de las mejores dosis de reactivos, implicó la selección de una variable de respuesta para el modelo. En este caso se eligió el porcentaje de decoloración, debido a la factibilidad de realizar dicha medida de manera rápida y económica a través de espectrofotometría. El establecimiento de los criterios de optimización (Tabla 9.6) se llevó a cabo definiendo los rangos operativos de las variables independientes y el peso o importancia de cada variable (1 hasta 5). En el caso de los pesos, 5 y 1 indican la mayor y la menor importancia, respectivamente, durante el proceso de optimización.

**Tabla 9.6** Definición de los criterios del proceso de optimización

Colorante	Fe <sup>2+</sup>		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Decoloración, %
	Rango	Peso	Rango	Peso	Peso
AA113	-1 hasta 1	3	-1 hasta 1	3	5
RA151	-1 hasta 1	3	-1 hasta 1	3	5
NA7	-1 hasta 1	3	-1 hasta 1	3	5

El objetivo del proceso de optimización fue establecido como un porcentaje de decoloración deseado para el efluente (97%). La búsqueda del punto óptimo se llevó a cabo en el dominio establecido previamente en el diseño de experimentos. En el caso de los tres colorantes, las variables H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y Fe<sup>2+</sup> tomaron entonces un valor máximo (+1) y uno mínimo (-1) como se indicó previamente (Tabla 9.1). La Tabla 9.7 muestra de manera resumida los resultados generales del proceso de búsqueda de las mejores condiciones operativas (dosis de reactivos, mg/L) para cada colorante. Es importante mencionar que en todos los casos la función de deseabilidad (*D<sub>i</sub>*) alcanzó valores iguales a uno; con esto se garantizó el cumplimiento de las restricciones impuestas al modelo (porcentaje de decoloración requerido, rango de la región experimental, etc.) durante el proceso de optimización.

**Tabla 9.7** Resultados del proceso de optimización de la dosis de reactivos

Colorante	Remoción absorbancia %			H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /colorante	Fe <sup>2+</sup> /colorante
	254 nm	310 nm	506 nm	mg/mg	mg/mg
AA113	49	58	97	1.95	0.050
RA151	73	61	97	1.00	0.078
NA7	45	56	97	0.97	0.059

Aunque la decoloración de un efluente representa uno de los parámetros de mayor interés en el tratamiento de efluentes textiles (Hai *et al.*, 2009), la eliminación del contenido aromático representa una variable de interés reciente debido a la naturaleza recalcitrante de dichos productos (Sarria *et al.*, 2002; Arslan-Alaton *et al.*, 2009). En la Tabla 9.7 se puede apreciar que bajo las condiciones operativas seleccionadas fue posible decolorar 97% los tres compuestos mediante el pre-tratamiento foto-Fenton. Asimismo, resultó factible la eliminación de aromáticos a 310 y 254 nm. Lo anterior indica la ruptura de los anillos aromáticos tipo benceno y naftaleno y la formación de sub-productos más simples (Pinheiro *et al.*, 2004; Christensen *et al.*, 2009).

Con respecto a los valores obtenidos durante la optimización de la dosis de reactivos mediante el sistema foto asistido  $Fe^{3+}-H_2O_2$  (Tabla 5.3), no se observaron diferencias apreciables con respecto a las mejores dosis seleccionadas para el sistema  $Fe^{2+}-H_2O_2$ . Teniendo en cuenta que las especies  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  están presentes de manera simultánea en el medio de reacción, resulta poco significativo desde el punto de vista mecanicístico distinguir entre las reacciones iniciadas por la especie ferrosa o férrica (Gogate y Pandit, 2004ab; Pignatello *et al.*, 2006; Jiang *et al.*, 2010). No obstante, se debe señalar que las reacciones iniciadas con la especie ferrosa tienen como ventaja la producción rápida de radicales  $HO^\bullet$  al inicio de la reacción, lo cual favorece una rápida transformación del contaminante (Orozco *et al.*, 2008). Por otra parte, en las reacciones iniciadas con la especie férrica ( $Fe^{3+}-H_2O_2$ ), la generación de los radicales  $HO^\bullet$  es más lenta al principio de la reacción, lo cual conduce un retardo en la velocidad de degradación de los contaminantes (Neyens y Baeyens, 2003; Pignatello *et al.*, 2006; Orozco *et al.*, 2008; Kusic *et al.*, 2009). Se debe recalcar que, un proceso Fenton presenta como limitante la regeneración del catalizador ( $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ ), como se indica en la Ec. 9.17. Sin embargo, en un proceso foto-asistido, la regeneración puede realizarse mediante foto-reducción (Ec. 9.18) e inclusive mediante un proceso de foto-descarboxilación (Ec. 9.19). Por tal motivo, las diferencias observables en la eficiencia de decoloración o en la eliminación del compuesto original son marginales (Zapata *et al.*, 2009; Kusic *et al.*, 2009).



### 9.3.3 Aplicación de Técnicas Quimiométricas para la Degradación de Colorantes

#### 9.3.3.1 Validación de la Estrategia de Degradación

Debido a la variabilidad de las concentraciones de los colorantes en los efluentes textiles, su tratamiento requiere de la solución de dos problemas simultáneos: la cuantificación rápida de los colorantes presentes y la determinación de la dosis de reactivo Fenton requerida para



garantizar su decoloración. La propuesta anterior puede entenderse de manera más clara a partir del diagrama de flujo presentado en la Figura 9.1.

El esquema de la Figura 9.1 consta de una etapa inicial de cuantificación; en dicha etapa, a partir de análisis espectrofotométricos, resultaría factible la determinación precisa la concentración de los colorantes. Posteriormente, a partir de los resultados obtenidos a través del diseño experimental, se indicaría la dosis de reactivo Fenton necesaria para lograr una decoloración del 97%. La estrategia propuesta (Figura 9.1) se fundamenta en la factibilidad de extrapolar la dosis de reactivos requerida para el tratamiento de un colorante para el tratamiento de mezclas de concentraciones y proporciones variables. En el caso de una mezcla de colorantes, la concentración total de la misma podría ser representada como la sumatoria de las concentraciones de los componentes individuales (Ec. 9.20). De la misma forma, la concentración requerida de reactivo Fenton podría ser determinada a partir de los resultados indicados en la Tabla 9.7 para cada colorante (Ecs. 9.21 y 9.22). Si bien, el concepto esbozado por las Ecs. 9.21 a 9.22 resulta bastante elemental, se debe indicar que el mayor problema consiste en determinar de manera rápida y precisa la concentración de los colorantes presentes en el medio para evitar el uso de un exceso de reactivos.

$$C_{mezcla}^T = C^{RA151} + C^{NA7} + C^{AA113} \quad (9.20)$$

$$C_{H_2O_2}^T = C^{RA151} R_{H_2O_2}^{RA151} + C^{NA7} R_{H_2O_2}^{NA7} + C^{AA113} R_{H_2O_2}^{AA113} \quad (9.21)$$

$$C_{Fe^{2+}}^T = C^{RA151} R_{Fe^{2+}}^{RA151} + C^{NA7} R_{Fe^{2+}}^{NA7} + C^{AA113} R_{Fe^{2+}}^{AA113} \quad (9.22)$$

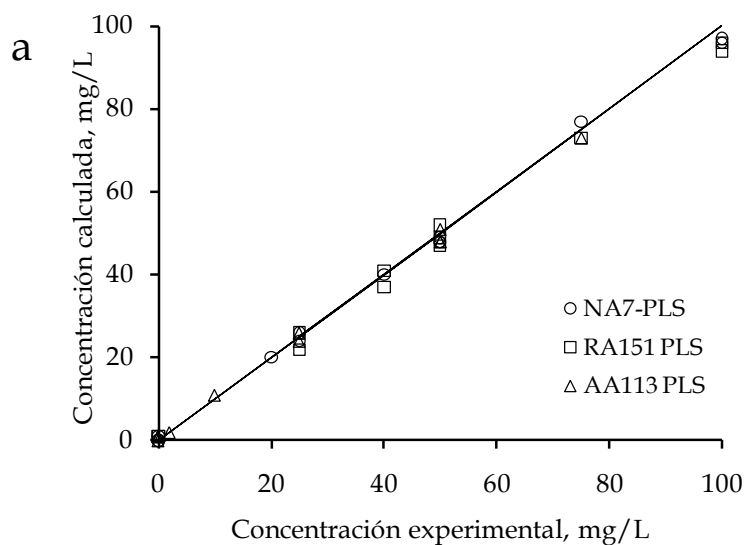
En la Tabla 9.8 y en la Figura 9.7, se evidencia que resulta factible resolver mediante el uso de técnicas quimiométricas, el problema de medición y de selección de la dosis de reactivos para decolorar 97% una mezcla de concentración variable. En los casos estudiados (Tabla 9.8) se observa una concordancia apreciable entre los resultados experimentales para la decoloración y el valor teórico alcanzado a partir de la dosis de reactivo Fenton seleccionada. Aunque el modelo resulta bastante adecuado para resolver el problema de pre-tratamiento de una mezcla de colorantes, es importante reconocer que el aumento de la concentración del influente trae como desventaja una reducción en la constante de velocidad para el proceso de decoloración, debido a la reducción del número de fotones disponibles en el reactor (Pignatello *et al.*, 2006; Torrades *et al.*, 2008). Las constantes cinéticas de segundo orden calculadas para la degradación 75, 150 y 300 mg/L de colorantes azo (Pruebas 2, 3 y 4 en la Tabla 9.8) corresponden a 0.95 ( $r^2$ : 0.99), 0.52 ( $r^2$ : 0.97) y 0.24 ( $r^2$ : 0.97) respectivamente. Los valores de las constantes indican una reducción de aproximada del 50% en la constante calculada.

Los cambios de concentración traen como principal efecto un aumento de la concentración residual de aromáticos (Tabla 7.1), lo cual afecta de manera variable la eficiencia del proceso de pre-tratamiento como se demostró en el capítulo 7.

**Tabla 9.8** Tratamiento de mezclas sintéticas de colorante mediante procesos foto-Fenton

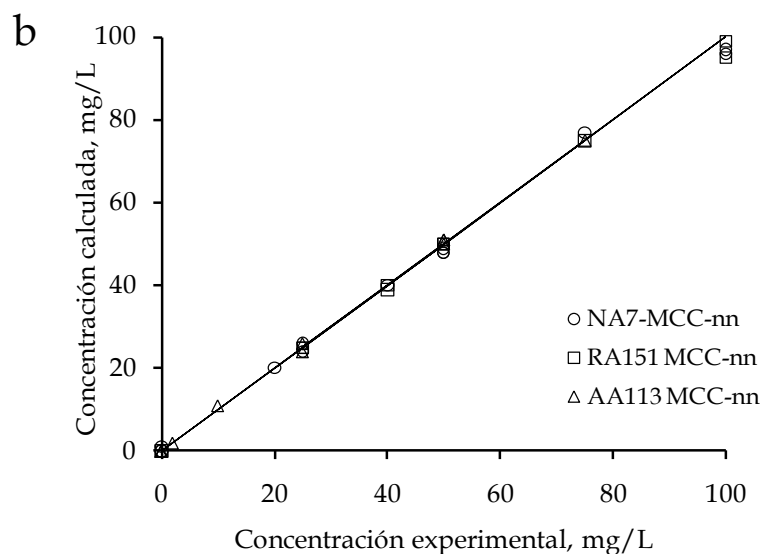
Experimento	Concentración en el influente, mg/L			Reactivo Fenton Requerido, mg/L		Decoloración Experimental, %
	NA	RA	AA	Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
1	NA	RA	AA	Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
2	25	25	25	5	98	97
3*	50	50	50	9	196	97
4*	100	100	100	392	19	96
5	50	75	25	9	221	98
6	25	50	75	9	195	97
7	75	25	50	4	50	98
8	0.0	50	0.0	3	49	98
9	50	0.0	0.0	3	98	99
10	0.0	0.0	50	8	100	98
11	0.0	100	0.0	6	97	98
12	100	0.0	0.0	6	83	97
13	40	40	2.0	5	79	96
14	20	40	10	9	196	97

**Nota:**\* Los datos corresponde al promedio de 5 experimentos, \*\* Las pruebas restantes fueron realizadas por duplicado. \*\*\* El porcentaje de decoloración esperado según el modelo matemático es 97%.



**Figura 9.7** Predicción de la concentración mediante modelos multivariable

**Nota:** a) PLS, b) MCC-nn. Los datos de concentración experimental corresponden a los indicados en la Tabla 9.7



**Figura 9.7** Predicción de la concentración mediante modelos multivariable

**Nota:** a) PLS, b) MCC-nn. Los datos de concentración experimental corresponden a los indicados en la Tabla 9.7

### 9.3.3.2 Costos Operativos del Proceso de pre-Tratamiento

Los estudios precedentes demostraron que la combinación de un proceso de pre-tratamiento foto-Fenton seguido de un proceso aerobio permitiría la degradación de mezclas de colorantes de concentración variable. Aunque resultó factible la degradación de mezclas de los colorantes RA151, NA7 y AA113, en la actualidad, las estrategias que tratamiento que utilizan procesos de oxidación avanzada presentan como desventaja natural los costos operativos. Por tal motivo, se realizó un análisis preliminar de los costos de la estrategia de tratamiento propuesta.

Tomando en consideración que resulta bastante difícil establecer datos uniformes de costo y operación entre procesos acoplados y procesos biológicos, el análisis de costos se enfocó al proceso híbrido foto-Fenton-aerobio. Los costos que se describen a continuación corresponden a los valores esperados para el desarrollo de un sistema foto-catalítico en reactores CPC (*Compound Parabolic Concentrator*). El pos-tratamiento del efluente generado se realizaría mediante un proceso aerobio con características semejantes a las observadas en una PTAR. Dicho costo se asumió igual 1.2 US/m<sup>3</sup> (Muñoz *et al.*, 2006). Se debe indicar entonces que los costos del sistema híbrido corresponden a la suma de los costos del proceso de pre-tratamiento foto-Fenton y al proceso de pos-tratamiento biológico. Es importante aclarar que el catalizador (Fe<sup>2+</sup>) no será recuperado, ya que las bajas concentraciones usadas no suponen un problema de contaminación ambiental u operativo para la planta de tratamiento de aguas residuales (Sarria, 2003; Muñoz *et al.*, 2006; Malato-Rodríguez *et al.*, 2009).

El influente seleccionado para el análisis de costos tiene un caudal de 100 m<sup>3</sup>/d y corresponde a una mezcla de 300 mg/L (100 mg/L cada uno) de los colorantes RA151, NA7 y AA113 con un pH de 10 y sin auxiliares químicos. Los requisitos impuestos al efluente del proceso fueron remoción de color y aromáticos (254 nm) del 99%. El tratamiento de compuestos recalcitrantes mediante procesos de oxidación avanzada asistidos con radiación solar tiene como principal limitante la radiación solar disponible. Por tal razón, fue seleccionado un intervalo de 6 h útiles de alta radiación (10AM a 4PM) para realizar el pre-tratamiento del influente coloreado. El tiempo muerto total del proceso correspondería entonces a 18 h (baja o nula radiación) las cuales serían usadas en labores de mantenimiento. La evaluación económica se realizó teniendo en cuenta dos escenarios: la aplicación de técnicas quimiométricas para la reducción del consumo de reactivos y la ausencia de las mismas. Lo anterior, con el objetivo de determinar el potencial de reducción en los costos operativos. Los datos indicados en la Tabla 9.9 y 9.10 resumen los cálculos para el tratamiento de la corriente sintética de colorantes previamente definida. Como se infiere, el reactor solar operaría en modo discontinuo y procesaría 100 m<sup>3</sup> en 6h (16.6 m<sup>3</sup>/h). Debido a lo anterior, la relación área/volumen estimada (100 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>) para el campo de colectores corresponde a 1667 m<sup>2</sup> de área de captación.

**Tabla 9.9** Costos operativos proceso pre-tratamiento foto Fenton optimizado

<b>Parámetro</b>	<b>Unidad</b>	<b>Valor</b>
Volumen:	m <sup>3</sup> /d	100
Concentración Color	mg/L	300
Relación H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /colorante <sup>2</sup>	mg/mg	1.33
Relación Fe/colorante <sup>2</sup>	mg/mg	0.06
Total Peróxido, 100% pureza	kg/d	40
Pureza Peróxido <sup>3,4</sup>	%	48
Costo peróxido	US/kg	1.08
Costo hierro	US/kg	8.3
Costo Hierro	US/d	15
Costo Peróxido	US/d	90
Costo operación	US/d	105
<b>Costo operación</b>	<b>peso/m<sup>3</sup></b>	<b>12.6</b>
<b>Costo operación</b>	<b>US/m<sup>3</sup></b>	<b>1.05</b>

**Notas:**

<sup>1</sup> El H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> corresponde al 100% de la dosis calculada como óptima .

<sup>2</sup> Peróxido suministrado a granel por Reproquifim SA de CV.

<sup>3</sup> Hierro como Fe<sup>2+</sup> (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, ACS, Sigma-Aldrich).

**Tabla 9.10** Costos totales pre-tratamiento foto Fenton optimizado

<b>Variables de Referencia</b>	<b>Unidad</b>	<b>Valor</b>
Radiación media	W/m <sup>2</sup>	700
Horas disponibles día	h	6
Factor de corrección horaria esquema Fenton-foto Fenton		1
Horas aprovechables radiación	h	18
caudal a tratar	equivalentes	
	m <sup>3</sup> /d	100
caudal a tratar	m <sup>3</sup> /h	17
Reactor CPC: Relación Área/volumen	m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	100
<b>Costos Directos</b>		
Área CPC requerida	m <sup>2</sup>	1667
Costo área colector CPC	US/m <sup>2</sup>	200
Costo área CPC	US	333333
Tuberías+Tanques-Accesorios (12 % costos área reactor)	US	40000
Equipo auxiliar+Gastos instalación (15 % costos área reactor)	US	50000
Total Costos directos	US	423333
<b>Costos Indirectos</b>		
Contingencias+repuestos (12 % costos área reactor)	US	50800
Costos de Capital Total: Directos+ Indirectos	US	474133
<b>Costo Anual de Operación</b>		
Capital (13% costos capital total)	US	61637
mantenimiento sistema estacionario (1% costos directos)		4233
Materias primas	US	29550
Volumen tratado Anual	m <sup>3</sup>	36500
<b>Costos Esperado de Tratamiento</b>	<b>US/m<sup>3</sup></b>	<b>2.61</b>

**Nota:** <sup>1</sup> Horas de diarias disponibles para el foto-tratamiento a 8 h. El tiempo muerto fijado en el proceso foto-Fenton es de 2 h. <sup>2</sup> Los costos anualizados fueron calculados con un interés del 13% en un periodo de 15 años. <sup>3</sup> No se incluyeron subsidios relacionados con el uso de energías alternativas en el cálculo (Goswami, 1997; Goswami *et al.*, 1997; Sarria, 2003; Kalogirou, 2009)

Como se observa en la Tabla 9.11, la estrategia de operación híbrida permite la reducción de los costos totales hasta 26%, dicha reducción es atribuible tanto al diseño de experimentos como a la metodología de dosificación de los reactivos aplicada en el pre-tratamiento. Se debe destacar que dentro del proceso de pre-tratamiento, los costos fijos en el proceso híbrido optimizado (Tabla 9.11, fila 2), representan al menos 62% de los costos totales, lo anterior es atribuible a la baja utilización del área de foto-tratamiento debido a que sólo resultan aprovechables 6h de radiación por día.

Con el objetivo de reducir dicho impacto en el proceso de pre-tratamiento, se evaluó la factibilidad de realizar el tratamiento Fenton en dos etapas. La estrategia consiste en usar un esquema Fenton+foto-Fenton para realizar el pre-tratamiento. Según el esquema anterior, todo el influente es pre-tratado inicialmente en un ciclo de 1 a 2h mediante un proceso Fenton. Posteriormente, el efluente generado es enviado a los colectores solares para continuar el tratamiento. La estrategia anterior permitiría aprovechar las horas de baja o nula radiación para degradar parcialmente los colorantes y usar la reacción solar para completar el ciclo de tratamiento y eliminar el peróxido residual (Herrera *et al.*, 1998; Segawe *et al.*, 2001; Gernjak *et al.*, 2006).

**Tabla 9.11** Análisis de los procesos de pre-tratamiento

Proceso	Costos operativos, US/m <sup>3</sup>	Costos fijos, US/m <sup>3</sup>	Costos Totales <sup>4</sup> , US/m <sup>3</sup>	Relación A/V <sup>1</sup> , m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	Reducción Costos, %
Foto-Fenton <sup>2</sup>	2.1	1.8	3.9	17	-
Foto-Fenton <sup>3</sup>	1.0	1.8	2.9	17	26
Fenton+foto-Fenton <sup>3</sup>	1.0	0.7	1.7	5.6	56

**Nota:**

<sup>1</sup> Corresponde a la relación área de captación sobre volumen tratado.

<sup>2</sup> Consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y Fe<sup>2+</sup>: 2.72 y 0.1 mg /mg colorante respectivamente.

<sup>3</sup> Consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y Fe<sup>2+</sup>: 1.33 y 0.06 mg /mg colorante respectivamente.

<sup>4</sup> A los costos indicados se les debe agregar 1.2 US/m<sup>3</sup> (pos-tratamiento aerobio)

Como se indicó en el capítulo 5 (Sección 5.3.1.2, Figura 5.5), un esquema Fenton+foto-Fenton requerirá de 80 min de tratamiento, de los cuales, 60 min serían realizados en ausencia de radiación en un reactor batch, mientras que los 20 min restantes serían realizados en el colector solar. La estrategia anterior permitiría alcanzar una eficiencia equivalente a un proceso de foto-tratamiento de 60 min.

Se debe destacar que las diferencias observadas en la eficiencia de degradación de un compuesto tóxico mediante un proceso foto-Fenton y un esquema secuencial Fenton+foto-Fenton son escasas tal y como lo demostraron también Herrera *et al.*, (1998). Sin embargo, desde el punto de vista operativo las diferencias resultan notables, puesto que el proceso de foto-tratamiento se completaría en 20 min (1/3 h).

El esquema anterior permitiría tratar la misma mezcla (100 m<sup>3</sup>/d) con una tercera parte del área requerida. De manera general, se requieren de 60 min de foto-tratamiento para decolorar la misma mezcla 97% (capítulo 5). Sin embargo, con el esquema Fenton+foto-Fenton sólo se requerirían de 20 min (1/3h) de foto-tratamiento para lograr el mismo porcentaje de decoloración. Finalmente, se debe recordar que la operación mediante este esquema no requiere de un uso adicional de reactivo Fenton como se demostró en el capítulo 5.

La principal consecuencia de la estrategia Fenton+foto-Fenton se puede entender como un mejor uso del proceso instalado, ya que si bien el costo de los reactivos puede ser reducido de manera apreciable mediante la estrategia de dosificación; los costos fijos resultan inalterados, no obstante, dichos costos representan en los dos primeros casos (Tabla 9.10, filas 1 y 2) 46 y 62% de los costos totales.

El uso del tiempo muerto para realizar un pre-tratamiento Fenton acoplado a un proceso foto-Fenton permite balancear los costos de tal manera que, al final, dicha estrategia representa una reducción del 56% de los costos totales. Aunque el costo reportado de 1.7 y 2.9 US/m<sup>3</sup> se encuentra dentro del rango de valores indicado en la literatura 0.7-32 US/m<sup>3</sup> (Goswami *et al.*, 1997; Sarria, 2003), estos podrían verse afectados de manera negativa con el valor de la tierra y de manera positiva con la disponibilidad media de radiación del lugar que permitiría extender el horario del proceso foto-asistido (Goswami *et al.*, 1997; Sarria, 2003).

En todo caso es importante señalar que los datos utilizados corresponden a las mediciones a escala laboratorio con soluciones sintéticas. Por tal motivo, los resultados presentados deben ser interpretados con mucha cautela.

## 9.4 Conclusiones

A partir del uso de técnicas quimiométricas resultó factible la propuesta de una estrategia para la cuantificación y degradación de mezclas de colorantes azo de concentración variable. Las técnicas espectrofotométricas utilizadas permitieron, de manera rápida y económica, la detección de tres colorantes azo en mezclas sintéticas. De igual forma, la estrategia basada en un diseño de experimentos condujo a la selección de una dosis optimizada de reactivo Fenton, lo cual permitió finalmente una reducción de los costos operativos.

Las técnicas espectrofotométricas seleccionadas en este trabajo MCC, MCC-nn y PLS permitieron la cuantificación de los colorantes azo NA7, RA151 y AA113. En los tres casos, los términos de error expresados como RMSEP fueron inferiores a 3 mg/L en un rango de concentraciones entre 0-300 mg/L. El análisis de ANOVA realizado sugiere que no hay una diferencia significativa entre las técnicas espectrofotométricas y la cromatográficas empleadas para la detección de los colorantes. El hecho anterior supone la posibilidad de reducir el tiempo de caracterización del influente de 45 min mediante cromatografía líquida a menos de 5 min mediante espectrofotometría. Las técnicas espectrofotométricas permitirían la reducción del tiempo y el costo de los análisis químicos e igualmente proveerían una alternativa eficiente para la propuesta de alternativas de control y regulación en procesos de oxidación avanzada.

El diseño de experimentos permitió igualmente la selección de la mejor combinación de reactivo Fenton ( $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{H}_2\text{O}_2$ ) para lograr la decoloración de 100 mg/L de los tres colorantes. Mediante el proceso de optimización fue posible determinar los requerimientos de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1.95, 1.0 y 0.97 mg/mg colorante) y  $\text{Fe}^{2+}$  (0.05, 0.078 y 0.059 mg/mg colorante) para decolorar respectivamente los compuestos NA7, RA151 y AA113.

Los resultados encontrados indican que resulta factible la extrapolación de las dosis de reactivo Fenton requerida para degradar cada colorante para el tratamiento de una mezcla de proporción y concentración variable. En todos los casos, se observaron variaciones inferiores al 1% en el porcentaje de decoloración. Sin embargo, se debe señalar que los cambios de concentración traen como consecuencia negativa una reducción cercana al 50% en la constante cinética de decoloración y un aumento del contenido aromático residual.

A partir de los resultados expuestos en este trabajo, resultaría factible el desarrollo de una estructura de control en línea capaz optimizar el proceso de decoloración de una mezcla de colorantes azo, ya que las técnicas fuera de línea empleadas demostraron un excelente desempeño durante el tratamiento de mezclas sintéticas de colorantes. No obstante, resultaría importante la inclusión dentro de la matriz acuosa de sustancias comunes al proceso de tinción para establecer las posibles limitaciones de las técnicas empleadas.

A pesar de las ventajas observadas de una estrategia híbrida para la degradación de mezclas de colorantes, limitantes tales como los costos operativos y de instalación continúan siendo sus principales desventajas. Sin embargo, el desarrollo de reactores más económicos y el planteamiento de estrategias para la optimización de su operación permitirían, a mediano plazo, convertirlos en una estrategia viable inclusive desde el punto de vista económico.



## *Conclusiones Generales*

Las dificultades observadas durante el tratamiento de efluentes recalcitrantes y/o tóxicos han impulsado, en los últimos años, el desarrollo de estrategias de degradación más robustas. Los procesos híbridos tipo foto-Fenton-aerobio han permitido en un sinnúmero de casos la degradación de contaminantes considerados anteriormente recalcitrantes. Se debe destacar que los procesos híbridos han sido poco aplicados a escala industrial, debido entre otras cosas, a los mayores costos de operación y a la posibilidad de generar sub-productos más peligrosos que los compuestos originales. Debido a las dificultades de medición y análisis de las características del influente, la robustez del proceso híbrido se ve afectada significativamente. Por tal motivo, se ha recurrido frecuentemente al sobredimensionamiento del sistema para revertir los efectos negativos. Aunque la estrategia ha funcionado de manera eficiente, los costos de operación y los costos fijos se han incrementado notablemente.

El objetivo principal de este trabajo consistió en el desarrollo de un sistema híbrido químico-biológico para el tratamiento de los colorantes azo rojo ácido 151 (RA151), naranja ácido (NA7) y azul ácido 113 (AA113). El objetivo anterior fue cumplido satisfactoriamente inclusive para el tratamiento de mezclas sintéticas de concentración variable de dichos colorantes. Asimismo, se demostró que la degradación de una mezcla de colorantes puede ser realizada a partir de la selección de la dosis óptima de reactivos requerida para el tratamiento de cada uno de los colorantes presentes, mediante el uso de técnicas quimiométricas como el diseño de experimentos y las metodologías de superficie de respuesta, las cuales resultan fundamentales tanto para el análisis de eficiencia del proceso, así como para la evaluación de la robustez del mismo.

Los resultados evidenciaron que dosis sub-estequiométricas de reactivos en procesos Fenton y foto-Fenton permitieron decolorar 97% tanto colorantes como mezclas de los mismos. Aunque la operación mediante un proceso Fenton reduciría los costos de instalación del proceso debido a la simplicidad de los reactores utilizados y haría factible la operación en ausencia de radiación solar, los mayores consumos de reactivo, la presencia de peróxido residual y las menores reducciones en el contenido aromático, conducirían a la formación de un efluente más recalcitrante como lo demostraron los ensayos de biodegradabilidad practicados. Los procesos foto-Fenton resultan ventajosos frente a los procesos Fenton debido al efecto sinérgico de la radiación solar, la cual facilita la reducción del carbono mediante reacciones de foto-descarboxilación y la generación de especies oxidantes mediante foto-reducción del catalizador ( $\text{Fe}^{3+}$ ). La foto-descarboxilación resulta muy importante puesto que limita la formación de complejos tipo  $\text{Fe}^{3+}$ -carboxilatos, previniendo la generación de moléculas menos transformadas.

El proceso foto-Fenton mostró una excelente respuesta a perturbaciones externas como los cambios de concentración, la presencia de sales y los cambios en el pH. Lo anterior resulta ventajoso para el desarrollo de un sistema de híbrido, debido a que el proceso de pre-tratamiento resultaría lo suficientemente robusto como para limitar el efecto de la variabilidad del influente en la eficiencia del pos-tratamiento biológico.

Mediante el uso de procesos Fenton, foto-Fenton y  $\text{TiO}_2$ -anatasa fue posible la decoloración de una mezcla de 150 mg/L de los tres colorantes azo. Se debe destacar que el proceso con  $\text{TiO}_2$ , permitió la decoloración (82%) satisfactoria del influente. No obstante, los tiempos de residencia empleados (4h) serían negativos para los costos fijos del tratamiento debido a los mayores requerimientos de área de captación para tratar un caudal específico.

Aunque el proceso Fenton podría decolorar la mezcla aún en ausencia de radiación solar, la escasa transformación del influente y el contenido de peróxido afectaron de manera sensible la biodegradabilidad del efluente. Sin embargo, como se demostró en el caso del colorante AA113, la combinación de una estrategia en fase oscura (Fenton) y en fase luminosa (foto-Fenton) podría mejorar las perspectivas del proceso tratamiento. Con menores tiempos de irradiación resultó factible alcanzar porcentajes de degradación con la misma dosis de reactivo, lo cual se traduciría de manera directa en una reducción de los requerimientos de área de captación.

La selección de la dosis de reactivos y de la estrategia de suministro de los mismos durante el tratamiento de colorantes tiene consecuencias notables en la eficiencia del proceso híbrido. La selección de la dosis adecuada de reactivos disminuye el consumo de reactivos y limita el impacto de las reacciones indeseables. Asimismo, la selección de la mejor estrategia de dosificación también restringe la extensión de las reacciones indeseables, orientando el uso de los reactivos principalmente para la degradación del compuesto objetivo.

El uso de técnicas quimiométricas como el PLS (*Partial Least Squares*), MCC (*Mínimos Cuadrados Parciales*) y MCC-nn (*Mínimos Cuadrados Parciales no-negativos*) permitieron la detección rápida y económica de colorantes en mezclas sintéticas. Las técnicas anteriores junto con el diseño de experimentos demostraron que resulta posible el desarrollo de una estrategia de operación que ajuste las condiciones del proceso en función de las características del influente. Esto constituye un aporte al campo del conocimiento, debido a la naturaleza empírica bajo la cual se venía desarrollando tanto la selección como la dosificación de los reactivos. Mediante esta investigación fue posible señalar una estrategia operativa basada no en el tiempo de irradiación, el cual resulta poco manipulable, sino en función de los reactivos. Lo anterior permitiría la reducción de los costos operativos, aumentando de manera simultánea la robustez de la estrategia híbrida.

El proceso híbrido foto-Fenton-aerobio permitió la degradación eficiente de mezclas de colorantes azo de concentración variable (150, 300 y 600 mg/L). Según los resultados obtenidos, la remoción total del contenido aromático es prácticamente constante durante el pre-tratamiento a pesar de los cambios de concentración. Sin embargo, el aumento de la concentración trajo como consecuencia un aumento de la concentración residual de compuestos aromáticos. Dichos compuestos, aunque no presentan una toxicidad apreciable, resultan bastante recalcitrantes para el proceso biológico. El hecho anterior explicaría de manera aceptable las reducciones en la eficiencia del proceso de aerobio observadas para la mezcla de 600 mg/L.

El proceso híbrido foto-Fenton-aerobio estudiado resultaría ampliamente recomendable para el tratamiento de contaminantes potencialmente recalcitrantes. No obstante, limitantes tales como los costos operativos y de instalación continúan siendo sus principales desventajas. A este respecto se debe resaltar que si bien es factible reducir los costos operacionales mediante la selección y optimización, la reducción de los costos fijos tendría como principal objetivo la minimización del tiempo de irradiación. Sin duda alguna, la combinación de procesos Fenton en fase oscura y en fase lumínica tendrían un impacto apreciable en la factibilidad del proceso.

# Referencias

- Adams, M., (2004) *Chemometrics in analytical spectroscopy*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.
- Afkhami, A., Sarlak, N., Zarei, A., (2007) Simultaneous kinetic spectrophotometric determination of cyanide and thiocyanate using the partial least squares (PLS) regression. *Talanta*, **71**, 893-899.
- Ahmad, R., Mondal, K., Usmani, A., (2010) Hybrid UASFB-aerobic bioreactor for biodegradation of acid yellow-36 in wastewater. *Bioresour. Technol.*, **101**, 3787-3790.
- Ahmadi, M., Ahabzadeh, F., Mehranian, M., (2005) Application of the central composite design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil processing wastewater using Fenton's peroxidation. *J. Hazard. Mat.*, **B123**, 187-195.
- Akpan, U., Hameed, B., (2009) Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review. *J. Hazard. Mat.*, **170**, 520-529.
- Albuquerque, M., Lopes A., Novais., Pinheiro, H., (2005) Biological sulphate reduction and redox mediator effects on azo dye decolourisation in anaerobic-aerobic sequencing batch reactors. *Enzyme Microb. Technol.*, **36**, 790-799.
- Aleboyeh, A., Olya, M., Aleboyeh, H., (2009) Oxidative treatment of azo dyes in aqueous solution by potassium permanganate. *J. Hazard. Mat.*, **162**, 1530-1535.
- Allegre, C., Maisseu, M., Charbit, F., Moulin, P., (2004) Coagulation-flocculation-decantation of dye house effluents: concentrated effluents. *J. Hazard. Mat.*, **B116**, 57-64.
- Amat, A. M., Arques, A., Miranda, M. A., Segui, S., (2004) Photo-Fenton reaction for the abatement of commercial surfactants in a solar pilot plant. *Sol. Energy*, **77**, 5559-5566.
- Amat, A., Arques, A., López, F., Miranda, M., (2005) Solar photo-catalysis to remove paper mill wastewater pollutants. *Sol. Energy*, **79**, 393-401.
- Amat, A., Arques, A., Garcia, A., Malato, S., (2009) A reliable monitoring of the biocompatibility of an effluent along an oxidative pre-treatment by sequential bioassays and chemical analyses. *Water Res.*, **43**, 784-792.
- Anjaneyulu, Y., Sreedhara, N., Suman-Raj, D., (2005) Decolourization of industrial effluents-available methods and emerging technologies- a review. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, **4**, 245-273.
- Aplin, R., Waite, T., (2000) Comparison of three advanced oxidation processes for degradation of textile dyes. *Water Sci. Technol.*, **42**, 345-354.
- Araña, J., González, O., Doña, M., A. Herrera, A., Pérez, P., Navío, J., (2003) Role of Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> as TiO<sub>2</sub> dopant ions in photocatalytic degradation of carboxylic acids. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **197**, 157-171.
- Arslan-Alaton, I., Balcioglu, A., Bahnemann, D., (2000) Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO<sub>2</sub>/UV-A processes. *Dyes Pigm.*, **47**, 207-218.

- Arslan-Alaton, I., Teksoy, S., (2007) Acid dye bath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity. *Dyes Pigm.*, **73**, 31-39.
- Arslan-Alaton, I., Hande, B., Schmidt, J., (2008) Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. *Dyes Pigm.*, **78**, 117-130.
- Arslan-Alaton, I., Hanci, T., Tureli, G., (2009) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C treatment of the commercially important aryl sulfonates H-, K-, J-acid and Para base: Assessment of photodegradation kinetics and products. *Chemosphere*, **76**, 587-594.
- Ashraf, S., Rauf, M., Alhadrami, S., (2006) Degradation of Methyl Red using Fenton's reagent and the effect of various salts. *Dyes Pigm.*, **69**, 74-78.
- Augugliaro, V., Litter, M., Soria, J., (2006). The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance. *J. Photochem. Photobiol., C*, **7**, 127-144.
- Bacardit, J., Stotzner, J., Chamarro, E., Esplugas, S. (2007) Effect of Salinity on the Photo-Fenton Process. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 7615-7619.
- Ballesteros, M., Oller, I., Malato, S., (2008) Combined photo-Fenton and biological oxidation for pesticide degradation: Effect of photo-treated intermediates on biodegradation kinetics. *Chemosphere*, **70**, 1476-1483.
- Ballesteros, M., Sánchez, J., Casas, J., Oller, I., Malato, S., (2009) Degradation of a four-pesticide mixture by combined photo-Fenton and biological oxidation. *Water Res.*, **43**, 653-660.
- Bandala, E., García, J., Moeller, G., (2008) Photocatalytic decolourisation of synthetic and real textile wastewater containing benzidine-based azo dyes. *Chem. Eng. Process.*, **47**, 169-176.
- Baran, W., Adamek, E., Makowski, A., (2008) The influence of selected parameters on the photocatalytic degradation of azo-dyes in the presence of TiO<sub>2</sub> aqueous suspension. *Chem. Eng. J.*, **145**, 242-248.
- Barredo, S., Bes, A., Alcaina M., Mendoza, J., Iborra, A., (2005) Study of preozonation influence on the physical-chemical treatment of textile wastewater. *Desalination*, **182**, 267-274.
- Bautista, P., Casas, J., Zazo, J., Rodríguez, J., (2008) An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **83**, 1323-1338.
- Beltrán, F. J., (2003) Ozone-UV radiation-hydrogen peroxide oxidation technologies. In: Tarr, M.A. (Ed.), *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants. Environmental and Industrial Applications*. Marcel Dekker, Inc., New York, USA.
- Benatti, C., Tavares, C., Guedes, T., (2006) Optimization of Fenton's oxidation of chemical laboratory wastewaters using the response surface methodology. *J. Environ. Manage.*, **80**, 66-74.
- Bezzerra, M., Santelli, R., Oliveira, E., Villar, L., Escalera, L., (2008) Review: Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, **76**, 965-977.
- Bisschops, I., Spanjers, H., (2003) Literature review on textile wastewater characterisation. *Environ. Technol.*, **24**, 1399-1411.

- Blanco J., Malato, S., (2003) *Solar Detoxification. Plataforma Solar de Almería*. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization.
- Blaise, C., Ferard, F., (2005) Microtox acute toxicity test. Small-scale freshwater toxicity investigations. Springer, The Netherlands, pp. 69-105.
- Boardman, G., Ganesh, R., Michelsen, D., (1995) Fate of azo dyes in sludges. *Water Res.*, **28**, 1367-1376.
- Brás, R., Gomes, A., Ferra, M., Pinheiro, M., Goncalves, I., (2005) Monoazo and diazo dye decolourisation studies in a methanogenic UASB reactor. *J. Biotechnol.*, **115**, 57-66.
- Brereton, R., (2003) *Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*. John Wiley & Sons, West Sussex, England.
- Brown D., Laboureur P., (1983) The aerobic biodegradability of primary aromatic amines. *Chemosphere*, **12**, 405-414.
- Brown, D., Hamburger, B., (1987) The degradation of dyestuffs: part III-investigations of their ultimate degradability. *Chemosphere*, **16**, 1539-1553
- Brown, D., Pagga, U., (1987) The degradation of dyestuffs: Part II behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation test. *Chemosphere*, **15**, 479-49.
- Buitrón, G., Schoeb, E., Moreno, J., (2003) Automated sequencing batch bioreactor under extreme peaks of 4-chlorophenol. *Water Sci. Technol.*, **47**, 175-181.
- Buitrón, G., Quezada, M., Moreno, G., (2004) Aerobic degradation of the azo dye acid red 151 in a sequencing batch biofilter. *Bioresour. Technol.*, **92**, 143-149.
- Buitrón, G., Martínez, K., Vargas, A., (2006) Degradation of acid orange 7 by a controlled anaerobic-aerobic sequencing batch reactor. *Water Sci. Technol.*, **54**, 187-192.
- Buitrón, G., Linares, J., Pérez, J., Moreno, J., (2007) Evaluation of an optimal fill strategy to biodegrade inhibitory wastewater using an industrial prototype discontinuous reactor. *Water Sci. Technol.*, **55**, 47-54.
- Buyuksonmez F., Hess T., Crawford R., Watts R., (1998) Toxic effects of modified Fenton reactions on *Xanthobacter flavus* FB7. *Appl. Environ. Microbiol.*, **64**, 3759-3764.
- Buyuksonmez F., Hess T., Crawford R., Watts R., (1999) Optimization of simultaneous chemical and biological mineralization of perchloroethylene. *Appl. Environ. Microbiol.*, **65**, 2784-2788.
- CAM, (1998) *Manual de minimización, tratamiento y disposición. Concepto de manejo de residuos peligrosos e industriales para el giro textil*. Comisión Ambiental Metropolitana, México.
- Carvalho, M., Pereira, C., Pinheiro, H., Ferra, A., (2008) Assessment of the biodegradability of a monosulfonated azo dye and aromatic amines. *Inter. Biodet. & Biodeg.*, **62**, 96-103.
- Cervantes, F., Lettinga, G., Field, J., (2001) Enhanced decolourisation of acid orange 7 in a continuous UASB reactor with quinones as redox mediators. *Water Sci. Technol.*, **44**, 123-128.
- Casado, J., Fornaguera, J., Galán, I., (2005) Mineralization of aromatics in water by sunlight-assisted electro-Fenton technology in a pilot reactor. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 1843-1847.

- Casado, J., Fornaguera, J., Galán, M., (2006) Pilot scale mineralization of organic acids by electro-Fenton process plus sunlight exposure. *Water Res.*, **40**, 2511-2516.
- Cervantes, F., dos Santos, A., Bisschops, (2006) *Advanced Biological Treatment Processes for Industrial Wastewaters. Closing process water cycles and product recovery in textile industry: perspective for biological treatment*. IWA Publishing, London, UK.
- Cervantes, F., Enríquez, J., Arvayo, H., Field, J., (2007) Biogenic sulphide plays a major role on the riboflavin-mediated decolourisation of azo dyes under sulphate reducing conditions. *Chemosphere*, **68**, 1082-1089.
- Chacón, J., Leal, T., Bandala, E., (2006) Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process. *Dyes Pigm.*, **69**, 144-150.
- Chan, Y., Chong, M., Hassell, D., (2009) A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. *Chem. Eng. J.*, **155**, 1-18.
- Chang, W., Chung, C., Chen, T., (2010) Dye decomposition kinetics by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Initial rate analysis by effective kinetic modeling methodology. *Chem. Eng. Sci.*, **65**, 135-140.
- Chaudari, S., Manu, B., (2002) Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes. *Bioresour. Technol.*, **82**, 225-231.
- Chebli, D., Fourcade, F., Nacef, S., (2010) Supported photocatalysis as a pre-treatment prior to biological degradation for the removal of some dyes from aqueous solutions; Acid Red 183, Biebrich Scarlet, Methyl Red Sodium Salt, Orange II. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **85**, 555-563.
- Cheng, R., Pignatello, J. J., (1997) Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2399-2406.
- Chidambara R., Li-Quen, H., (2005) Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Optimization of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process through a statistical technique. *Chem. Engin. Sci.*, **60**, 5305-5311.
- Chong, M., Jin, B., Chow, C., Saint, C., (2010) Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Res.*, **44**, 2997-3027.
- Christensen, A., Gurol, M., Garoma, T., (2009) Treatment of persistent organic compounds by integrated advanced oxidation processes and sequential batch reactor. *Water Res.*, **43**, 3910-3921.
- Chung, K., Fulk, G., Egan, M., (1978) Reduction of azo dyes by intestinal anaerobes. *Appl. Environ. Microbiol.*, **35**, 558-562.
- Chung, K., Stevens, S., Cerniglia, C., (1992) The reduction of azo dyes by the intestinal microflora. *Critical Reviews Microbiology*, **18**, 175-190.
- CONAGUA, (2009) *Estadísticas del agua en México*, Ed. 2010.
- Cooper, G., DeGraff, A., (1971) On the Photochemistry of the ferrioxalate system. *J. of Phys. Chem.*, **76**, 2897-2902.

- Costa, C., Mota, S., dos Santos, A., (2010) Anthraquinone-2,6-disulfonate (AQDS) as a catalyst to enhance the reductive decolourisation of the azo dyes Reactive Red 2 and Congo Red under anaerobic conditions. *Bioresour. Technol.*, **101**, 105-110
- Cruz, A., Buitrón, G., (2000) Biotransformation of disperse blue 79 by an anaerobic sequencing batch biofilter. *Water Sci. Technol.*, **44**, 159-166.
- Cruz, A., Buitrón, G., (2001) Biodegradation of disperse blue 79 using sequenced anaerobic/aerobic biofilters. *Water Sci. Technol.*, **42**, 317-320.
- Davies, L., Novais, S., Perdo, I., (2006) Aerobic degradation of acid orange 7 in a vertical-flow constructed wetland. *Water Res.*, **40**, 2055-2063.
- De Laat J., Truong Le G., Legube B., (2004) A comparative study of the effects of chloride, sulphate and nitrate ions on the rates of decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic compounds by Fe (II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe (III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Chemosphere*, **55**, 715-723.
- Demir, C., Sahin, S., Gücer, S., (2007). Simultaneous UV-vis spectrophotometric determination of disperse dyes in textile wastewater by partial least squares and principal component regression. *Dyes Pigm.*, **73**, 368-376.
- Dezotti, M., Maciel, R., Sant'Anna, G., (2004) Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions. *Chemosphere*, **57**, 711-719.
- Dhaouadi, H., M'Henni, F., (2008) Textile mill effluent decolorization using crude dehydrated sewage sludge. *Chem. Eng. J.*, **138**, 111-119.
- Doménech, X., Jardim, W., Litter, M., (2002) *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*. SOLAR SAFE WATER.
- Dong, Y., Chen, J., Li, C., (2007) Decoloration of three azo dyes in water by photocatalysis of Fe<sup>3+</sup>-oxalate complexes/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the presence of inorganic salts. *Dyes Pigm.*, **73**, 261-268.
- Donlon, B., Field, J., Lettinga, G., (1995) Toxicity of N-Substituted Aromatics to Acetoclastic Methanogenic Activity in Granular Sludge. *App. Environ. Microbiol.*, **61**, 3889-3893.
- dos Santos, A., Cervantes, F., van Lier, J., (2004) Effect of different redox mediators during thermophilic azo dye reduction by anaerobic granular sludge and comparative study between mesophilic (30° C) and thermophilic (55° C) treatments for decolourisation of textile wastewaters. *Chemosphere*, **55**, 1149-1157
- dos Santos, A., Cervantes, F., van Lier, J., (2007) Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresour. Technol.*, **98**, 2369-2385.
- dos Santos, A., Masini, J., (2009) Applying sequential injection analysis (SIA) and response surface methodology for optimization of Fenton-based processes. *Talanta*, **77**, 1081-1086.
- Dutta, K., Bhattacharjee, S., Mukhopadhyay, S., (2002) Chemical oxidation of C. I. Reactive Red 2 using Fenton-like reactions. *J. Environ. Monit.*, **4**, 754-760.
- Dutta, S., Parsons, S., Datta, S., Bandyopadhyay, S., (2009) Kinetic study of adsorption and photo-decolorization of Reactive Red 198 on TiO<sub>2</sub> surface. *Chem. Eng. J.*, **155**, 674-679.
- Ekici, P., Leupold., Parlar, H., (2001) Degradability of selected dye metabolites in activated sludge systems. *Chemosphere*, **44**, 721-728.



- El-Gindy, A., (2003) Spectrophotometric and LC determination of two binary mixtures containing pyridoxine hydrochloride. *J. Pharmac. Biomed. Anal.*, **32**, 277-286.
- Elmorsi, T., Riyad, Y., Mohamed, Z., El Bary, H., (2010) Decolorization of Mordant red 73 azo dye in water using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV and photo-Fenton treatment. *J. Hazard. Mat.*, **174**, 352-358.
- EPA, (1996) *Best Management Practices for Pollution Prevention in the Textile Industry*. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, USA.
- Ergas, S., Therriault, B., Reckhow, D., (2006) Evaluation of water reuse technologies for the textile industry. *J. Environ. Engin.*, **132**, 315-323.
- Esplugas, S., Giménez, J., Contreras, S., Pascual, E., Rodríguez, M., (2002) Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Res.*, **36**, 1034-1042.
- Faria, P., Orfa, J., Pereira, M., (2005) Mineralisation of coloured aqueous solutions by ozonation in the presence of activated carbon. *Water Res.*, **39**, 1461-1470.
- Farré, M., Doménech, X., Peral, J., (2006) Assessment of photo-Fenton and biological treatment coupling for Diuron and Linuron removal from water. *Water Res.*, **40**, 2533-2540.
- Feng, W., Nansheng, D., Helin, H., (2000) Degradation mechanism of azo dye C.I. reactive red by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions. *Chemosphere*, **41**, 1233-1238.
- Fongsatitkul, P., Elefsiniotis, P., Yamasmit, A., (2004) Use of sequencing batch reactors and Fenton's reagent to treat a wastewater from a textile industry. *BioChem. Eng. J.*, **21**, 213-220.
- Forgacs, E., Cserhati, T., Oros, G., (2004) Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Internat.*, **30**, 953-971.
- Fox, M. A., Whitesell, J. K., (2000) *Organic chemistry*. Second Ed., Addison Wesley Longman.
- Ganesh, R., Boardman, G., Michelsen, D., (1994) Fate of azo dyes in sludges. *Water Res.*, **6**, 1367-1376.
- García-Montaña, E., Torrades, F., Peral, J., (2006) Combining photo-Fenton process with aerobic sequencing batch reactor for commercial hetero-bireactive dye removal. *Appl. Catal., B*, **67**, 86-92.
- García-Montaña, E., Oller, I., Peral, J., (2007) Pilot plant scale reactive dyes degradation by solar photo-Fenton and biological processes. *J. Photochem. Photobiol., A*, **195**, 205-214.
- García-Montaña, Torrades, F., Peral, J., (2008) The testing of several biological and chemical coupled treatments for Cibacron Red FN-R azo dye removal. *J. Hazard. Mat.*, **154**, 484-490.
- Gaya, U., Abdullah, A., (2008) Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *J. Photochem. Photobiol., C*, **9**, 1-12.
- Geladi, P., (2003) Chemometrics in spectroscopy. Part 1. Classical chemometrics. *Spectrochim. Acta, Part B*, **58**, 767-782.
- Gemperline, P., (2006) *Practical guide to chemometrics*, Taylor and Francis, Boca Raton, USA.

- Georgiu, D., Hatiras, J., Aivasidis, A., (2005) Microbial immobilization in a two-stage fixed-bed-reactor pilot plant for on-site anaerobic decolorization of textile wastewater. *Enzyme Microb. Technol.*, **37**, 297-605.
- Gernjak, W., (2006) *Solar photo-Fenton Treatment of EU Priority Substances. Process Parameters and Control Strategies*. PhD thesis, Vienna University, Vienna, Austria.
- Gernjak, W., Fuerhacker, M., Fernández-Ibañez, P., Blanco, J., Malato, S., (2006) Solar photo-Fenton treatment-process parameters and process control. *Appl. Catal., B*, **64**, 121-130.
- Ghoreishi, S., Haghghi, R., (2003) Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent. *Chem. Eng. J.*, **95**, 163-169.
- Glaze W., Kang. W., Chapin H., (1987) The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen Peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Sci. & Eng.*, **9**, 335-342.
- Gogate, P., Pandit, A., (2004a) A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Adv. Environ. Res.*, **8**, 501-551.
- Gogate, P., Pandit, A., (2004b) A review of imperative technologies for wastewater treatment I: hybrid methods. *Adv. Environ. Res.*, **8**, 553-597.
- Gomes, A., Goncalves, I., de Pinho, M., (2005) The role of adsorption on nanofiltration of azo dyes. *J. of Memb. Sci.*, **255**, 157-165.
- Goncalves, I., Lopes, L., Pinheiro, M., Ferra, I., (2009) Behaviour of different anaerobic populations on the biodegradation of textile chemicals. *J. Hazard. Mat.*, **172**, 1236-1243.
- González, O., Sans, C., Esplugas, S., (2009) Performance of a sequencing batch biofilm reactor for the treatment of pre-oxidized sulfamethoxazole solutions. *Water Res.*, **43**, 2149-2158.
- González, S., Piña, S., González, O., (2010) Treatment of the azo dye direct blue 2 in a biological aerated filter under anaerobic/aerobic conditions. *Water Sci. Technol.*, **61**, 789-796.
- Gooding, J., Compton, R., Brennan, C., Atherton, J., (1996) The mechanism of the electro-reduction of some azo dyes. *Electroanalysis*, **8**, 519-523.
- Goswami, Y, Sharma, S., Mathur, G., (1997) Techno-Economic Analysis of Solar Detoxification Systems. *J. of Solar Ener. Engin.*, **119**, 108-113.
- Goswami, Y., (1997) A review of engineering developments of aqueous phase solar photocatalytic detoxification and disinfection processes. *Trans. of the ASME*, **119**, 101-119.
- Gottlieb, A., Shaw, C., Smith, A., Wheatley, A., Forsythe, S., (2003) The toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolourisation. *J. Biotechnol.*, **101**, 49-56
- Goupy, J., (2005) What kind of experimental design for finding and checking robustness of analytical methods?. *Anal. Chim. Acta*, **544**, 184-190.
- Grzechulska, J., Tomaszewski, M., Morawski, A., (2009) Integration of photocatalysis with membrane processes for purification of water contaminated with organic dyes. *Desalination*, **241**, 118-126.
- Guinea, E., Cabot, P., Brillas, E., (2009) Solar photoassisted anodic oxidation of carboxylic acids in presence of Fe<sup>3+</sup> using a boron-doped diamond electrode. *Appl. Catal., B*, **89**, 459-468.

- Gulkaya, I., Surucu, G., Dilek, F., (2006) Importance of  $H_2O_2/Fe^{2+}$  ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. *J. Hazard. Mat.*, **B136**, 763-769.
- Gulnaz, O., Kaya, A., Dincer, S., (2006) The reuse of dried activated sludge for adsorption of reactive dye. *J. Hazard. Mat.*, **B134**, 190-196.
- Gutowska, A., Ka1uzna-Czaplinska, J., Jozwiak, W., (2007) Degradation mechanism of reactive orange 113 dye by  $H_2O_2/Fe^{2+}$  and ozone in aqueous solution. *Dyes Pigm.*, **74**, 41-46.
- Hai, F., Yamamoto, K., Fukushi, K., (2007) Hybrid treatment systems for dye wastewater. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.*, **37**, 315-377.
- Hao, O., Kim, H., Chang, P., (2000) Decolorization of wastewater. *Crit. Revs in Environ. Sci. Technol.*, **30**, 449-505.
- Harrelkas, F., Paulo, A., Alves, M., Pons, M., van der Zee, F., (2008) Photocatalytic and combined anaerobic-photocatalytic treatment of textile dyes. *Chemosphere*, **72**, 1816-1822.
- Haug, W., Hempel, D., Stolz, A., Knackmuss, H., (1991) Mineralization of the sulfonated azo dye mordant yellow 3 by a 6-aminonaphthalene-2-sulfonate degrading bacterial consortium. *Appl. Environ. Microbiol.*, **57**, 3144-3149.
- Hendrickx, I., Boardman, G., (1995) *Pollution prevention studies in the textile wet processing industry*. Blacksburg, Virginia.
- Hermosilla, D., Cortijo, M., Huang, C., (2009) The role of iron on the degradation and mineralization of organic compounds using conventional Fenton and photo-Fenton processes. *Chem. Eng. J.*, **155**, 637-646.
- Herrera, F., Pulgarín, C., Kiwi, J., (1998) Accelerated photo-oxidation of concentrated p-coumaric acid in homogeneous solution. Mechanistic studies, intermediates and precursors formed in the dark. *Appl. Catal., B*, **17**, 141-156.
- Hislop, K., Bolton, J., (1999) The photochemical generation of hydroxyl radicals in the UV-vis/Ferrioxalate/ $H_2O_2$  system. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3119-3126.
- Hu, C., Yu, J., Hao, Z., Wong, P., (2003) Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes. *Appl. Catal., B*, **46**, 35-47.
- Hunger, K., (2003) *Industrial dyes chemistry, properties, applications*. Wiley VCH (ed), 3rd edn, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, pp. 1-111.
- Ince, N. H., (1999) Critical effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation. *Water Res.*, **33**, 1080-1084.
- IPPC, (2003) *Integrated Pollution Prevention and Control. Reference document on best available techniques for the textiles industry*. European Commission.
- Isik, M., Sponza, T., (2004) Anaerobic/aerobic sequential treatment of a cotton textile mill wastewater. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **79**, 1268-1274.
- Isik, M., Sponza D., (2007) Fate and toxicity of azo dye metabolites under batch long term anaerobic incubations. *Enzyme Microb. Technol.*, **40**, 934-939.
- Jiang, H., Bishop, (1994) Aerobic biodegradation of azo dyes in biofilms. *Wat. Sci. Technol.*, **29**, 525-530.

- Jiang, C., Pang, S., Ouyang, F., Ma, J., Jiang, J., (2010) A new insight into Fenton and Fenton-like processes for water treatment. *J. Hazard. Mat.*, **174**, 813-817.
- Kalogirou, S., (2009) *Solar Energy Engineering: processes and systems*, Elsevier, London, UK.
- Kang, S., Liao, C., Chen, M., (2002) Pre-oxidation and coagulation wastewater by the Fenton process. *Chemosphere*, **46**, 923-928.
- Kargi, F., Konya, I., (2007) Para-chlorophenol containing synthetic wastewater treatment in an activated sludge unit: effects of hydraulic residence time. *J. Environ. Manage.*, **84**, 20-26.
- Karmarkar, S., (1999) *Chemical technology in the pre-treatment processes of textiles*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
- Karpinska, J., (2004) Derivative spectrophotometry-recent applications and directions of developments, *Talanta*, **64**, 801-822.
- Katsumata, H., Kawabe, S., Kaneco, S., Suzuki, T., Ohta, K., (2004) Degradation of bisphenol A in water by the photo-Fenton reaction. *J. Photochem. Photobiol., A*, **162**, 297-305.
- Kavitha, V., Palanivelu, K., (2004) The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere*, **55**, 1235-1243.
- Kasiri, M., Aleboyeh, H., Aleboyeh, A., (2008) Modeling and optimization of heterogeneous photo-Fenton process with response surface methodology and artificial neural networks. *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 7970-7975.
- Kaur, S., Singh, V., (2007) TiO<sub>2</sub> mediated photocatalytic degradation studies of Reactive Red 198 by UV irradiation. *J. Hazard. Mat.*, **141**, 230-236.
- Keller, J., Keller-Lehmann, B., (2006) Optimization of integrated chemical-biological degradation of a reactive azo dye using response surface methodology. *J. Hazard. Mat.*, **B138**, 160-168.
- Khalid, A., Arshad, M., Crowley, D., (2008) Accelerated decolorization of structurally different azo dyes by newly isolated bacterial strains. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **78**, 361-369.
- Khan, E., Wirojanagud, W., Sermsai, N., (2009) Effects of iron type in Fenton reaction on mineralization and biodegradability enhancement of hazardous organic compounds. *J. Hazard. Mat.*, **161**, 1024-1034.
- Khehra, M., Singh, H., kumar, D., Singh, B., Singh, S., (2005) Decolorization of various azo dyes by bacterial consortium. *Dyes Pigm.*, **67**, 55-61
- Khodam, K., Soojhawon, I., Lokhande, P., Gawai, K., (2005) Microbial decolorization of reactive azo dyes under aerobic conditions. *W. J. of Microb. & Biotechnol.*, **21**, 367-370.
- Kim, S., An, J., Kim, B., (2007) Improvement os the decolorization of azo dye by anaerobic sludge bioaugmented with *Desulfovibrio desulfuricans*. *Biotechnol. Bioprocess Eng.*, **12**, 222-227.
- Kim, D., Park, Y., (2008) Comparison study of dyestuff wastewater treatment by the coupled photocatalytic oxidation and biofilm process. *Chem. Eng. J.*, **139**, 256-263.
- Kiwi, J., Lopez A., Nadtochenko, V., (2000) Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl<sup>-</sup>). *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 2162-2168.

- Klamerth, N., Maldonado, M., Coronado, J., (2009) Degradation of emerging contaminants at low concentrations in MWTPs effluents with mild solar photo-Fenton and TiO<sub>2</sub>. *Catal. Today*, **144**, 124-130.
- Knackmuss, H. J., (1996) Basic knowledge and perspectives of bioelimination of xenobiotic compounds. *J. Biotechnol.*, **51**, 287-295.
- Konstantinou I., Albanis, T., (2004) TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations a review. *Appl. Catal., B*, **49**, 1-14
- Koprivanac, N., Peternel, I., Kusic, H., (2006) UV-based processes for reactive azo dye mineralization. *Water Res.*, **40**, 525-532.
- Kositzi, M., Antoniadis, A., Kiridis, I., Malato, S., (2004) Solar photocatalytic treatment of simulated dyestuff effluents. *Sol. Energy*, **77**, 591-600.
- Kucharska, M., Grabka, J., (2010) A review of chromatographic methods for determination of synthetic food dyes. *Talanta*, **80**, 1045-1051.
- Kudlich, M., Hetheridge, M., Knackmuss, H., Stolz, A., (1999) Autoxidation reactions of different aromatic ortho-aminohydroxynaphthalenes which are formed during the anaerobic reduction of sulfonated azo dyes. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 896-901.
- Kumar, K., Devi, S., Mishra, N., Pandya, G., (2006) Decolorisation, biodegradation and detoxification of benzidine based azo dye. *Bioresour. Technol.*, **97**, 407-413.
- Kuo, W.G., (1992) Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Res.*, **26**, 881-886.
- Kusic, H., Koprivanac, N., Srsan, L., (2006). Azo dye degradation using Fenton type processes assisted by UV irradiation: A kinetic study. *J. Photochem. Photobiol., A*, **181**, 195-202.
- Kusic, H., Koprivanac, N., Horvat, S., Bakija, S., Bozic, A., (2009) Modeling dye degradation kinetic using dark- and photo-Fenton type processes. *Chem. Eng. J.*, **155**, 144-154.
- Kwan, C.Y. Chu, W., (2003) Photodegradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic Acid in Various Iron-mediated Oxidation Systems. *Water Res.*, **37**, 4405-4412.
- Kwan, C., Chu, W., (2007) The role of organic ligands in ferrous induced photochemical degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid. *Chemosphere*, **67**, 1601-1611.
- Laine, D., Cheng, F., (2007) The destruction of organic pollutants under mild reaction conditions: A review. *Microchem. J.*, **85**, 183-193.
- Lapertot, M., Pulgarín, C., (2006) Biodegradability assessment of several priority hazardous substances: Choice, application and relevance regarding toxicity and bacterial activity. *Chemosphere*, **65**, 682-690.
- Lapertot, M., Oller, I., Gernjak, W., Malato, S., Pulgarín, C., (2008) Evaluating Microtox® as a tool for biodegradability assessment of partially treated solutions of pesticides using Fe<sup>3+</sup> and TiO<sub>2</sub> solar photo-assisted processes. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **69**, 546-555.
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A. M., (1993) Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.*, **93**, 671-698.
- Le Truong, G., De Laat, J., Legube, B., (2004) Effects of chloride and sulfate on the rate of oxidation of ferrous ion by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Water Res.*, **38**, 2384-2394.

- Levresse, G., Cruzabeyro-Lopez, J., Trillta, J., Perez-Enriquez R., Kotzarenko, A. & Carrillo-Chavez, A., (2010). Centro de Geociencias UNAM, campus Juriquilla, QRO, México.
- Li, J., Bishop, P., (2004) Adsorption and biodegradation of azo dye in biofilm processes. *Water Sci. Technol.*, **49**, 237-245.
- Li, G., Wang, N., Liu, B., Zhang, X., (2009) Decolorization of azo dye Orange II by ferrate(VI)-hypochlorite liquid mixture, potassium ferrate(VI) and potassium permanganate. *Desalination*, **249**, 936-941.
- Liang, X., Dong, X., Zhang, X., Ding, W., (2007) Mechanism and kinetics model of degradation of synthetic dyes by UV-vis/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Ferrioxalate complexes. *Dyes Pigm.*, **74**, 470-476.
- Libra, J., 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.
- Liou, M. J., Lu, M. C., (2007) Catalytic degradation of nitroaromatic explosives with Fenton's reagent. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **277**, 155-163.
- Li Rosi, O., Casarci, M., Mattioli, D., De Florio, L., (2007) Best available technique for water reuse in textile SMEs (BATTLE LIFE Project). *Desalination*, **206**, 614-619.
- Lipczynska, E., Sprah G., Harms S., (1995) Influence of some groundwater and surface waters constituents on the degradation of 4-chlorophenol by the Fenton reaction. *Chemosphere*, **30**, 9-20.
- Lodha, B., Chaudari, S., (2007) Optimization of Fenton-biological treatment scheme for the treatment of aqueous dye solutions. *J. Hazard. Mat.*, **148**, 459-466.
- Lopez, A., Pagano, M., Volpe, A., Di Pinto, C., (2004) Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate. *Chemosphere*, **54**, 1005-1010
- Lourenco, N., Novais, J., Pinheiro, H., (2006) Kinetic studies of reactive azo dye decolorization in anaerobic/aerobic sequencing batch reactors. *Biotechnol Lett.*, **28**, 733-739.
- Lozano, V., Camiña, J., Marchevsky, E., (2007) Simultaneous determination of sorbic and benzoic acids in commercial juices using the PLS-2 multivariate calibration method and validation by high performance liquid chromatography. *Talanta*, **73**, 282-286.
- Lu, M., Chang, Y., Chen, I., Huang, Y., (2005) Effect of chloride ions on the oxidation of aniline by Fenton's reagent. *J. Environ. Manage.*, **75**, 177-182.
- Lu, X., Yang, B., Chen, J., Sun, R., (2009) Treatment of wastewater containing azo dye reactive brilliant red X-3B using sequential ozonation and upflow biological aerated filter process. *J. Hazard. Mat.*, **161**, 241-245.
- Lu, X., Liu, L., Chen, J., (2010) Textile wastewater reuse as an alternative water source for dyeing and finishing processes: A case study. *Desalination*, **258**, 229-232.
- Lucas, M., Peres, J., (2007) Degradation of reactive black 5 by Fenton/UV-C and ferrioxalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/solar light processes. *Dyes Pigm.*, **74**, 622-629.
- Madeira, L., Costa, C., Ramirez, J., (2005) Experimental design to optimize the degradation of the synthetic dye Orange II using Fenton's reagent. *Catal. Today*, **107-108**, 68-76.
- Malato-Rodríguez, S., Blanco, J., Vidal, A., Richter, C., (2002) Review: photocatalysis with Solar Energy at a pilot-plant scale: an overview. *Appl. Catal., B*, **37**, 1-15.

- Malato-Rodríguez, S., Blanco, J., Fernández, P., Alarcón, D., Collares, M., Farinha, J., (2004) Engineering of solar photocatalytic collectors. *Sol. Energy*, **77**, 513-524.
- Malato-Rodríguez, S., Blanco-Gálvez, J., Fernández, P., (2007a) Solar photocatalytic detoxification and disinfection of water: recent overview. *Trans. ASME. J. of Sol. Ener. Engin.*, **129**, 4-16.
- Malato-Rodríguez, S., Blanco, J., Oller, I., (2007b) Coupling solar photo-Fenton and biotreatment at industrial scale: Main results of a demonstration plant. *J. Hazard. Mat.*, **146**, 440-446.
- Malato-Rodríguez, S., (2008) Removal of emerging contaminants in waste-water treatment: removal by photo-catalytic processes. *Hdb. Env. Chem.*, **5**, 177-197.
- Malato-Rodríguez, S., Blanco, J., Gernjak, W., (2009) Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catal. Today*, **147**, 1-59.
- Mandal, T., Maity, S., Datta, S., (2010) Advanced oxidation process and biotreatment: Their roles in combined industrial wastewater treatment. *Desalination*, **250**, 87-94
- Manu, B., Chaudari, S., (2003) Decolorization of indigo and azo dyes in semicontinuous reactors with long hydraulic retention time. *Process Biochem.*, **38**, 1213-1221.
- Marsolek, M., Torres, C., Rittmann, B., Hausner, M., (2008) Intimate Coupling of Photocatalysis and Biodegradation in a Photocatalytic Circulating-Bed Biofilm Reactor. *Biotechnol. Bioeng.*, **101**, 83-92.
- Martínez, M., Gil, M., Goicoechea, H., (2007) The application to wastewaters of chemometric approaches to handling problems of highly complex matrices. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, **26**, 1032-1042.
- Martínez, C., Brillas, E., (2008) Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Appl. Catal., B*, **87**, 105-145.
- Mattioli, D., De Florio, L., Giordano, A., (2005) Efficient use of water in the textile finishing industry. Official Publication of the European Water Association.
- Meijuan, X., Quishan, W., Yuili, H., (2007) Removal of organic carbon from wastepaper pulp effluent by lab-scale solar photo-Fenton process. *J. Hazard. Mat.*, **148**, 103-109.
- Melgoza, R., Cruz, A., Buitrón, G., (2004) Anaerobic/aerobic treatment of colorants present in textile effluents. *Water Sci. Technol.*, **50**, 149-155.
- Méndez-Paz, Omil, F., Lema, J., (2005) Anaerobic treatment of azo dye Acid Orange 7 under batch conditions. *Enzyme Microb. Technol.*, **36**, 264-272.
- Méndez, F., Esplugas, S., Giménez, J., (2010) Degradation of the emerging in water by photo-Fenton. *Water Res.*, **40**, 589-595.
- Meric, S., Kaptan, D., Ölmez, T., (2004) Color and COD removal from wastewater containing reactive black 5 using Fenton's oxidation process. *Chemosphere*, **54**, 435-441.
- Michaud, P., Panizza, M., Foti, G., Comninellis, Ch., (2003) Electrochemical oxidation of water on synthetic boron-doped diamond thin film anodes. *J. Appl. Electrochem.*, **33**, 151-154.
- Minioti, K., Sakellariou, C., Thomaidis, N., (2009) Determination of 13 synthetic food colorants in water-soluble foods by reversed-phase high-performance liquid chromatography coupled with diode-array detector. *Anal. Chim. Acta*, **583**, 103-110.

- Mitros, M., Jozwiak, W., Tosik, R., (2007) Oxidative decomposition of Acid Brown 159 dye in aqueous solution by  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  and ozone with GC/MS analysis. *Dyes Pigm.*, **74**, 9-16.
- MMTD, (1998) *Manual de minimización, tratamiento y disposición. Concepto de manejo de residuos peligrosos e industriales para el giro textil*. Comisión Ambiental Metropolitana, México.
- Moghaddam, S., Moghaddam, M., Arami, M., (2010) Coagulation/flocculation process for dye removal using ludge from water treatment plant: Optimization through response surface methodology. *J. Hazard. Mat.*, **175**, 651-657.
- Mohanty, S., Rao, N., Khare, P., Kaul, S., (2005) A coupled photocatalytic-biological process for degradation of 1-amino-8-naphthol-3, 6-disulfonic acid (H-acid). *Water Res.*, **39**, 5064-5070.
- Mohanty, S., Dafale, N., Rao, N., (2006) Microbial decolorization of reactive black-5 in a two-stage anaerobic-aerobic reactor using acclimatized activated textile sludge. *Biodegradation*, **17**, 403-413.
- Mohey El-Dein, A., Libra, J., Wiesmann, U., (2006) Cost analysis for the degradation of highly concentrated textile dye wastewater with chemical oxidation  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  and biological treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **81**, 1239-1245.
- Monteagudo, J., Duran, A., Aguirre, M., (2009) Effect of continuous addition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and air injection on ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange II. *Appl. Catal., B*, **89**, 510-518.
- Modirshahla, N., Behnajady, M., Ghanbary, F., (2007) Decolorization and mineralization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes Pigm.*, **73**, 305-310.
- Moreno, J., Betancur, M., Buitrón, G., Moreno, I., (2006) Event-driven time-optimal control for a class of discontinuous bioreactors. *Biotechnol. Bioeng.*, **94**, 803-814.
- Muñoz, I., Domenéch, J., Peral, J., Rieradevall, J., Torrades, F., (2005) Environmental assessment of different solar driven advanced oxidation processes. *Sol. Energy*, **79**, 369-375.
- Muñoz, I., Ayllón, J., Malato, S., Passarinho, P., (2006) Life cycle assessment of a coupled solar photocatalytic-biological process for wastewater treatment. *Water Res.*, **40**, 3533-3540.
- Muruganandham, M., Swaminathan, M., (2004) Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology. *Dyes Pigm.*, **63**, 315-321.
- Muthukumar, M., Selvakumar, N., (2004) Studies on the effect of inorganic salts on decolouration of acid dye effluents by ozonation. *Dyes Pigm.*, **62**, 221-228.
- Myers, R., Montgomery, D., (2002) *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization using designed experiments*, John Wiley & Sons, USA.
- Neamtua, M., Yediler, A., Kettrup, A., (2004) Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes-a comparative study. *Dyes Pigm.*, **60**, 61-68.
- Neyens, E., Baeyens, J., (2003) A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mat.*, **B98**, 33-50.
- Ni, Y., Wang, Y., Kokot, S., (2007) Application of multivariate calibration methods for the simultaneous multiwavelength spectrophotometric determination of Fe(II), Cu(II), Zn(II), and Mn(II) in Mixtures. *Anal. Lett.*, **40**, 1209-1226.



- Ni, Y., Kokot, S., (2008) Does chemometrics enhance the performance of electroanalysis?. *Anal. Chim. Acta*, **626**, 130-146.
- Nogueira, R., Oliveira, C., Parterlini, C., (2005) Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta*, **66**, 86-91.
- NOM-001, (1996) *Norma Oficial Mexicana NOM-001*, SEMARNAT, México.
- Ntampeglitis, K., Riga, A., Papapolymerou, G., (2006) Decolorization kinetics of Procion H-exl dyes from textile dyeing using Fenton-like reactions. *J. Hazard. Mat.*, **136**, 75-84.
- OECD, (1984) Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 2: Effects on Biotic Systems. Test No. 209: Activated Sludge, Respiration Inhibition Test.
- OECD, (1992) Guidelines for Testing of Chemicals, Degradation and Accumulation. Test No.302B: Zahn-Wellens/ EVPA.
- Oller, I., Malato, S., Gernjak, W., (2007) Advanced oxidation process-biological system for wastewater containing a recalcitrant pollutant. *Wat. Scien. Technol.*, **55**, 229-235.
- Ong, S., Toorisaka, E., Hirata, M., Hano, T., (2005) Treatment of azo dye Orange II in aerobic and anaerobic-SBR systems. *Process Biochem.*, **40**, 2907-2914.
- O'Neill, C., Hawkes, F., Delée, (1994) Color in textile effluents: sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **74**, 1009-1018.
- Orozco, S., Bandala, E., Arancibia, A., (2008) Effect of iron salt on the color removal of water containing the azo-dye reactive blue 69 using photo-assisted Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems. *J. Photochem. Photobiol., A*, **198**, 144-149.
- Ozdemir, Y., Sayar, S., (1998) First-derivative spectrophotometric determination of Ponceau 4R, Sunset Yellow, and Tartrazine in confectionery products. *Food Chem.*, **61**, 367-372.
- Pagga, U., Taeger, K., (1994) Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge. *Water Res.*, **28**, 1051-1057.
- Padmavathy, S., Subrahmanyam, Y., Chakrabarti, T., Kaul, S., (2003) Aerobic decolorization of reactive azo dyes in presence of various cosubstrates. *Chem. Biochem. Eng. Q.*, **17**, 147-151.
- Pala, A., Tokat, E., (2002) Color removal from cotton textile industry wastewater in an activated sludge system with various additives. *Water Res.*, **36**, 2920-2925.
- Pandey, A., Singh, P., Iyengar, L., (2007) Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. *Internat. Biodet. & Biodeg.*, **59**, 73-84
- Padoley,etal.,Fentonoxidation:Apretreatmentoptionforimproved biological treatment ofpyridin eand3-cyanopyridineplant wastewater *Chem. Eng. J.* (2010),doi:10.1016/j.cej.2010.06.041
- Papadopoulos, A., Fatta, D., Loizidou, M., (2007) Development and optimization of dark Fenton oxidation for the treatment of textile wastewaters with high organic load. *J. Hazard. Mat.*, **146**, 558-563.
- Papíć, S., Koprivanac, N., Sinko, D., (2009) Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes. *J. Hazard. Mat.*, **164**, 1137-1145.

- Park, T., Lee, H., Jung, J., Kim, W., (1999) Removal of refractory organics and color in pigment wastewater with Fenton oxidation. *Water Sci. Technol.*, **39**, 189-192.
- Parra, S. P., (2001) *Coupling of photocatalytic and biological processes as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects*. PhD thesis, EPFL, Lausanne, Switzerland.
- Pekakis, P., Xekoukoulotakis, N., Mantzavinos, D., (2006) Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Water Res.*, **40**, 1276-1286.
- Peral, J., García-Montaño, J., Torrades, F., (2006b) Environmental assessment of different photo-Fenton approaches for commercial reactive dye removal. *J. Hazard. Mat.: A*, **138**, 218-225.
- Peres, J., Lucas, M., Dias, A., (2007) Degradation of a textile reactive azo dye by a combined chemical-biological process: Fenton's reagent-yeast. *Water Res.*, **41**, 1103-1109.
- Pielesz, A., Baranowska, I., Rybak, A., (2002) Detection and determination of aromatic amines as products of reductive splitting from selected azo dyes. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **53**, 42-47.
- Pignatello, J., (1992) Dark and photoassisted Fe<sup>3+</sup> catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 2849-2853.
- Pignatello, J., MacKay, A., (2001) Application of Fenton based reactions for treating dye wastewaters: stability of sulfonated azo dyes in the presence of Iron (III). *Helv. Chim. Acta*, **84**, 2589-2600.
- Pignatello, J. J., Oliveros, E., MacKay, A., (2006) Advanced oxidation process for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2399-2406.
- Pinheiro, H., Thomas, O., Touraud, E., (2004) Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. *Dyes Pigm.*, **61**, 121-139.
- Plum, A., Rehorek, A., (2005) Strategies for continuous on-line high performance liquid chromatography coupled with diode array detection and electrospray tandem mass spectrometry for process monitoring of sulphonated azo dyes and their intermediates in anaerobic-aerobic bioreactors. *J. of Chromat. A*, **1084**, 119-133.
- Prato-Garcia, D., Buitrón, G., (2009) Solar photoassisted advanced oxidation process of azo dyes. *Water Sci. Technol.*, **59**, 965-972
- Prato-Garcia, D., Vásquez-Medrano, R., Hernández-Esparza, M., (2009) Solar photoassisted advanced oxidation of synthetic phenolic wastewaters using ferrioxalate complexes. *Sol. Energy*, **83**, 306-315.
- Primo, O., Rivero, M., Ortiz, I., (2008) Photo-Fenton process as an efficient alternative to the treatment of landfill leachates. *J. Hazard. Mat.*, **153**, 834-842.
- Prousek, J., Palackova, E., Alevová, A., (2007) Fenton and Fenton like AOPs for wastewater treatment: from laboratory to plant scale application. *Sep. Sci. and Technol.*, **42**, 1505-1520.
- Pulgarín, C., Invernizzi, M., Parra, S., Sarria, V., Polania, R., Péringier, P., (1999) Strategy for the coupling of photochemical and biological flow reactors useful in mineralization of biorecalcitrant industrial pollutants. *Catal. Today*, **54**, 341-352.

- Quezada, M., Linares, I., Buitrón, G., (2000) Use of a sequencing batch biofilter for degradation of azo dyes (acids and bases). *Water Sci. Technol.*, **42**, 329-336.
- Rai, H., Singh, J., Bansal, T., Vats, P., Banerjee, U., (2005) Removal of dyes from effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: A review of emerging techniques with reference to biological treatment. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.*, **35**, 219-238.
- Raj, C., Li-Quen, H., (2005) Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Optimization of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process through a statistical technique. *Chem. Engin. Sci.*, **60**, 5305-5311.
- Ramirez, H., Duarte, F., Martins, F., Costa, C., Madeira, L., (2009) Modelling of the synthetic dye Orange II degradation using Fenton reagent: from batch to continuous reactor operation. *Chem. Eng. J.*, **148**, 394-404.
- Rau, Jorg., Knackmuss, J., Stolz, J., (2002) Effects of Different Quinoid Redox Mediators on the Anaerobic Reduction of Azo Dyes by Bacteria. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1497-1504.
- Rauf, M., Ashraf, S., (2009) Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chem. Eng. J.*, **151**, 10-18.
- Razo-Flores, E., Donlon, B., Field, J., Lettinga, G., (1996) The effect of granular sludge on the anaerobic biodegradability of aromatic compounds. *Bioresour. Technol.*, **56**, 215-220.
- Rieger, P., Meier, H., Knackmuss, H., (2002) Xenobiotics in the environment: present and future strategies to obviate the problem of biological persistence. *J. Biotechnol.*, **94**, 101-123.
- Riga, A., Soutsas, K., Papapolymerou, G., (2007) Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and degradation of Procion H-exl dyes. Comparison of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fenton, UV/Fenton, TiO<sub>2</sub>/UV and TiO<sub>2</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. *Desalination*, **211**, 72-86.
- Robinson, T., Nigam, P., Marchant, R., McMullan, G., (2001) Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.*, **77**, 247-255.
- Rodrigues, C., Madeira, L., Boaventura, R., (2009) Treatment of textile effluent by chemical (Fenton's Reagent) and biological (sequencing batch reactor) oxidation. *J. Hazard. Mat.*, **172**, 1551-1559.
- Rodríguez, M., Sarria, V., Esplugas, S., Pulgarín, C., (2002) Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution. *J. Photochem. Photobiol., A*, **151**, 129-135.
- Roggo, Y., Maurer, L., Lema, C., Jent, J., (2007) A review of near infrared spectroscopy and chemometrics in pharmaceutical technologies. *J. of Pharm. Biomed. Anal.*, **44**, 683-700.
- Rozada, F., Calvo, L., García, A., Otero, M., (2003) Dye adsorption by sewage sludge-based activated carbons in batch and fixed-bed systems. *Bioresour. Technol.*, **87**, 221-230.
- Safazadeh, A., Bolton, J., Cater, S., (1997) Ferrioxalate-Mediated Photodegradation of Organic Pollutants in Contaminated Water. *Water Res.*, **31**, 2079-2085.
- Sagawe, G., Lehnard, A., Lübber, M., Bahnemann, D., (2001) The Insulated Solar Fenton Hybrid Process: Fundamental Investigations. *Helv. Chim. Acta*, **84**, 3742-3759.

- Sahin, S., Demir, C., Gücer, S., (2007) Simultaneous UVvis spectrophotometric determination of disperse dyes in textile wastewater by partial least squares and principal component regression, *Dyes Pigm.*, **73**, 368-376.
- Sakkas, V., Islam, Md., Stalikas, C., Albanis, T., (2010) Review: Photocatalytic degradation using design of experiments: A review and example of the Congo red degradation. *J. Hazard. Mat.*, **175**, 33-44.
- Sarayu, K., Swaminathan, K., Sandhya, S., (2007) Assessment of degradation of eight commercial reactive azo dyes individually and in mixture in aqueous solution by ozonation. *Dyes Pigm.*, **75**, 362-368.
- Sarria, V., Parra, S., Adler, N., Péringer, P., Benitez, N., Pulgarín, C., (2002) Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds. *Catal. Today*, **76**, 301-315.
- Sarria, V.M., (2003) *Coupled advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment*. PhD thesis, EPFL, Lausanne, Switzerland.
- Scheeren, C., Paniz, J., Martins, A., (2002) Comparison of advanced processes on the oxidation of acid orange 7 dye. *J. Environ. Sci. Health.*, **37**, 1253-1261.
- Secula, M., Poulis, I., Cojocar, C., Cretescu, I., (2008) Response surface optimization of the photocatalytic decolorization of a simulated dyestuff effluent. *Chem. Eng. J.*, **141**, 18-26.
- Selvam, K., Swaminathan, M., Murunganandham M., (2005) Enhanced heterogeneous ferrioxalate photo-Fenton degradation of reactive orange 4 by solar light. *Sol. Ener. Mat. & Sol. Cells*, **89**, 61-74.
- Schönberger, H., Schäfer, T., (2002) *Best Available techniques in textile industry*, Research Report 200 94 329 UBA-FB 000325/e, Federal Environmental Agency, Berlin, Germany.
- Shaul, G., Holdsworth, T., Dempsey, C., Dostal, K., (1991) Fate of water soluble azo dyes in the activated sludge process. *Chemosphere*, **22**, 107-119.
- Shaw, C., Carliell, C., Wheatley, A., (2002) Anaerobic/aerobic treatment of coloured textile effluents using sequencing batch reactors. *Water Res.*, **36**, 1993-2001.
- Shu, H., Chang, M., Fan, H., (2005) Effects of gap size and UV dosage on decolorization of C.I. Acid Blue 113 wastewater in the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. *J. Hazard. Mat.*, **B118**, 205-211.
- Siedlecka, E., Wieckowska, A., Stepnowski, P., (2007) Influence of inorganic ions on MTBE degradation by Fenton's reagent. *J. Hazard. Mat.*, **147**, 497-502.
- Silveira, L., Scaleira, L., (2008) Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, *Talanta*, **76**, 965-977.
- Sirtori, C., Gernjak, W., Agüera, A., Malato, S., (2009) Solar photo-Fenton as finishing step for biological treatment of a pharmaceutical wastewater. *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 1185-1191.
- Sleiman, M., Vildoza, D., Ferronato, C., Chovelon, J., (2007) Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: Optimization and kinetic modeling using a chemometric approach. *Appl. Catal., B*, **77**, 1-11
- Smith, B., (1988) *A workbook for pollution prevention by source reduction in textile wet processing*. North Caroline State University.

- Spadaro, J., Isabelle, L., Renganathan, V., (1994) Hydroxyl radical mediated degradation of azo dyes: evidence for benzene generation. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 1389-1393.
- Sponza, D., Isik, M., (2005) Reactor performances and fate of aromatic amines through decolorization of Direct Black 38 dye under anaerobic/aerobic sequential. *Process Biochem.*, **40**, 35-44.
- Sponza D., (2006) Toxicity studies in a chemical dye production industry in Turkey. *J. Hazard. Mat.*, **A138**, 438-447.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. APHA., (1999). 20th Edn, American Public Health Association, Washington DC, USA.
- Steinle, D., Jung, R., Anliker, R., (1992) A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic aminosulphonic acids. *Food Chem. Toxicol.*, **30**, 635-660.
- Stolz A., (2001) Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **56**, 69-80.
- Sudarjanto, G., Keller-Lehmann, B., Keller, J., (2006) Optimization of integrated chemical-biological degradation of a reactive azo dye using response surface methodology. *J. Hazard. Mat.*, **B138**, 160-168.
- Supaka, N., Delia, M., Strehaiano, P., (2004) Microbial decolorization of reactive azo dyes in a sequential anaerobic-aerobic system. *Chem. Eng. J.*, **99**, 169-176.
- Sun, Y., Pignatello, J., (1992) Chemical treatment of pesticide wastes. Evaluation of Fe(III) chelates for catalytic hydrogen peroxide oxidation of 2,4-D at circumneutral pH. *J. Agric. Food Chem.*, **40**, 322-327.
- Sun, H., Sun, S., Fan, M., Quiao, L., Sun, R., (2007) A kinetic study on the degradation of p-nitroaniline by Fenton oxidation process. *J. Hazard. Mat.*, **148**, 172-177.
- Tan, N., Prenafeta, F., Lettinga, G., Field, J., (1999) Biodegradation of azo dyes in cocultures of anaerobic granular sludge with aerobic aromatic amine degrading enrichment cultures. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **51**, 865-871.
- Tan, N., (2001) *Integrated and sequential anaerobic/aerobic biodegradation of azo dyes*. PhD thesis, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands.
- Tan, N., van Leeuwen, A., Slenders, P., Temmink, H., Lettinga, G., Field, J., (2005) Fate and biodegradability of sulfonated aromatic amines. *Biodegradation*, **16**, 527-537.
- Tantak, N., Chaudhari, S., (2006) Degradation of azo dyes by sequential Fenton's oxidation and aerobic biological treatment. *J. Hazard. Mat.*, **B136**, 698-705.
- Tejocote, M. Balderas, P., Rangel, R., (2010) Treatment of industrial effluents by a continuous system: Electrocoagulation-Activated sludge. *Bioresour. Technol.*, **101**, 7761-7766.
- Thomas, O., Burgess, C., (2007) *UV-Visible spectrophotometry of water and wastewater*. Elsevier, The Netherlands.
- Tokumura, M., Tawfeek, H., Kawase, Y., (2008) Decolorization of dark brown colored coffee effluent by solar photo-Fenton reaction: Effect of solar light dose on decolorization kinetics. *Water Res.*, **42**, 4665-4673.

- Torrades, F., Núñez, L., García-Hortal, A., (2007) Study of kinetic parameters related to the decolourisation and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes Pigm.*, **75**, 647-652.
- Torrades, F., Garcia-Hortal, J., Núñez, L., (2008) Fenton and photo-Fenton oxidation of a model mixture of dyes- overall kinetic analysis. *Color. Technol.*, **124**, 370-374.
- Torres, R., Torres, W., Pulgarín, C., (2003) Electrochemical treatment of industrial wastewater containing 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone: toward an electrochemical-biological coupling. *Water Res.*, **37**, 3118-3124.
- Urtiaga, A., Anglada, A., Ortíz, I., (2008) Effect of dye auxiliaries on the kinetics of advanced oxidation UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of Acid Orange 7 (AO7). *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **83**, 1339-1346.
- van der Bruggen, B., Curcio, E., Drioli, E., (2004) Process intensification in the textile industry: the role of membrane technology. *J. Environ. Manag.*, **73**, 267-274.
- van der Zee, F., Lettinga, G., Field, J., (2000) The role of (auto)catalysis in the mechanism of anaerobic reduction. *Water Sci. Technol.*, **42**, 301-308.
- van der Zee, F., Lettinga, G., Field, J., (2001a) Azo dye decolourisation by anaerobic granular sludge. *Chemosphere*, **44**, 1169-1176.
- van der Zee, F., Bouwman, H., Lettinga, G., Field, J., (2001b) Application of redox mediators to accelerated the transformation of reactive azo dyes in anaerobic bioreactors. *Biotechnol. Bioeng.*, **75**, 691-701.
- van der Zee, F., Bisschops, I., Lettinga, G., Field, J., (2003) The contribution of biotic and abiotic processes during azo dye reduction in anaerobic sludge. *Water Res.*, **37**, 3098-3109.
- van der Zee, F., (2002) *Anaerobic azo dye reduction*. PhD thesis, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands.
- van der Zee, F., Bisschops, I., Lettinga, G., Field, J., (2003) The contribution of biotic and abiotic processes during azo dye reduction in anaerobic sludge. *Water Res.*, **37**, 3098-3109.
- van der Zee, F., Villaverde, S., (2005) Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes - A short review of bioreactor studies. *Water Res.*, **39**, 1425-1440.
- van der Zee, F., Cervantes, F., (2009) Impact and application of electron shuttles on the redox (bio) transformation of contaminants: A review. *Biotechnol. Adv.*, **27**, 256-277.
- Vandevivere, P., Bianchi, R., Verstraete, W., (1998) Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **72**, 289-302.
- Vautier, M., Guillard, C., Herrmann, J., (2001) Photocatalytic degradation of dyes in water: Case study of indigo and of indigo carmine. *J. Catal.*, **201**, 46-59.
- Vinodgopal, K., Wynkoop, D., Kmat, V., (1996) Environmental photochemistry on semiconductor surfaces: Photosensitized degradation of a textile azo dye, acid orange 7, on TiO<sub>2</sub> particles using visible light. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 1660-1666.
- von Sonntag, C., Dowideit, P., Fang, X., Mertebs, R., Schuchmann., (1997) The fate of peroxy radicals in aqueous solution. *Water Sci. Technol.* **35**, 9-15.

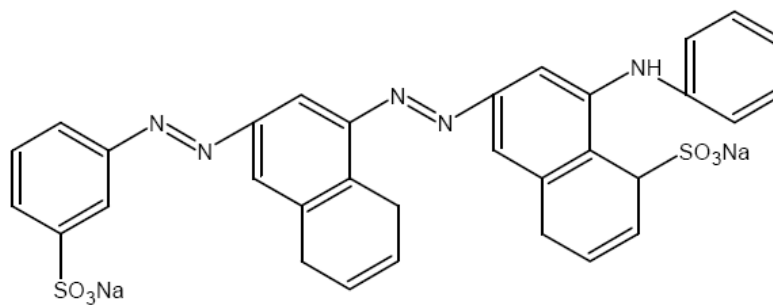
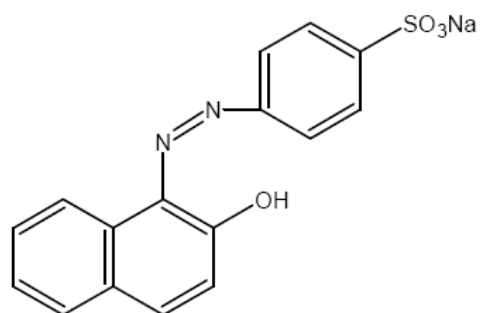
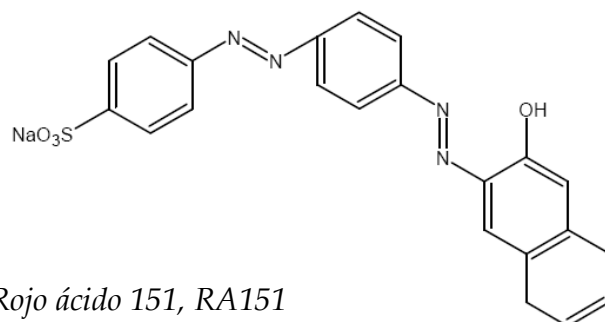
- Wang, X., Fu, L., Li, Y., (2008) Determination of four aromatic amines in water samples using dispersive liquid-liquid microextraction combined with HPLC. *J. Sep. Sci.*, **31**, 2932-2938.
- Wei, G., Li, Y., Wang, X., (2007) Application of dispersive liquid-liquid microextraction combined with high-performance liquid chromatography for the determination of methomyl in natural waters. *J. Sep. Sci.*, **30**, 3262-3267.
- Whan, Y., Hwang, K., (2000) Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Res.*, **34**, 2786-2790.
- Wojnarovits, E., Takacs, E., (2008) Irradiation treatment of azo dye containing wastewater: An overview. *Rad. Phys. Chem.*, **77**, 225-244.
- Wu, Y., Zhou, S., Qin, F., Zheng, K., Ye, X., (2010) Modeling the oxidation kinetics of Fenton's process on the degradation of humic acid. *J. Hazard. Mat.*, **179**, 533-539.
- Xiao-yan Li., Cui, Y., Xie, Z., Ji-Dong Gu., (2005) Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes. *Water Res.*, **39**, 1972-1981.
- Xu, X., Li, H., Wang, W., Gu, J., (2005) Decolorization of dyes and textile wastewater by potassium permanganate. *Chemosphere*, **59**, 893-898.
- Xu, H., Zhang, D., Xu, W., (2008) Monitoring of decolorization kinetics of Reactive Brilliant Blue X-BR by online spectrophotometric method in Fenton oxidation process. *J. Hazard. Mat.*, **158**, 445-453.
- Xue, X., Hanna, K., Deng, N., (2009) Fenton-like oxidation of Rhodamine B in the presence of two types of iron (II, III) oxide. *J. Hazard. Mat.*, **166**, 407-414.
- Yi, S., Zhuang, W., Wu, B., (2006) Biodegradation of p-Nitrophenol by Aerobic Granules in a Sequencing Batch Reactor. *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 2396-2401.
- Yoo, E., (2002) Kinetics of chemical decolorization of the azo dye C.I. Reactive Orange 96 by sulphide. *Chemosphere*, **47**, 925-931.
- Yoon, J., Jeong, J., (2004) Duals roles of  $\text{CO}_2^{\bullet-}$  for degrading synthetic organic chemicals in the photo/ferrioxalate system. *Water Res.*, **38**, 3532-3540.
- Yoon, J., Jeong, J., (2005) pH effect on OH radical production in photo/ferrioxalate System. *Water Res.*, **39**, 2893-2900.
- Yue, L., Lee, H., Chen, G., (2001) Integration of chemical and biological treatments for textile industry wastewater: a zero-discharge system. *Water Sci. Technol.*, **44**, 75-83.
- Zahangir Alam, M., (2004) Biosorption of basic dyes using sewage treatment plant biosolids. *Biotechnology*, **3**, 200-204.
- Zapata, A., Malato, S., Oller, I., (2010) Scale-up strategy for a combined solar photo-Fenton/biological system for remediation of pesticide-contaminated water. *Catal. Today*, **151**, 100-106.
- Zerbinati, O., Vincenti, M., Pittavino, S., Gennaro, M., (1997) Fate of aromatic sulfonates in fluvial environment. *Chemosphere*, **35**, 2295-2305.
- Zhang, T., Fu, Y., Bishop, P., Jiang, H., Harmer, C., (1995) Transport and biodegradation of toxic organics in biofilms. *J. Hazard. Mat.*, **41**, 267-285.

- Zhang, Y., Ma, C., Ye, F., Kong, Y., Li, H., (2009) The treatment of wastewater of paper mill with integrated membrane process. *Desalination*, **236**, 349-356.
- Zhang, H., Choi, H., Canazo, P., Huang, C., (2009) Multivariate approach to the Fenton process for the treatment of landfill leachate. *J. Hazard. Mat.*, **161**, 1306-1312.
- Zhang, Y., Liu, H., Pu, X., Zhang, H., Rittmann, B. E., (2010) Photobiodegradation-phenol-with-ultraviolet-rradiation.//www.Biomedsearch.com/nih/Photobiodegradation-phenol-with-ultraviolet-irradiation/20306326.html
- Zhao, J., He, J., Ma, W., Chen, F., (2002) Fenton degradation of malachite green catalyzed by aromatic additives. *J. Phys. Chem.*, **106**, 9485-9490.
- Zhao, J., Ma, W., Ma, J., Y., Zang, L., (2005) Fenton degradation of organic compounds promoted by dyes under visible irradiation. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 5810-5815.
- Zhao, J., Ma, J., Song, W., Chen, C., Ma, W., Tang, Y., (2006) Fenton degradation of organic pollutants in the presence of low-molecular-weight-organic acids: cooperative effect of quinone and visible light. *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 618-624.
- Zheng, H., Pan, Y., Xiang, X., (2007) Oxidation of acidic dye Eosin Y by the solar photo-Fenton processes. *J. Hazard. Mat.*, **141**, 457-464.

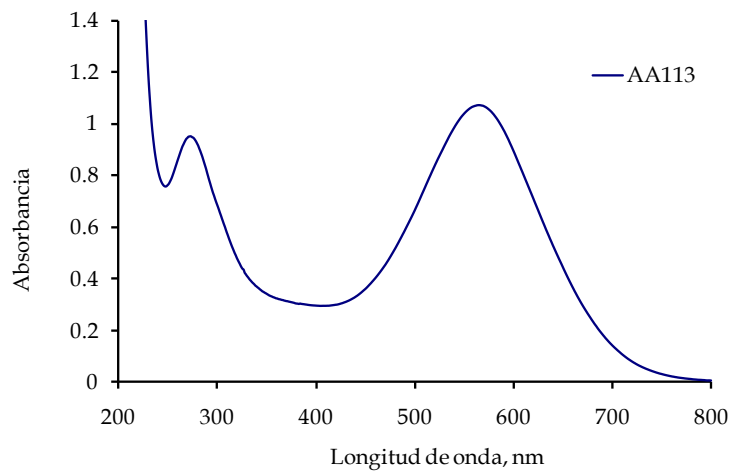
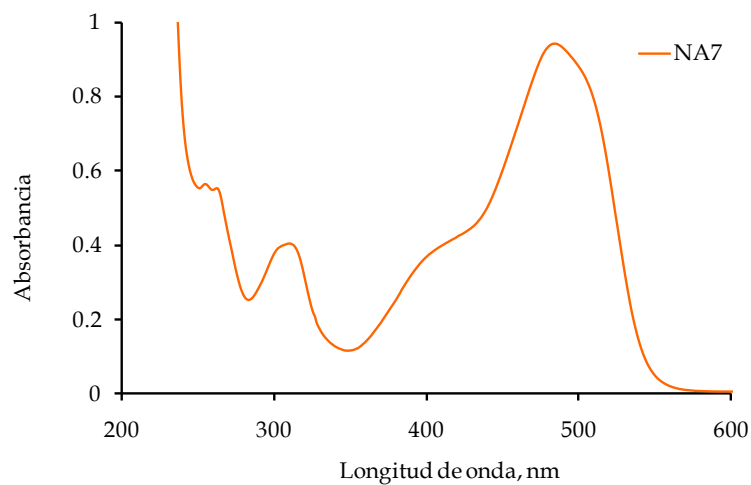
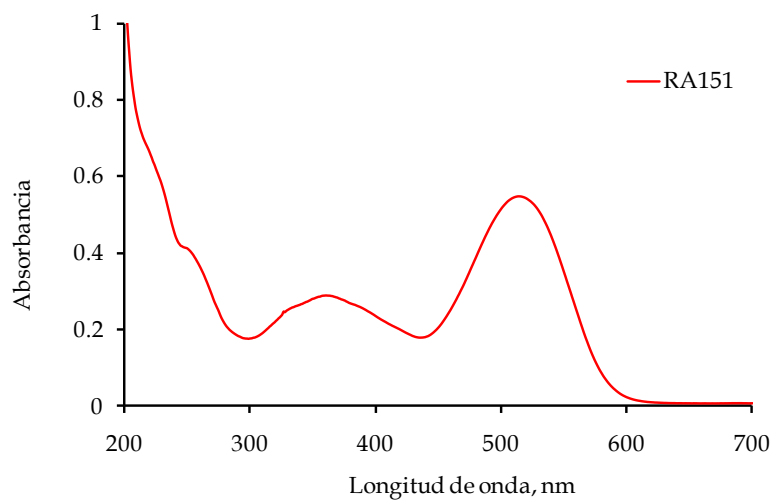


# Anexos

## Anexo 1 Estructuras de los colorantes empleados



## Anexo 2 Espectros de absorción UV-visible de los colorantes empleados



### Anexo 3 Características de diseño de los reactores solares

	Unidad	Reactor $R_{EXP}$	Reactor $R_1$	Reactor $R_2$
Longitud efectiva tubo	cm	14.7	46.0	94.0
Diámetro interno	cm	1.5	2.85	2.85
Espesor	cm	0.01	0.01	0.01
Ángulo de inclinación	grado	20.0	20.0	20.0
Ángulo de aceptación	grado	90.0	90.0	90.0
Factor de concentración	-	1.0	1.0	1.0
Volumen total	mL	26.0	600	2500

### Anexo 4 Datos de operación de las curvas de calibración para los tres colorantes

Colorante	Rango de trabajo, mg/L	L. D., <sup>a</sup> mg/L	L. C., <sup>b</sup> mg/L	$r^2$
NA7	0-30	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$8.5 \cdot 10^{-3}$	0.999
RA151	0-25	$2.3 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$	0.999
AA113	0-20	0.030	0.15	0.999

**Nota:**

Número de muestras empleadas para la calibración 8, <sup>a</sup> L.D. Límite de detección del instrumento, <sup>b</sup> L.C. Límite de cuantificación del instrumento.

**Anexo 5** Base de datos de calibración y validación para los modelos multivariable

Datos de calibración				Datos de validación			
Muestra	NA7, mg/L	RA151, mg/L	AA113, mg/L	Muestra	NA7, mg/L	RA151, mg/L	AA113, mg/L
1	39	0.0	75	1	2	2	40
2	59	57	0.0	2	2	40	10
3	39	76	0.0	3	40	10	40
4	39	38	38	4	10	40	20
5	0.0	38	75	5	10	10	30
6	98	0.0	0.0	6	10	30	40
7	0.0	95	0.0	7	30	40	30
8	59	0.0	56	8	40	30	20
9	78	38	38	9	30	20	40
10	0.0	76	38	10	20	40	40
11	0.0	57	56	11	40	40	2
12	78	0.0	38	12	40	2	30
13	78	38	0.0	13	30	2	20
14	0.0	0.0	94	14	30	30	10
15	39	38	75	15	10	2	10
16	39	48	47				
17	39	76	38				
18	49	48	38				
19	49	38	47				
20	20	20	20				
21	20	2	2				
22	40	20	10				
23	20	10	10				
24	2	30	2				
25	2	20	30				
26	20	30	30				
27	30	10	2				
28	2	10	20				
29	10	20	2				

**Anexo 6** Gradiente utilizado en HPLC para la determinación de colorantes

Tiempo, min	Agua, %	Metanol, %	Flujo, mL/min
0.00	90	10	1.0
11.00	10	90	1.0
11.50	10	90	1.0
14.00	10	90	1.0
14.90	90	10	1.0

## Anexo 7 Determinación de las constantes cinéticas de decoloración

```
function ajusteAA113_M3
% El código siguiente sirve para resolver el problema de minimización de
% una función sin restricciones para el colorante AA113. El código puede
% resolver también el problema para el NA7 y RA151 con el cambio de los datos de
% entrada del modelo E(energía acumulada) y C(concentración del colorante)
clear all; clc; format compact; global E C K1 K2 K3 np; warning off
%-----
disp('Cálculo de Constantes Mediante Regresión Múltiple No lineal')
%-----
% E: Corresponde a los datos de energía acumulada durante las pruebas
% C: Corresponde a los datos de concentración del colorante en mg/L
% x0 corresponde a los puntos iniciales
%  $dC=(K1*C)/(K2+K3*C)$  Es el modelo matemático planteado
% Datos experimentales del proceso de decoloración de 100 mg/L de colorante
C=[96.24 6.67 6.33 6.03 5.67 4.78 3.93 2.26 1.22 1.15];
E=[0.1 6.97 12.77 19.81 32.62 48.5 65.55 100.41 155 213];
x0=[.01 .01 3];np=length(E);
%-----
% Instrucciones generales del modelo de optimización
options=optimset('LargeScale','off','Display','iter');
[x,Zmin,flag,output,grad_Z,hessiana]=fminunc(@cinetical,x0,options)
K1=x(1);K2=x(2);K3=x(3);
fprintf('Coeficiente cinético K1 = %f \n',K1);
fprintf('Coeficiente cinético K2 = %f \n',K2);
fprintf('Coeficiente cinético K3 = %f \n',K3);
%-----
% Cálculo de la concentración a partir de los valores
[E_mod,C_mod]=ode15s(@modelo,[0 E(np)],C(1),[],K1,K2,K3);
% trazo de resultados del modelo
figure(1),plot(E,C,'o',E_mod,C_mod),xlabel('Energía Acumulada
[kJ/L]');ylabel('Concentración C [mg/L]'),legend('Ci_{exp}','Ci_{mod}')
%-----
% inicio del archivo cinetical.m
function Z = cinetical(x)
global E C np
K1=x(1);K2=x(2);K3=x(3);
suma=0;
for i = 1 : np
if i==1
C_mod(1)=C(1);
else
delta_t=[0 E(i)];
C0=C(1);
[ts,Cs]=ode15s(@modelo,delta_t,C0,[],K1,K2,K3);
C_mod(i)=Cs(end);
end
suma = suma + (C(i)-C_mod(i))^2;
end
Z=suma;
% inicio de la rutina modelo.m
function dCdt = modelo(ti,Ci,K1,K2,K3)
dCdt=-(K1)/(K2+ (K3/Ci));
% fin de la rutina modelo.m
```

## Anexo 8 Modelos MCC y MCC-nn para la cuantificación de colorantes en mezclas

```
function mmc_mcc-nn
clear all, clc
%-----
% datos de entrada para los modelos MCC y MCC-nn
% lectura de los espectros de la base de datos
s=xlsread('datosuv.xlsx','decondat');
ss=size(s);
% lectura de las concentraciones de la base de datos de calibración
w=xlsread('datosuv.xlsx','condata');
ww=size(w);
% lectura del espectro desconocido para la determinación de
% concentración mediante MCC y MCC-nn
ed=xlsread('datosuv.xlsx','esdescon');
%-----
% Determinación de la concentración de cada colorante mediante el método
% de mínimos cuadrados.
u=ones(1,espec)';
W=[w u];
Q=s*W*inv(W'*W);
ZZ=Q(:,1:3);
zz=size(ZZ);
BB=Q(:,4);
bb=size(BB);

A=inv(ZZ'*ZZ)*ZZ';
beta=-inv(ZZ'*ZZ)*ZZ'*BB;
Clsq=A*ed+beta
x=(200:4:800)';
length(x);
p1=ZZ(:,1);
p2=ZZ(:,2);
p3=ZZ(:,3);
% plot(x,p1,x,p2,x,p3)
%-----
% Determinación de la concentración de cada colorante en la mezcla mediante
MCC-nn
X=lsqnonneg(s,ed);
% X=s\ed;
Cnnlsq=(X'*w)';
%-----
%Salida grafica del programa
plot(x,p1,x,p2,x,p3), grid on
%-----
```

## Anexo 9 Modelo PLS para la determinación de la concentración de colorantes en mezclas

```
function plscalibration
clear all; clc
%-----
% definicion de las variables de entrada de modelo:
% basexper: corresponde a los espectros de la base de datos de 29 mezclas
% basecon:  corresponde a las concentraciones preparadas de las 29 mezclas
% londa:    corresponden a las longitudes de onda utilizadas en el barrido
%          las cuales pueden ser ajustadas por el usuario
% descon:  corresponde al espectro de la mezclas o mezclas desconocidas
% La salida del modelo matemático corresponde a las concentraciones
% predichas por el modelo PLS expresadas en mg/L
%-----
%basexper=xlsread('dexp_dorianburmanfinal.xls','basedat');
basecon=xlsread('dexp_dorianburmanfinal.xls','concent');
descon=xlsread('dexp_dorianburmanfinal.xls','descon');
londa=(360:4:620);
% Salida grafica para la base de datos de calibración. Opcional.
figure(1)
plot(londa,basexper(:,1:29)), xlabel('L. onda nm'), ylabel('Absr'), grid on
%-----
% Aplicacion de la rutina de PLS para la determinación de las
% concentraciones de colorantes en la mezcla desconocida.
% La siguiente rutina determina el número de componentes necesarios para
% explicar la variabilidad del modelo PLS
X=basexper';
y=basecon;
descrec=descon';
[n,p] = size(X);
[Xloadings,Yloadings,Xscores,Yscores,betaPLS,PLSPctVar]=plsregress(X,y,24);
% Salida grafica del modelo que representa en número de componentes
% requeridos en PLS
figure(2)
plot(1:24,cumsum(100*PLSPctVar(2,:)),'-bo');grid on
xlabel('Number of PLS components');
ylabel('Percent Variance Explained in Y');
%-----
% La rutina siguiente calcula la concentración de cada colorante en la
% mezcla como una función del número de componentes del PLS.
[Xloadings,Yloadings,Xscores,Yscores,betaPLS] = plsregress(X,y,3);
%[a b]=size(betaPLS)
Y;
yfitPLS = [ones(n,1) X]*betaPLS;
%[c d]=size(yfitPLS)
figure(3)
plot(y,yfitPLS(:,1),'bo',y,yfitPLS(:,2),'r*'), grid on;
xlabel('Observed Response');
ylabel('Fitted Response');
legend({'PLSR with nn Components'});
%-----
% predicción de los valores de concentración para una mezcla particular
yfitPLS_puntual=[ones(9,1) descrec]*betaPLS
%-----
```

## **Anexo 10** Productividad académica del proyecto de Investigación

### **Artículos y Trabajos de Investigación**

1. Prato-Garcia, D., Buitrón, G., (2009) Solar photoassisted advanced oxidation process of azo dyes. *Water Sci. Technol.*, **59**, 965-972.
2. Prato-Garcia, D., Buitrón, G., (2010) A recent Review of Available Technologies for Dye Degradation: Conventional vs. Hybrid process. *Sometido*
3. Prato-Garcia, D., Buitrón, G., (2010) Evaluation of Fenton, photo-Fenton and TiO<sub>2</sub> as a pre-treatment method for the biological degradation of a mixture of azo dyes. *Sometido*
4. Prato-Garcia, D., Buitrón, G., (2010) Degradation of Azo Dyes Mixtures Through and Hybrid photo-Fenton-Aerobic strategy. *Analysis of efficiency and stability of the process.*
5. Prato-Garcia, D., Buitrón, G., (2010) Reagent Injection Policies in photo-Fenton Processes. *An Approach for cost reduction and robustness improvement.* *Sometido*
6. Prato-Garcia, D., Buitrón, G., (2010) A chemometric Approach for Azo Dye degradation Using Solar Photo-assisted Processes: Technical and Economic Feasibility. *Sometido*
7. Prato-Garcia, D., Buitrón, G., Cervantes, F. J., (2010) Chemical and Biological Reduction of the Azo Dyes Assisted By Sulphate-Reducing Bacteria in Attached-Growth Sequencing Batch Reactors (SBRs). *En preparación*

### **Congresos y Seminarios**

1. **XXXI Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental AIDIS.**  
Título: Tratamiento de colorantes tipo Azo por medio de un proceso fotocatalítico.  
Lugar: Santiago de Chile-Octubre de 2008. Presentación oral.
2. **IWA Chemical Industries 2009 International Conference.**  
Título: Photo Chemical – Biological Hybrid System for an Azo Dye Mixture Degradation.  
Lugar: Palmerston North, New Zealand. Presentación oral.
3. **LET2010. 7th IWA Leading-Edge Conference of Water and Wastewater Technologies.**  
Título: Use of Chemometric Techniques and Surface Models to Improve the Performance of an Azo Dye Mixture Degradation in a Photo-Fenton-Aerobic System.  
Lugar: Phoenix, Arizona. USA (2010). Presentación poster.
4. **Mexico Young Water Professional Conference 2010.**  
Título: Hybrid Technologies For Azo Dye Degradation: Impact Of Operative Parameters Into The Coupling Process.  
Lugar: Querétaro, QRO. México (2010). Presentación oral.
5. **12th World Anaerobic Congress on Anaerobic Digestion.**  
Título: Chemical and Biological Reduction of the Azo Dye AB113 Assisted By Sulphate-Reducing Bacteria in Attached-Growth Sequencing Batch Reactors.  
Lugar: Guadalajara, México (2010). Presentación oral.



## Chemical and Biological Reduction of the Azo Dye AB113 Assisted By Sulphate-Reducing Bacteria in Attached-Growth Sequencing Batch Reactors

D. Prato-Garcia\*, F.J. Torner-Morales\*, F. J. Cervantes\*\* and G. Buitrón+\*

*\*Laboratory for Research on Advanced Processes for Water Treatment, Instituto de Ingeniería, Unidad Académica Juriquilla, Universidad Nacional Autónoma de México, Blvd. Juriquilla 3001, Querétaro 76230, México.*

*\*\*División de Ciencias Ambientales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, Camino a la Presa de San Jose 2055, San Luis Potosí 78216, México.*

*(+E-mail: GbuitronM@ii.unam.mx)*

### **Abstract**

*The aim of this work was to evaluate the effectiveness of a sulphate-reducing process to achieve simultaneously sulphate removal and decolourisation of the azo dye AB113 (CI: 26360) in a synthetic effluent using lactate as a sole source of carbon and energy. In a first stage of the research, it was assessed the feasibility of biogenic sulphide present in the effluent (~20 mM sulphide) for reductive fission of the azo linkage. Batch tests showed abiotic decolourisation of AB113 of up to 96% in less than an hour. The toxicant effect of aromatic amines released on the sulphate removal efficiency was studied. The kinetic studies showed that the effect of the aromatic amines released is almost negligible on the sulphate removal rate which was nearly constant (94%) after azo dye injection.*

**Keywords** *Azo dye; biogenic sulphide; decolourisation; Sequencing Batch; sulphate-reducing*