



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“Sistema híbrido de eliminación de azul de
metileno en agua mediante fotocátalisis con
 ZnO/SiO_2 seguido de biodegradación bacteriana.”**

**TESIS PRESENTADA PARA OBTENER EL
GRADO DE: LICENCIATURA EN INGENIERÍA
AMBIENTAL**

PRESENTA:

KARLA ANDREA VARGAS DE LA VEGA

DIRECTORA DE TESIS:

DRA. GABRIELA PÉREZ OSORIO

CODIRECTOR DE TESIS:

DR. JOSÉ CARLOS MENDOZA HERNÁNDEZ

NOVIEMBRE, 2021

PUEBLA, PUE.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a cada una de las personas que formaron parte de mi vida universitaria, a los profesores que participaron en mi formación académica, especialmente a la Dra. Gabriela por ser mi directora de tesis y apoyarme durante todo este proceso y al Dr. José Carlos por ser el codirector de mi tesis y asesorarme en la parte microbiológica.

Gracias a mi familia y amigos por estar en todo momento, y en especial gracias a mi mamá que me apoya y motiva siempre.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	7
OBJETIVOS	9
Objetivo general.....	9
Objetivos específicos	9
HIPÓTESIS.....	10
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES	11
1.1 Contaminación del agua.....	12
1.2 Contaminación por colorantes	12
1.3 Azul de metileno	19
1.4 Tratamiento de aguas residuales	21
1.5 Biorremediación en agua	46
1.6 Sistemas híbridos de tratamiento: fotocatalítico y microbiológico.....	47
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA	48
2.1 Síntesis del SiO ₂	48
2.2 Obtención del catalizador ZnO/SiO ₂	48
2.3 Caracterización de los catalizadores.	48
2.4 Prueba de oscuridad del colorante azul de metileno con el catalizador ZnO/SiO ₂ (3.36% ZnO)	49
2.5 Pruebas fotocatalíticas	49
2.6 Pruebas de degradación bacteriana	52
2.7 Ensayos de degradación bacteriana	55
2.8 Evaluación de la degradación mediante espectrofotometría UV/Vis	56
2.9 Cinética de reacción.....	56
CAPÍTULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	58
3.1 Estructura Cristalina.....	58
3.2 Morfología de las partículas.....	59

3.3 Composición Química Elemental	60
3.4 Medición del porcentaje de degradación del colorante azul de metileno.	61
3.5 Tratamiento biológico: Biodegradación por consorcios microbianos.	66
3.6 Determinación de la cinética de reacción	69
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES	73
REFERENCIAS.....	75

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con colorantes	14
Tabla 2.	Características del azul de metileno.....	20
Tabla 3.	Procesos de pretatamiento y su objetivo.....	22
Tabla 4.	Descripción de algunos de los Procesos de Oxidación Avanzada	25
Tabla 5.	Materiales fotocatalíticos, su banda prohibida, ventajas y desventajas ...	32
Tabla 6.	Métodos de síntesis más comunes.	36
Tabla 7.	Formas de los materiales producidos por el método Sol-gel	44
Tabla 8.	Tipos de microestructuras de materiales producidos por el método sol-gel	45
Tabla 9.	Cepas utilizadas en la prueba de degradación bacteriana	53
Tabla 10.	Preparación del medio mínimo mineral.....	54
Tabla 11.	Composición química elemental expresada en porcentaje en peso del catalizador ZnO/SiO ₂	60
Tabla 12.	Absorbancia, concentración y porcentaje de degradación de las muestras a diferentes horas después del proceso fotocatalítico	65
Tabla 13.	Concentración y porcentaje de degradación del azul de metileno en medio acuoso de los diferentes consorcios sin tratamiento fotocatalítico	67
Tabla 14.	Concentración y porcentaje de degradación final del tratamiento biológico	69
Tabla 15.	Valores de los coeficientes de correlación para los diferentes consorcios	70

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Proceso de oxidación Avanzada para el tratamiento de aguas	24
Figura 2.	Generación de par electrón-hueco en el fotocatalizador.....	30
Figura 3.	Diferencia entre un catalizador y un fotocatalizador con base en la presencia de sitios activos.....	31
Figura 4.	Tipos de síntesis de materiales y algunos ejemplos.....	35
Figura 5.	Sol (a), gel (b) y sólido monolítico de sol-gel.	42
Figura 6.	Esquema del método de síntesis sol-gel.....	43
Figura 7.	Componentes del reactor solar del tipo Cilíndrico Parabólico Compuesto	50
Figura 8.	Reactor solar y sus componentes (lámina de aluminio y agua de enfriamiento).	51
Figura 9.	Difusor de aire en el reactor solar	51
Figura 10.	Alícuotas obtenidas del proceso fotocatalítico	52
Figura 11.	Ensayos de la degradación bacteriana.....	55
Figura 12.	Patrón unidimensional de DRX del ZnO/SiO ₂	58
Figura 13.	Micrografía de muestra del catalizador ZnO/SiO ₂ amplificada x500	59
Figura 14.	Micrografía de muestra del catalizador ZnO/SiO ₂ amplificada x2000	60
Figura 15.	Curva de calibración del azul de metileno en medio acuoso	61
Figura 16.	Prueba de oscuridad- Espectro UV/Vis de la muestra acuosa de azul de metileno con ZnO/SiO ₂ y blanco	62
Figura 17.	Espectro UV/Vis de la muestra acuosa de azul de metileno sin ZnO/SiO ₂ (blanco)	63
Figura 18.	Espectro UV/Vis de la muestra acuosa de azul de metileno con ZnO/SiO ₂ (3.36% ZnO)	64
Figura 19.	Biodegradación del colorante azul de metileno en solución acuosa sin catalizador (blanco) con los diferentes consorcios.	66

Figura 20. Comportamiento de la concentración en ppm del colorante azul de metileno en medio acuoso con ZnO/SiO₂(3.36% ZnO), respecto al tiempo de los diferentes consorcios bacterianos67

Figura 21. Comportamiento del porcentaje de biodegradación del azul de metileno en medio acuoso con ZnO/SiO₂(3.36% ZnO), respecto al tiempo para los diferentes consorcios 68

Figura 22. Correlación gráfica de degradación del colorante con ZnO/SiO₂ (3.36% ZnO) de acuerdo con la cinética de primer orden para el consorcio 170

Figura 23. Correlación gráfica de degradación del colorante con ZnO/SiO₂ (3.36% ZnO) de acuerdo con la cinética de primer orden para el consorcio 271

Figura 24. Correlación gráfica de degradación del colorante con ZnO/SiO₂ (3.36% ZnO) de acuerdo con la cinética de primer orden para el consorcio 371

INTRODUCCIÓN

Actualmente, una de las principales causas de la contaminación del agua es la descarga de colorantes en los suministros de agua, efluentes industriales y ríos, lo que ha puesto en peligro el suministro de agua potable en todo el mundo.

Los tintes sintéticos forman parte de los compuestos químicos más utilizados en la industria textilera, papelera, farmacéutica, de alimentos, cosmética, etc., y en aplicaciones tecnológicas (investigación biológica y química, matrices de captación de luz y células fotoelectroquímicas, entre otras). Según Allied Market Research (2019), se espera que el mercado global de tintes alcance los \$15 mil millones para el año 2026.

La presencia de una cantidad mínima de colorantes sintéticos en el agua (<1 ppm) puede afectar la transparencia y la solubilidad de gases en los cuerpos de agua. Además, estas sustancias absorben y reflejan la luz solar que ingresa al agua, interfiriendo con el crecimiento de las especies acuáticas y en el proceso de fotosíntesis. Diversos estudios confirman que los colorantes sintéticos como el azul de metileno presentan efectos agudos y crónicos sobre los organismos vivos, dependiendo de su concentración y tiempo de exposición. (Pereira, Rodrigues, Paulino, Martins, & Fajardo, 2020)

La necesidad de reducir el impacto ambiental de estos colorantes ha llevado a la generación de técnicas prometedoras como serían la fotocatalisis y la biodegradación de colorantes por medio de bacterias, siendo factibles desde una perspectiva ambiental y económica.

La fotocatalisis heterogénea se ha desarrollado en casi todos los campos de la ciencia y la tecnología y una de sus principales aplicaciones es la degradación de contaminantes nocivos a productos menos tóxicos o no tóxicos. Se han realizado investigaciones con diferentes fotocatalizadores en todo el mundo, entre ellos, los óxidos metálicos, los cuales han mostrado un excelente desempeño. (Suresh & Sivasamy, 2020)

El proceso de biodegradación se considera un tratamiento viable y económico para eliminar los componentes peligrosos no deseados de las aguas residuales contaminadas. Aunque varias cepas bacterianas han mostrado la capacidad de decolorar los colores de las aguas residuales de forma aeróbica o anaeróbica, algunas utilizan los colorantes orgánicos como origen de carbono orgánico para su crecimiento (M-Ridha et al., 2020).

Los enormes avances en la industria durante la última década han conducido a un aumento drástico en la descarga de efluentes industriales y esto ha provocado un aumento dramático en la contaminación del agua, así como graves problemas ambientales que ponen en amenaza la vida.

Con respecto a los contaminantes orgánicos, los colorantes como el azul de metileno poseen una alta capacidad de modificar el medio ambiente debido a su fuerte color y contaminación visual, provocan cambios en los ciclos biológicos que afectan principalmente a los procesos de fotosíntesis (Muntean, et al., 2018).

De acuerdo con Motahare et al. (2007), más de 10,000 toneladas de colorantes se utilizan en diversas industrias y aproximadamente 100 toneladas se liberan en aguas residuales cada año. La concentración de estos colorantes en aguas residuales suele variar de 10 a 200 mgL⁻¹.

En México, este tipo de problemas es muy común, existen ríos, mares y lagos que se encuentran contaminados por colorantes y se altera el equilibrio de los ecosistemas provocando, frecuentemente, problemas que se reflejan en el deterioro de la calidad de vida; es el caso particular de las aguas residuales del Río Lerma que, a pesar de los tratamientos de las aguas de dicho río, todavía se aprecia la contaminación por color en sus aguas (Campos et al., 2011).

La contaminación del agua por colorantes es considerada un tema de gran importancia debido a que tiene un considerable impacto en el ambiente, por lo que es esencial realizar investigaciones con el objetivo de degradar o eliminar estas sustancias de las aguas contaminadas.

Los colorantes, como el azul de metileno, en concentraciones altas son sustancias tóxicas para los animales y para las personas, además de ser recalcitrantes y de difícil degradación. La mayoría de estos colorantes son estables y resistentes al ataque por métodos biológicos, físicos y químicos, por lo que su total remoción se vuelve compleja (Contreras, M. et al., 2018).

El estudio y la aplicación de la fotocatalisis heterogénea es un tema de interés en todo el mundo, especialmente para la resolución de problemas ambientales, debido a que permite la degradación de contaminantes en el aire y en el agua, aunque hay que tomar en cuenta ciertos límites operacionales, presenta un alto grado de purificación, un bajo costo y no produce residuos finales indeseables, evitando nuevas fases orgánicas enriquecidas con los contaminantes retirados del agua (Clavijo Penagos, 2013).

La aplicación de procesos biológicos para la degradación de contaminantes recalcitrantes demuestra ser una alternativa innovadora, eficiente, económica y segura, adecuada para vencer las limitaciones que enfrentan los procesos fisicoquímicos (Contreras, M. et al., 2018). Debido a las razones anteriormente mencionadas, en este proyecto se pretende la aplicación de fotocatálisis heterogénea bajo luz solar y posteriormente de un proceso de biorremediación para aumentar el porcentaje de degradación del azul de metileno.

OBJETIVOS

Objetivo general

Evaluar la degradación del colorante azul de metileno en agua con un sistema híbrido que consiste en un proceso fotocatalítico utilizando un colector solar y un proceso de degradación bacteriana posterior, para disminuir la concentración residual del colorante azul de metileno.

Objetivos específicos

1. Sintetizar SiO_2 por el método sol-gel. Preparar ZnO/SiO_2 (3.36% ZnO) por impregnación con una solución a 1M de etanol con nitrato de zinc hexahidratado $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
2. Caracterizar los materiales por Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía Dispersiva de Energía (EDE).
3. Desarrollar pruebas de fotocatálisis en un colector solar del colorante azul de metileno en agua a 50 ppm con el catalizador ZnO/SiO_2 (3.36% ZnO), utilizando radiación solar.
4. Realizar pruebas de biodegradación con las bacterias *Pseudomona putida* B44, *Serratia* K120, *Pseudomona putida* B03, *Serratia* Mc107 y *Mc156* haciendo consorcios entre sí.
5. Analizar cuantitativamente mediante la técnica de espectrometría UV/Vis, la degradación del colorante azul de metileno al término del proceso fotocatalítico y del proceso de degradación bacteriana.
6. Determinar la cinética de reacción.

HIPÓTESIS

La combinación de un proceso fotocatalítico seguido de un proceso de degradación bacteriana aeróbica sobre una muestra acuosa de azul de metileno a 50 ppm logrará aumentar el porcentaje de degradación del azul de metileno en comparación con la degradación obtenida en los procesos de manera independiente.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

Desde 1972, cuando Fujishima y Honda descubrieron la división fotocatalítica del agua utilizando electrodos de TiO_2 ; la investigación sobre la fotocatálisis heterogénea comenzó a crecer rápidamente. El trabajo de investigación se centró en el almacenamiento de energía, y en los últimos años las aplicaciones se han dirigido a la limpieza ambiental, principalmente en el tratamiento de agua (Al-Rasheed, 2005). De acuerdo con un estudio realizado por Soltani et al. (2015), se incorporaron nanopulvos de SiO_2 en las nanopartículas de ZnO para mejorar su actividad fotocatalítica y aumentar el porcentaje de degradación del colorante azul de metileno, el porcentaje de degradación del azul de metileno fue del 100%, siendo mayor en comparación al proceso sólo usando ZnO/UV puro.

En un proyecto realizado en el año 2007 (Torres et al., 2008) se prepararon películas delgadas de ZnO con éxito mediante el proceso de deposición sol-gel y, posteriormente, se sinterizaron a diferentes temperaturas, entre 200 y 600°C en intervalos de 50°C. Los difractogramas de DRX mostraron que las películas eran policristalinas para todas las temperaturas de sinterización y que el tamaño del grano aumentaba con la temperatura de sinterización. Estas películas fueron utilizadas en el proceso de fotocatálisis para la degradación del colorante azul de metileno en una solución acuosa exponiéndolos a luz UV durante 5 horas y se observó que a mayor temperatura de sinterización y menor número de inmersiones mayor degradación del colorante.

En el año 2016, Balcha et al., realizaron un estudio en el que comparaban la degradación fotocatalítica de azul de metileno utilizando nanopartículas de ZnO sintetizadas por precipitación y por el método sol-gel, los resultados arrojaron que el porcentaje de degradación de los métodos de precipitación y sol-gel fueron de 81 y 92.5% respectivamente. Por lo tanto, el método sol-gel es preferible al método de precipitación para obtener mayor actividad fotocatalítica.

En la mayoría de estudios de fotocatálisis con energía solar para degradar azul de metileno se ha usado TiO_2 como catalizador (Borges et al., 2016) por lo que es necesario realizar más estudios de fotocatálisis con otros catalizadores como ZnO/SiO_2 .

En el año 2017, Eslami et al. (2017), realizaron un estudio utilizando *Pseudomonas aeruginosa* aislada de suelo contaminado para degradar azul de metileno en medio acuoso, obteniendo que la eficiencia de eliminación del azul de metileno fue de 82.25 a 97.82% cuando

la concentración inicial era de 50 a 200 mg/l, por lo que es evidente a partir de los resultados que las bacterias habían utilizado el colorante azul de metileno como fuente auxiliar de carbono.

1.1 Contaminación del agua

La contaminación del agua es la presencia de componentes o factores químicos, físicos o biológicos que producen un deterioro en un cuerpo de agua, dañando al medio ambiente y a la salud humana y animal (Schweitzer & Noblet, 2018). Derivado del crecimiento demográfico e industrial, del uso de nuevas prácticas en la ciencia, agricultura y tecnología y de la urbanización, se ha aumentado la descarga de aguas residuales domésticas e industriales en los mantos acuíferos y los vertidos marinos o fugas en plantas petroleras marítimas; también la contaminación del aire afecta al agua por la deposición atmosférica (Haseena et al., 2017).

De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (2019), el agua contaminada y el saneamiento deficiente están relacionados con la transmisión de enfermedades como el cólera, diarrea, la disentería, la hepatitis A, la fiebre tifoidea, la poliomielitis, así como problemas inmunológicos, reproductivos y de hígado.

La contaminación del agua perjudica la utilidad y el valor de los recursos hídricos, la salud, los ecosistemas, el desarrollo social y actividades económicas como la pesca y la producción de alimentos. El aumento de la contaminación del agua conduce a la disminución de potencial de desarrollo que puedan tener los mantos acuíferos (Nelliyat, 2016). El nivel de contaminación necesario para deteriorar un cuerpo de agua depende de las características del cuerpo de agua, como su tipo, su ubicación y el para qué se utilizan esas aguas. Por ejemplo, un agua considerada no apta para consumo humano puede ser adecuada para otros usos como, riego, recreación, etc. Aunque ciertos eventos naturales pueden causar la contaminación de las aguas, principalmente se ven afectadas por fuentes antropogénicas (Schweitzer & Noblet, 2018).

1.2 Contaminación por colorantes

Los colorantes son utilizados en diversas actividades industriales y la industria hace uso de más de 100,000 colorantes azoicos, por lo que es una de las principales sustancias que afectan la calidad del agua (Contreras, M. et al., 2018). Los colorantes se consideran contaminantes recalcitrantes debido a que no se pueden remover con métodos tradicionales

durante el tratamiento de aguas residuales ya que presentan estructuras complejas por su origen sintético; se considera que del 2 al 50% de estos contaminantes se vierten en las aguas residuales sin un tratamiento previo (Cortazar, A. et al., 2012).

Recientemente los colorantes se han convertido en uno de los principales grupos de compuestos orgánicos que preocupan a la comunidad científica por su capacidad de contaminación ambiental y, por lo tanto, se ha buscado la forma de degradarlos mediante diversos métodos (Ndolomingo & Meijboom, 2015). La liberación de aguas con colorante en el ecosistema afecta gravemente la estética del acuífero, promueve la eutroficación y provoca la perturbación de la vida acuática. Los procesos tradicionales para el tratamiento de estos efluentes han sido insuficientes para purificar la gran cantidad de aguas residuales contaminadas, por lo que se han desarrollado nuevas técnicas de tratamiento (Lachheb et al., 2002).

De las 450,000 toneladas de tintes orgánicos producidos anualmente en todo el mundo, aproximadamente más del 11% se pierde en efluentes durante los procesos de fabricación y aplicación en la industria. La mayoría de estos tintes son tóxicos y potencialmente cancerígenos por lo que su eliminación de los efluentes industriales es un problema medioambiental importante (Rauf & Ashraf, 2009).

Los responsables del color que se observa en los colorantes son los grupos cromóforos, entre los que se encuentran los quinoides, carbonilo, metilo, nitro y azo, aunque también pueden presentar otros grupos que se encargan de aumentar la intensidad del color como los grupos ácidos, básicos, aniónicos, etc., (Cortazar, A. et al., 2012). Estos colorantes provocan cambios en el pH, en la salinidad y en la transparencia de las aguas, además presenta un riesgo mutagénico y aumentan la cantidad de carbono disponible por lo que se puede presentar el aumento de organismos indeseables (Contreras, M. et al., 2018).

Existen muchos métodos para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con colorantes. Algunos de estos métodos se presentan en la Tabla 1. Dependiendo de las características de las aguas contaminadas, del colorante, así como de su disponibilidad y del aspecto económico es como se elige el método más adecuado.

Tabla 1. Métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con colorantes

Método	Ventajas	Desventajas
Electroquímico	Presenta una eficiente remoción de los colorantes y al degradarlos no genera lodos o productos tóxicos.	Los costos energéticos son altos.
Fotoquímicos	Las moléculas orgánicas se degradan a CO ₂ y H ₂ O. No se generan lodos.	Puede existir la generación de subproductos indeseables como metales, halogenuros, ácidos y aldehídos. Sirve sólo para concentraciones bajas del colorante. Presenta costos elevados
Coagulación	Buena eficiencia de remoción del colorante y se realiza en un corto tiempo. El proceso es económico.	No presenta una buena degradación de colorantes ácidos y se produce un gran volumen de lodos por lo que su disposición es de alto costo.
Oxidación	Se produce el rompimiento de los anillos aromáticos. Es un tratamiento recomendado para colorantes resistentes a tratamientos biológicos.	Se pueden generar subproductos tóxicos y cancerígenos por el uso del hipoclorito de sodio y se forman lodos.
Adsorción	Eficaz en la remoción de diversos colorantes además de presentar bajos costos de operación.	Presentan pérdidas en la regeneración; y los materiales más baratos a veces necesitan de más tiempo de contacto y generan más residuos.

Tabla 1. Continuación...

Método	Ventajas	Desventajas
Filtración por membrana	Usado para remover colorantes que se encuentran en bajas concentraciones. Resiste a cambios de temperatura y a microorganismos.	Altos costos. No sirve para la eliminación de sólidos disueltos. Se requieren de tratamientos adicionales.
Biodegradación	Se aíslan microorganismos capaces de degradar diferentes colorantes. Se conforman consorcios mixtos en sistemas combinados aeróbicos y anaeróbicos para la remoción de los colorantes.	Se requiere que se adapten los microorganismos y algunas veces presenta resistencia con contaminantes recalcitrantes
Bioadsorción	Se usa la biomasa microbiana para la absorción y remoción de los colorantes. Se puede acompañar con una biodegradación.	Se presentan problemas en la eliminación de la biomasa por los colorantes adsorbidos.
Enzimático	Se utilizan principalmente peroxidasas y lacasas. Los tiempos de contacto son cortos y ha demostrado ser eficientes para la remoción de diversos compuestos.	Las enzimas pueden ser afectadas por diversos parámetros presentes en las aguas residuales, así como su aislamiento puede ser un proceso difícil.

Fuente: Cortazar et al., 2012

1.2.1 Clasificación de los colorantes

Se considera colorante a aquella sustancia que aparte de tener color puede transferirlo a otra superficie o medio, aunque se debe tomar en cuenta las características del sustrato que se vaya a colorear para elegir la sustancia cromógena (Marcano, 2018). La clasificación de los colorantes se basa en su estructura química o su método de aplicación a diferentes sustratos

dependiendo de las características de este último. Entonces, existen dos tipos de clasificación, ya sea por clasificación química o por su clasificación tintórea (Berradi et al., 2019).

1.2.1.1 Clasificación química

Esta clasificación se basa en la estructura química que presenta el colorante, especialmente en la naturaleza de su grupo cromóforo, de modo que se puedan predecir las reacciones químicas que se tendrían entre los colorantes, así como sus agentes reductores, oxidantes y otros compuestos (Berradi et al., 2019).

Colorantes azo

Este tipo de colorantes son muy comunes y se conforma este grupo por casi la mitad de los colorantes sintéticos debido a su fácil síntesis y su versatilidad. Su característica principal es la presencia de uno o más grupos azo: $C-N=N-C$, en su molécula, los cuales se encuentran ligados a grupos auxocromos de tipo $-OH$ o $-NH_2$ (Berradi et al., 2019).

Dependiendo del número de grupos azo que se encuentren presentes en la molécula se les llama mono-, bis-, tri-azo compuestos y policondensados, y en cada clase de estos compuestos hay representantes de las diferentes clasificaciones tintóreas (Marcano, 2018).

Colorantes antraquinónicos

La característica principal de estos colorantes es que presentan uno o más grupos cetónicos en su estructura, los cuales se encuentran asociados a un sistema conjugado y estos a su vez presentan grupos carbonilo, además de halógenos, azufre, etc. El compuesto patrón es la antraquinona que absorbe a 327 nm y presenta una ligera coloración amarilla, aunque no sirve como colorante, por lo que los sustituyentes funcionan como auxocromos y aumentan la longitud de onda de absorción, desplazándose hacia el rojo y púrpura. Se puede decir que entre más sustituyentes polares tenga el colorante en los anillos mayor es el desplazamiento de color (Marcano, 2018).

Colorantes indigoides

Se caracterizan por presentar un sistema conjugado del tipo indólico, y un color azul típico cuando se tiene un pH por debajo de 11,4 aunque a pH 13 el índigo tiene una tonalidad amarilla. Tiene múltiples aplicaciones además de ser usado en textiles y alimentos: las soluciones de Índigo son indicadores redox, usados en la detección de ozono, en prácticas médicas, etc. (Marcano, 2018).

Estos colorantes son derivados del índigo, por lo tanto, los homólogos del índigo como el selenio, azufre y oxígeno causan efectos hipocrómicos (disminución del color) significativos con colores que van desde el naranja al turquesa (Berradi et al., 2019).

Colorantes azinas

Usualmente conocidas como safraninas, este tipo de colorantes presenta un anillo heterocíclico nitrogenado conjugado como cromóforo y entre sus ejemplos se encuentran las oxazinas y las tiazinas. Generalmente sus sustituyentes ocupan las posiciones 3 y 7 y si son grupos amino actúan como auxócromos (alterando la longitud de onda y la intensidad de absorción). El azul de metileno es un ejemplo de las tiazinas y tiene varias aplicaciones en medicina, preparaciones biológicas y como indicador de óxido-reducción, aunque no es muy estable y se descompone a temperaturas superiores a los 85°C (Marcano, 2018).

Colorantes de Xanteno

Son intensamente fluorescentes y su compuesto más conocido es la fluoresceína. Estos colorantes casi no se utilizan para teñir, sin embargo, son utilizados en la técnica de marcado en accidentes marítimos o en el trazado de ríos subterráneos (Berradi et al., 2019).

Cianinas

Cuentan con una unidad estructural vinilo, $\text{CH}=\text{CH}$, y pertenecen a la categoría de metino y polimetino. Su rango de absorción va desde el UV hasta el IR. Casi no se usan en la industria textilera, pero son de gran utilidad en la creación de sensitizadores fotográficos y colorante para láser, así como para algunos usos medicinales (Marcano, 2018).

Azometinas

Estos colorantes se encuentran formados por complejos metálicos de Co, Cu y Ni de iminas orto-sustituidas con grupos OH. Se suelen usar como colorantes mordentados o premetalizados, produciendo el colorante directamente sobre el tejido. Se emplean para teñir textiles y también se puede utilizar para colorear madera, plástico y en las tintas de impresión (Marcano, 2018).

Ftalocianinas

Este grupo de colorantes se obtienen por reacción de dicianobenceno en presencia de un tipo metálico de Cu, Ni, Co, Pt. El núcleo de ftalocianina confiere a la molécula una buena solidez a la luz. El tinte más utilizado en esta familia es la ftalocianina de cobre, debido a su alta estabilidad química (Berradi et al., 2019).

En este tipo se sustituye un grupo metino ($-\text{CH}=\text{}$) por un átomo de nitrógeno, y se forma una estructura tetrabenzoporfirina la cual se estabiliza por un núcleo metálico. Este grupo presenta tonalidades verdes y azules, aunque el color depende de las modificaciones polimórficas en las que se presente por lo que es muy utilizada para la producción de pigmentos debido a su estabilidad (Marcano, 2018).

Colorantes nitrados y nitrosados

Son una clase de colorantes muy antigua y limitada, todavía se usan debido a que su precio es moderado por la simplicidad en su estructura molecular que se caracteriza por la presencia de un grupo nitro ($-\text{NO}_2$) en la posición orto con respecto a un grupo donante de electrones en grupos hidroxilo o amino (Berradi et al., 2019).

No es muy estable por lo que algunos se pueden utilizar como explosivos, colorantes y antisépticos. Casos como el verde Naftol B si presentan estabilidad y este es utilizado como colorante metalizado para papel o cuero (Marcano, 2018).

Colorantes difenilmetano y trifenilmetano

El difenilmetano es un derivado de la auramina y los trifenilmetanos son el origen de los tintes sintéticos más antiguos como el fucsia y la verde malaquita, es el grupo más pequeño

de colorantes. La sulfonación del trifenilmetano da tintes ácidos. Mientras que los OH-auxocromos, los grupos carboxilo vecinos, forman tintes metálicos (Berradi et al., 2019).

Colorantes poliméricos

También llamados cianinas, se encuentran constituidos por una cadena de polimetino y en las orillas de la cadena contiene varios compuestos heterocíclicos (Berradi et al., 2019).

1.2.1.2 Clasificación tintórea

Se clasifica por el grupo de auxocromos que es de interés para el que requiere usar el colorante. Esta clasificación es por la solubilidad del tinte, su afinidad por las diversas fibras y la naturaleza de su fijación.

Colorantes solubles en agua

Entre estos colorantes se encuentran los colorantes ácidos o aniónicos, colorantes metalíferos, colorantes reactivos y los colorantes directo (Berradi et al., 2019).

Colorantes insolubles en agua

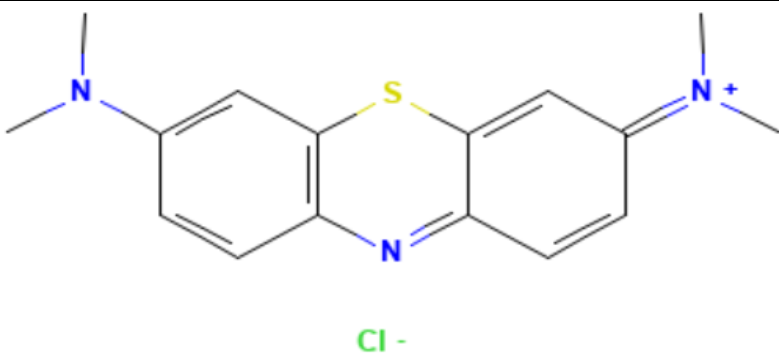
Entre estos colorantes se encuentran los tintes de tina, colorantes de azufre, colorantes dispersos o dispersivos y pigmentos (Berradi et al., 2019).

1.3 Azul de metileno

El colorante azul de metileno o cloruro de metiltionina es un heterocíclico aromático, compuesto de cristales verdes oscuros brillantes, es inodoro y no presenta alteraciones con el aire. Tiene diversas aplicaciones en los campos de la química y biología (Contreras et al., 2018) es el tinte catiónico básico más importante y utilizado en la industria textil. Es un colorante orgánico y es particularmente resistente a muchas tecnologías de tratamiento convencionales (Ndolomingo & Meijboom, 2015)

A continuación, se presenta la Tabla 2, en donde se mencionan algunas de sus características más importantes del colorante azul de metileno.

Tabla 2. Características del azul de metileno

Estructura	
Nombre IUPAC	[7-(dimetilamino) fenotiazin-3-iliden]-dimetilazanio;cloruro
Nombre común	Azul de metileno
Otros nombres	Azul básico 9, cloruro de metiltionino
Fórmula molecular	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCI
Tipo de colorante	Grupo de las tiazinas
Peso molecular	319.9 g/mol
Color	Cristales verdes oscuros, las soluciones tienen un color azul intenso
Olor	Olor muy leve
Punto de fusión	100-110°C
Solubilidad	Soluble en agua, 43600 mg/L a 25°C. Soluble en etanol, cloroformo, un poco soluble en piridina, insoluble en etil-éter
Estabilidad	Estable bajo condiciones de almacenaje recomendadas por el proveedor
Descomposición	Cuando se calienta hasta la descomposición, emite humos muy tóxicos de óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre y cloruro
UV-Vis	Absorbancia: 660nm
Usos	Varios usos en la medicina, procedimientos biológicos e indicador en reacciones óxido-reducción, así como en la industria

Fuente: PubChem, 2021

El azul de metileno entra a los cuerpos de agua a través de efluentes de la industria textil, papelería y farmacéuticas, afectando negativamente al ecosistema y la vida acuática, ya que el cambio de color en los mantos acuíferos no permite llevar correctamente la fotosíntesis; también provoca una alteración en la disolución de gases, dañando la flora y la fauna acuática. La presencia de azul de metileno en el agua potable es un peligro para la salud, ya que puede causar irritación de ojos y de piel, anemia hemolítica, náuseas, vómitos y dolor abdominal (Balcha et al., 2016).

1.4 Tratamiento de aguas residuales

El objetivo principal del tratamiento de aguas residuales es generalmente permitir que los efluentes humanos e industriales sean dispuestos sin peligro para la salud humana o sin crear ningún daño al medio ambiente natural, así como mejorar la calidad del agua (FAO, 1992). El tratamiento puede consistir en procesos químicos, biológicos o físicos o una combinación de los mismos. El agua puede ser tratada a cualquier nivel de calidad deseada; sin embargo, a medida que aumenta su pureza, también aumenta el costo del tratamiento para poder alcanzar esa pureza. La selección del tratamiento de aguas residuales se basa en factores específicos del sitio, como los recursos disponibles, el clima, la disponibilidad de terreno, factores económicos, etc. (Englande & Krenkel, 2003).

Los procesos involucrados en la operación de una planta de tratamiento de aguas residuales consisten en un tratamiento primario (cribado, mezcla, floculación, sedimentación, flotación y filtración), tratamiento secundario (aeróbico, anaeróbico, procesos anóxicos y facultativos) y tratamiento terciario o avanzado (por ejemplo, adsorción, intercambio iónico, filtración por membranas, desinfección y oxidación utilizando productos químicos). La mayoría de estos procesos, además del tratamiento biológico y la oxidación química, no involucran transformaciones químicas y, por lo tanto, generalmente convierten los contaminantes de una fase a otra, por lo que se generan residuos secundarios (Saharan, et al., 2014).

Tratamiento preliminar o pretratamiento.

Este tratamiento se realiza para el acondicionamiento o preparación de las aguas residuales, con el objetivo de evitar dañar las instalaciones o su funcionamiento. Se busca la uniformidad de las aguas residuales en términos de pH, carga contaminante y temperatura, por lo que se igualan y se mezclan las corrientes de las aguas residuales descargadas en diferentes intervalos y etapas (Shindhal, et al., 2020). En la Tabla 3 se muestran los procesos y objetivos en el pretratamiento.

Tabla 3. Procesos de pretatamiento y su objetivo

Proceso	Objetivo
Rejas o tamices	Eliminación de sólidos gruesos
Trituradores	Desmenuzamiento de sólidos
Desarenadores	Eliminación de arenas y gravilla
Desengrasadores	Eliminación de aceites y grasas
Preaeración	Control de olor y mejoramiento del comportamiento hidráulico

Fuente: Rojas, 2002

Tratamiento primario.

Su objetivo es la remoción por medios físicos o mecánicos de una parte del material sedimentable o flotante, en algunos casos también pueden utilizar procesos químicos. El tratamiento primario es capaz de remover una fracción importante de la carga orgánica, disminuyendo la DBO entre un 25% a un 40% y hasta el 65% de los sólidos suspendidos. Entre los procesos de tratamiento primario se encuentran: la sedimentación primaria, flotación, precipitación química, filtros gruesos, oxidación química, cuagulación, floculación, sedimentación y filtración (Rojas, 2002).

Tratamiento secundario.

En este tratamiento se lleva a cabo la reducción de los compuestos orgánicos presentes en el agua residual mediante exclusivamente procesos biológicos (Rojas, 2002), este procedimiento se lleva a cabo mediante la ayuda de hongos, bacterias, algas, levaduras, entre otros microorganismos. El proceso puede ser anaeróbico o aeróbico dependiendo del microorganismo que se utilice. En el proceso aeróbico, las bacterias, algas y algunos otros microorganismos utilizan los compuestos orgánicos como alimento. El tratamiento anaeróbico se utiliza principalmente para la digestión de los residuos. Estos tratamientos van a depender de la temperatura, el pH, la carga de desechos, la ausencia de oxígeno y de la presencia de material tóxico (Shindhal, et al., 2020). El tratamiento secundario no ha demostrado gran efectividad en la degradación de colorantes azo en las aguas contaminadas.

Los procesos biológicos más utilizados son los lodos activados y los filtros percoladores, aunque también se encuentran los biofiltros, las lagunas de estabilización y aereadas, el oxígeno puro y los discos rotatorios (Rojas, 2002).

Tratamiento terciario o avanzado.

El objetivo de este tratamiento es el complementar los procesos anteriores para lograr un efluente con la calidad deseada, dependiendo de cuál sea su disposición o uso final. De acuerdo con Rojas (2002), en esta etapa las sustancias o compuestos que más se eliminan son los fosfatos, nitratos, huevos y quistes de parásitos, algas, bacterias y virus, sólidos totales disueltos, sustancias tensoactivas, así como se regula la temperatura de las aguas residuales, mediante procesos físicos, químicos y biológicos.

En el caso de aguas contaminadas con colorantes, generalmente, se usa el tratamiento terciario para eliminar los compuestos orgánicos de color por adsorción y los sólidos disueltos mediante técnicas de filtración por membranas, así mismo, se pueden tratar con ozono y otro agente oxidante para disminuir los contaminantes mediante procesos de oxidación avanzada (Shindhal, et al., 2020)

1.4.1 Procesos de oxidación avanzada

Debido a que muchas veces las aguas residuales se encuentran contaminadas con compuestos recalcitrantes, entre los que se encuentran los colorantes, se han desarrollado nuevas técnicas de remoción de estos contaminantes, como lo son los Procesos de oxidación Avanzada. En la Figura 1, se muestra en qué momento se realiza el Proceso de Oxidación Avanzada durante el tratamiento de las aguas residuales, así como sus tipos.

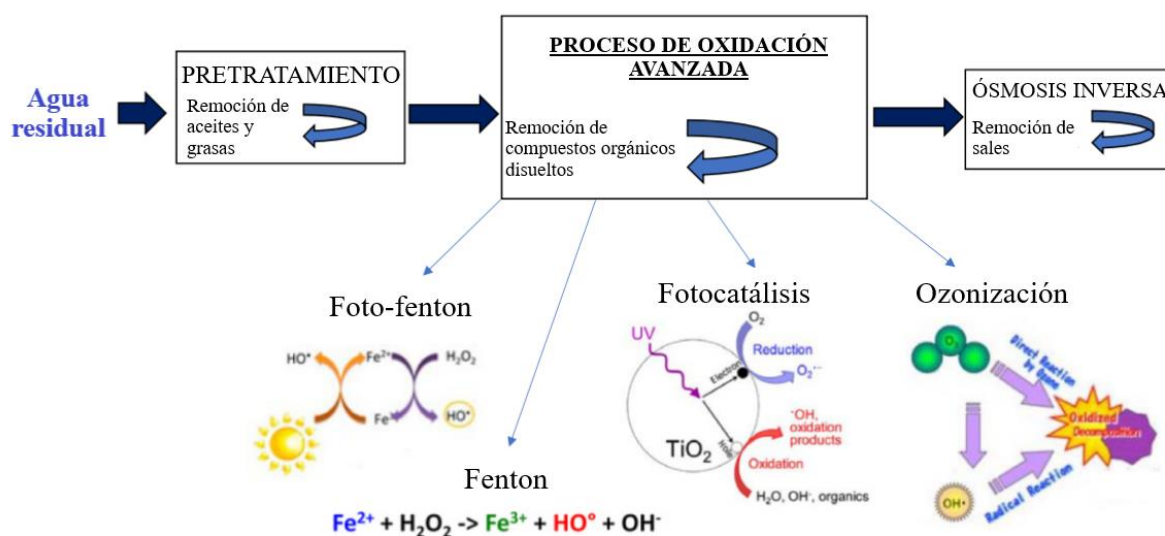


Figura 1. Proceso de oxidación Avanzada para el tratamiento de aguas

Fuente: Jiménez et al., 2019

El proceso de oxidación avanzada (AOP, por sus siglas en inglés) es una de las tecnologías más eficientes para eliminar los contaminantes orgánicos en el agua con el uso de semiconductores fotocatalizadores (Suresh & Sivasamy, 2020), convirtiéndose durante la última década en un método para degradar colorantes en medios acuosos, ya que el rompimiento de los enlaces de las moléculas es suficiente para eliminar el color no deseado (Ndolomingo & Meijboom, 2015). Los fundamentos de los procesos de oxidación avanzados se basan en la generación *in situ* de especies transitorias altamente reactivas (es decir, H₂O₂, OH, O₂ y O₃) para la mineralización de compuestos orgánicos, patógenos del agua y subproductos de desinfección (Chong et al., 2010).

El objetivo del proceso de oxidación avanzada para la degradación del colorante orgánico es convertir los contaminantes orgánicos en dióxido de carbono y agua (CO₂ y H₂O)

mediante la mineralización completa del carbono orgánico a CO₂. Los procesos de oxidación avanzada se basan en la generación de especies muy reactivas que promueven una oxidación rápida y no selectiva de una amplia gama de contaminantes. El concepto básico de estos sistemas es la descomposición de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) con la formación de radicales libres intermedios, especialmente el radical hidroxilo. Este radical es capaz de reaccionar con una variedad de compuestos orgánicos que conducen a una degradación parcial o completa (Ndolomingo & Meijboom, 2015). En la Tabla 4 se muestran las principales tecnologías de los procesos de oxidación avanzada.

Tabla 4. Descripción de algunos de los Procesos de Oxidación Avanzada

Proceso	Características	Ventajas y desventajas	Referencia
Cavitación	Es un proceso de formación, crecimiento y posterior colapso de microburbujas o cavidades en una superficie extremadamente pequeña en un intervalo de microsegundos y en múltiples ubicaciones en el reactor, liberando grandes magnitudes de energía produciendo radicales libres altamente reactivos	Se pueden lograr cambios químicos y físicos deseados. Se ha demostrado que puede degradar compuestos orgánicos recalcitrantes. El resultado depende de varios parámetros operacionales los cuales deben de ser optimizados y al utilizar un reactor cavitacional aumentan los costos.	Saharan, et al., 2014

Tabla 4. Continuación...

Proceso	Características	Ventajas y desventajas	Referencia
Reactivo Fenton	Involucra la aplicación de sales de hierro y H_2O_2 para producir radicales hidroxilos. Generalmente ocurre en un medio ácido.	Ha demostrado ser un proceso eficiente para la degradación de contaminantes orgánicos, incluyendo pesticidas, herbicidas y colorantes orgánicos. Presenta ineffectividad en la reducción de ciertos contaminantes persistentes.	Saharan, et al., 2014
Fotocatálisis	Degradación del contaminante por medio de rayos UV en presencia de H_2O_2 y O_3 que resulta en la completa mineralización. Se han probado diversos catalizadores	Degradación alta del contaminante hasta su completa mineralización. Dependiendo del reactor que se utilice su costo puede incrementarse.	Saharan, et al., 2014

1.4.2 Fotocatálisis heterogénea

La historia de la fotocatálisis heterogénea se remonta a 1972, cuando Fujishima y Honda descubrieron la división fotoquímica del agua en hidrógeno y oxígeno en presencia de TiO_2 . El uso de la fotocatálisis heterogénea se ha expandido rápidamente en las últimas cuatro décadas, habiendo experimentado diversas mejoras, especialmente en relación con la energía y el medio ambiente. Las aplicaciones más importantes de la fotocatálisis han sido la purificación de aire y agua que contienen bajas concentraciones de contaminantes y la producción de hidrógeno a partir del agua utilizando energía solar (Omo & Fitzpatrick, 2013).

La fotocatálisis heterogénea es una disciplina que incluye una gran variedad de reacciones: oxidaciones suaves o totales, deshidrogenación, transferencia de hidrógeno, intercambio isotópico de oxígeno (con ^{18}O) e hidrógeno (con deuterio), depósito de metales,

descontaminación de agua, remoción de contaminantes gaseosos, acción bactericida, etc. (Herrmann, 2005) y se puede describir como la aceleración de la fotorreacción en presencia de un catalizador (Omo & Fitzpatrick, 2013). Esta ha aparecido como una tecnología que conduce a la mineralización total de la mayoría de los contaminantes orgánicos. Las posibles extensiones de la técnica dependen de la fuente de la intensidad de irradiación y del estado físico del contaminante (Lachheb et al., 2002).

En un medio acuoso, se puede llevar a cabo la degradación de contaminantes inorgánicos y orgánicos mediante la fotocatálisis heterogénea. Los contaminantes inorgánicos no se pueden degradar, sin embargo, si se puede disminuir o eliminar su toxicidad. La principal aplicación de la fotocatálisis heterogénea es la degradación de contaminantes orgánicos, por lo que compuestos tóxicos biorresistentes pueden ser mineralizados totalmente y convertidos a CO₂, agua, nitrógeno, sulfatos o nitratos (Nevárez et al., 2017).

La decoloración fotocatalítica de un colorante se cree que tiene lugar de la siguiente manera: Cuando se expone un catalizador a la radiación UV, los electrones se excitan y emigran desde la banda de valencia a la banda de conducción, dando como resultado la producción de un par electrón-hueco (Rauf & Ashraf, 2009), como se muestra en la ecuación 1:



En donde e^{-}_{bc} y h^{+}_{bv} son los electrones en la banda de conducción y el hueco en la banda de valencia, respectivamente. Ambas entidades pueden migrar a la superficie del catalizador, donde pueden entrar en una reacción redox con otras especies presentes en la superficie. En la mayoría de los casos h^{+}_{bv} puede reaccionar fácilmente con el H₂O unido a la superficie para producir radicales •OH, mientras que e^{-}_{bc} puede reaccionar con el O₂ y producir superóxido (Ec.2 y Ec. 3), anión radical del oxígeno (Rauf & Ashraf, 2009):



Esta reacción evita la combinación del electrón y el hueco que se producen en el primer paso. El $\bullet\text{OH}$ y el $\text{O}_2^{\bullet-}$ producidos pueden reaccionar con el colorante para formar otras especies y, es por esto por lo que se produce la descoloración o degradación del colorante (Rauf & Ashraf, 2009), como se observa en las siguientes ecuaciones:



La eficacia de las reacciones anteriores depende de cuatro procesos importantes:

- La adsorción de irradiación por el semiconductor,
- La separación del par electrón-hueco,
- La migración de los pares producidos hacia la superficie del catalizador
- La velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco que se hayan formado (Durán, Avella, & Zanella, 2015).

Existen parámetros operacionales que tienen un gran efecto en el proceso de fotocátalisis heterogénea (Rauf & Ashraf, 2009), como:

- Efecto del pH
 - La variación del pH en la solución cambia la carga superficial de las partículas del catalizador y el potencial de tener reacciones catalíticas. Como resultado, la adsorción del colorante es diferente, causando un cambio en la velocidad de reacción.
- Efecto de la cantidad del semiconductor
 - La degradación del colorante es mayor al aumentar la concentración del catalizador, lo cual es característico de la fotocátalisis heterogénea, esto

se debe a que, al aumentar la concentración del catalizador, se crean más sitios activos en la superficie del catalizador, lo que provoca un aumento en el número de radicales $\bullet\text{OH}$ que participan en la degradación del colorante en el medio acuoso. Si se excede la cantidad del catalizador, la solución se vuelve turbia y por lo tanto bloquea la radiación UV para que continúe la reacción y, por consiguiente, el porcentaje de degradación disminuye.

- Efecto de la concentración inicial del colorante
 - Generalmente el porcentaje de degradación del colorante disminuye al incrementar la concentración de este y manteniendo una cantidad fija del catalizador. A medida que aumenta la concentración del colorante, se adsorben más sustancias orgánicas en la superficie del catalizador, por lo que hay menos fotones disponibles para alcanzar la superficie del catalizador, y por lo mismo se forman menos radicales $\bullet\text{OH}$, provocando una inhibición en el porcentaje de degradación.
- Efecto de la presencia de aditivos
 - Estos aditivos están generalmente presentes como iones que se añaden al inicio en el colorante como compuestos para mejorar el proceso industrial, sin embargo, al liberar las aguas residuales, los iones se vuelven una parte integral del efluente. Cada ion agregado provoca una cierta disminución en el porcentaje de degradación del colorante.
- Efecto de la temperatura
 - En general, el aumento de la temperatura aumenta la recombinación de portadores de carga y también el proceso de desorción de especies reactivas adsorbidas, resultando en una disminución de la actividad fotocatalítica.

1.4.3 Fotocatalizadores

Los fotocatalizadores se pueden clasificar en homogéneos y los heterogéneos. Los fotocatalizadores homogéneos se encuentran en la misma fase que los reactivos, por otro lado, los fotocatalizadores heterogéneos son sólidos insolubles y se pueden separar y reutilizar al final del proceso fotocatalítico en un medio acuoso, contrario a los primeros. Algunos ejemplos de los homogéneos son los complejos organometálicos y las sales metálicas; y de los

heterogéneos es la alúmina o el TiO_2 , así como las nanopartículas metálicas y los semiconductores que presentan alta estabilidad y actividad fotocatalítica (Durán, Avella, & Zanella, 2015).

Los materiales fotocatalíticos, idealmente deben poseer las siguientes propiedades: fotoactividad, inercia biológica y química, estabilidad frente a la fotocorrosión, idoneidad para el aprovechamiento de la energía de la luz UV visible o cercana, bajo costo y ausencia de toxicidad; con la optimización del proceso, se han mejorado materiales existentes o se han desarrollado nuevos materiales que se puedan utilizar bajo energía solar y, por lo tanto, acortar el tiempo necesario para la degradación. Estas mejoras incluyen el aumento del área superficial, el incremento de los sitios activos, la absorción de fotones y reducción de la energía de la banda prohibida del semiconductor (Omo & Fitzpatrick, 2013).

La actividad fotocatalítica de un material sólido es incitada por la irradiación de fotones con energía igual o superior a la energía de la banda prohibida, también llamada “*band gap*”, del material en su superficie, provocando que los electrones de la banda de valencia se exciten y migren hacia la banda de conducción y dejen huecos en la banda de valencia. De esta forma se generan pares electrón-hueco, que pueden aprovecharse para llevar a cabo las reacciones redox (Nevárez et al., 2017), como se muestra en la Figura 2.

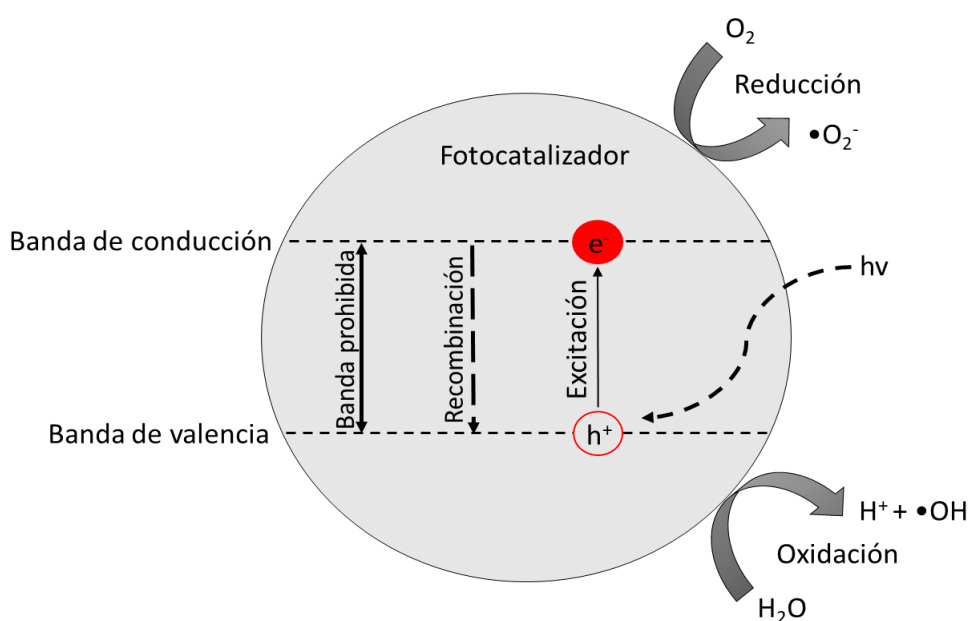


Figura 2. Generación de par electrón-hueco en el fotocatalizador

Fuente: elaboración propia.

El desempeño de un catalizador depende de su actividad catalítica, donde el número de sitios activos es muy importante durante la reacción. La frecuencia de recambio (“turnover frequency”) indica el número de veces que un sitio activo es capaz de generar un producto en una unidad de tiempo. En cambio, un fotocatalizador carece de sitios activos (Figura 3), en este caso la velocidad de reacción fotocatalítica va a depender de otros factores como la intensidad de la luz incidente y de la velocidad de recombinación entre el par electrón-hueco (Nevárez et al., 2017).

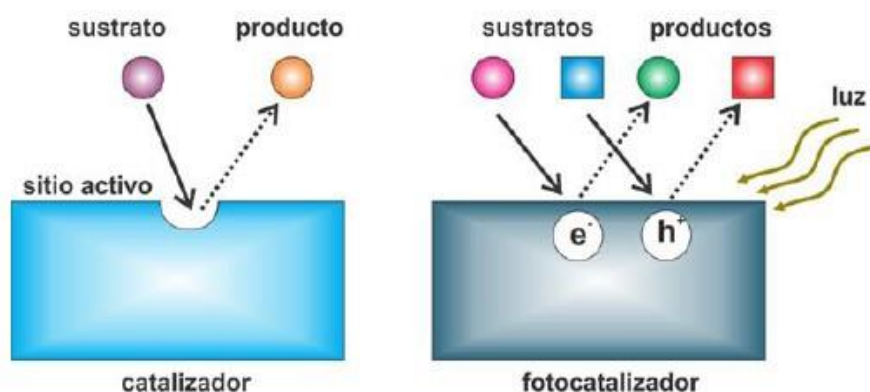


Figura 3. Diferencia entre un catalizador y un fotocatalizador con base en la presencia de sitios activos

Fuente: Nevárez et al., 2017.

En los últimos años, el interés por la fotocatálisis se ha centrado en el uso de materiales semiconductores como fotocatalizadores para la eliminación de contaminantes ambientales orgánicos e inorgánicos o para sistemas de fase gaseosa en saneamiento ambiental, tratamiento de agua potable y aplicaciones industriales y sanitarias (Omo & Fitzpatrick, 2013)

Los fotocatalizadores semiconductores utilizan fotones como la principal fuente de energía para iniciar la generación de radicales libres altamente reactivos para la oxidación de contaminantes tóxicos (Suresh & Sivasamy, 2020). Es posible encontrar el fotocatalizador en forma de suspensión para aumentar el área de inmovilizado o de acción sobre algún soporte, y así evitar una posterior etapa de separación y posteriormente permitir su reutilización (Hincapié-Mejía et al., 2011).

Los materiales semiconductores presentan una baja velocidad de recombinación del electrón par-hueco debido a su estrecha banda prohibida. Los óxidos metálicos con una energía

de banda prohibida de 3.32 eV como el TiO_2 , ZnO y ZrO_2 , CeO_2 , etc., ofrecen un excelente potencial en tecnologías industriales y juegan un papel significativo en la degradación de contaminantes ambientales (Suresh & Sivasamy, 2020).

La energía de banda prohibida (esto es, la diferencia de energía entre la banda de valencia y la de conducción) y otras propiedades fisicoquímicas del semiconductor pueden cambiar si se reduce el tamaño de partícula o si se cambia la forma de las partículas nanométricas. Los semiconductores pueden clasificarse en dos grupos, lo que se activan sólo con luz UV (como TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 y ZnO) y los que se activan en el espectro de luz UV–visible (como Fe_2O_3 , CdS y CeO_2) por su bajo valor de energía de la banda prohibida; esto es debido a que se requiere de una cantidad específica de energía para poder realizar la transferencia del electrón entre las bandas (Durán, Avella, & Zanella, 2015). En la Tabla 5 se presentan algunos materiales junto con su valor de banda prohibida.

Tabla 5. Materiales fotocatalíticos, su banda prohibida, ventajas y desventajas

Material	Banda prohibida E_g (eV)	Ventajas	Desventajas
ZnO	3.17	Buena absorción de rayos UV, banda prohibida directa, Movilidad rápida del portador, bajo costo, no tóxico.	Baja absorción de luz visible, rango del pH estrecho para estabilidad.
TiO_2	2.9-3.2	Buena absorción de luz ultravioleta, larga vida útil de la carga, alta estabilidad, bajo costo, no tóxico.	No absorbe luz visible, se puede reducir la banda prohibida.
Si	1.1	Coefficientes de absorción altos, muy alta movilidad al portador, bajo costo.	Banda prohibida indirecta.

Tabla 5. Continuación...

Material	Banda prohibida E_g (eV)	Ventajas	Desventajas
CdS	2.4	Movilidad de huecos rápida, vida útil del hueco larga, fuerte absorción de luz visible, bajo costo.	Fotocorrosión, se necesita controlar el pH, se requiere de un agente de soporte
Fe ₂ O ₃	2.2	Buena absorción de la luz visible, penetración de la luz de 118nm, bajo costo, no tóxico, estable.	Baja movilidad del portador, vida útil corta, longitud de difusión corta.

Fuente: Yang & Wang, 2018.

Una de las principales limitaciones de la fotocatalisis heterogénea es la baja eficiencia con luz visible, por lo que para optimizar este proceso fotocatalítico se han desarrollado diversas estrategias como la modificación del catalizador semiconductor, ya sea para extender su respuesta a radiaciones de mayor longitud de onda o bien para incrementar la eficiencia en la separación electrón-hueco y minimizar su recombinación. El uso de fotocatalizadores soportados permite separar las reacciones catódicas y anódicas, reduciendo drásticamente la recombinación electrón-hueco (Gelover & Montes, 2013).

1.4.4 Catalizador ZnO/SiO₂

El óxido de zinc (ZnO) es un material luminiscente y un semiconductor compuesto con una banda prohibida directa amplia de aproximadamente 3.2 eV a temperatura ambiente, además de que las partículas de ZnO pueden ser transparentes en todo el rango del espectro visible, por lo que no interfiere con la detección de otro analito (Atif Mossad et al., 2013). Diversos estudios han revelado que el catalizador ZnO es altamente reactivo fotoquímicamente, es más económico y no toxico, comparado con el TiO₂ (Yadav, Koshore, Naz, & Saroj, 2020)

Los nanocompuestos basados en ZnO han atraído considerable atención porque las nanopartículas poseen una enorme relación superficie-volumen, lo que lo convierte en un material valioso para diseñar proyectos optoelectrónicos o de fotocatálisis. A pesar de las ventajas que ofrece, las partículas de ZnO tienen muchos defectos que incluyen un tamaño de partícula pequeño, inestabilidad y es muy susceptible a los agregados, por lo que diferentes materiales con alta superficie y estructuras porosas como, sílice, vidrio, polímeros y zeolitas se utilizan habitualmente como soportes o estabilizadores en diversas preparaciones métodos. (Atif Mossad et al., 2013)

El ZnO lleva a la formación de radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$), uno de los oxidantes más poderosos durante un proceso fotocatalítico. La aplicación de nanopartículas de ZnO puro tiene dos desventajas principales, incluida la fotoinestabilidad en solución acuosa y la alta velocidad de recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados, que disminuyen significativamente la actividad fotocatalítica del fotocatalizador puro. La incorporación de varios semiconductores es un método prometedor para mejorar la respuesta fotocatalítica a la irradiación de luz ultravioleta y disminuir la recombinación electrón-hueco (Soltani et al., 2015).

De acuerdo con Soltani et al. (2015), la sílice (SiO_2) es un material ampliamente utilizado debido a la relativa facilidad de preparación, buena estabilidad ambiental y compatibilidad con otros materiales. Se ha encontrado que la incorporación de SiO_2 partículas de ZnO posee una estabilidad mejorada y relativamente mejor actividad fotocatalítica para la degradación de Rodamina B y 4-clorofenol en soluciones acuosas.

1.4.5 Método de síntesis

Existen numerosas técnicas disponibles para sintetizar materiales en forma de coloides, polvos, grupos, tubos, varillas, cables y películas delgadas. Algunas de estas técnicas convencionales existentes son optimizadas para lograr obtener novedosos nanomateriales y otras nuevas se encuentran en proceso de desarrollo. Por consiguiente, existen varias técnicas de sintetización de materiales, ya sean químicas, físicas, biológicas o híbridas (Kulkarni, 2015), como que puede observar en la Figura 4.

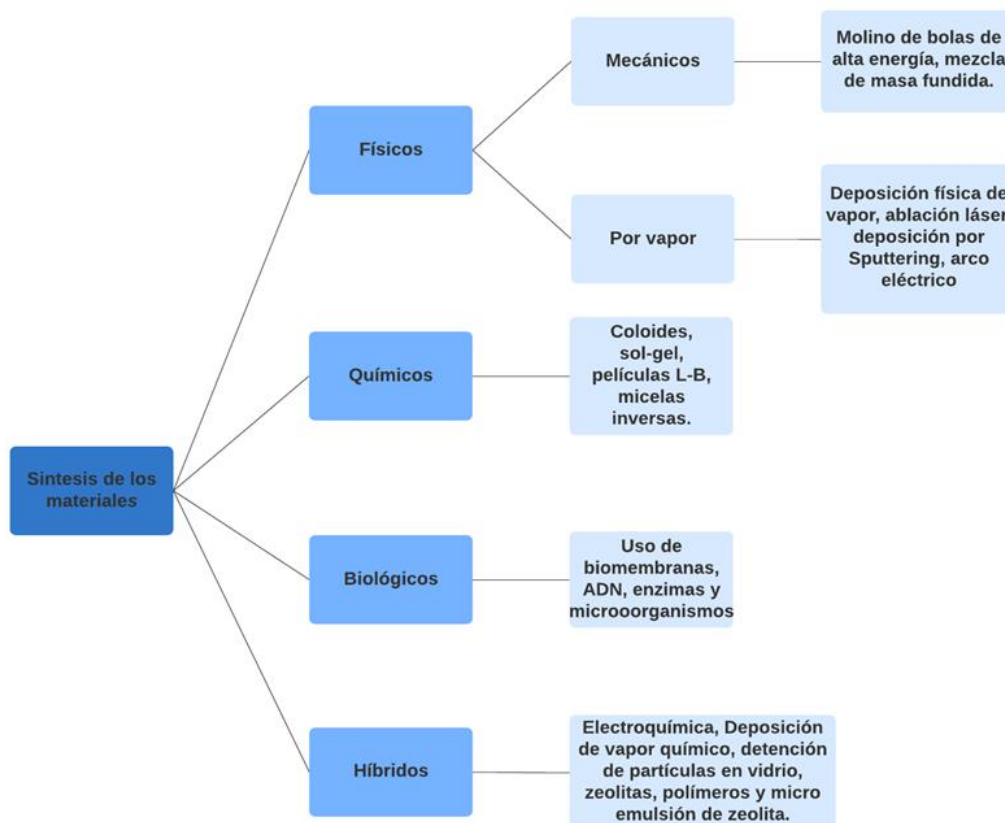


Figura 4. Tipos de síntesis de materiales y algunos ejemplos

Fuente: Kulkarni, 2015

La síntesis es el proceso por medio del cual se preparan materiales a partir de materiales naturales y otras sustancias químicas (Askeland, Fulay, & Wright, 2013). Al hablar de métodos de síntesis nos referimos al conjunto de operaciones y procedimientos detallados en un protocolo que se deben llevar a cabo en el laboratorio para obtener nanopartículas de elevada cristalinidad y pureza (Borja & Rojas-Oviedo, 2020).

A continuación, se presenta la Tabla 6, en donde se muestran los métodos de síntesis más comunes, así como sus características principales y los parámetros o variables que deben ser controlados dentro del proceso.

Tabla 6. *Métodos de síntesis más comunes.*

Método	Características	Parámetros de control
Molino de bolas de alta energía	Es una forma simple para hacer nanopartícula de ciertos metales y aleaciones en forma de polvo. Hay varios tipos de molinos como: planetarios, vibratorios, varilla, de vaso, etc. Las bolas de acero o de carburo de tungsteno se colocan en los contenedores junto con el polvo o escamas del material de interés y se cierra herméticamente. Las bolas de molienda aumentan su energía de impacto durante la colisión debido a que cuando los contenedores giran alrededor del eje central y alrededor de su propio eje, el material se fuerza a las paredes y se presiona contra estas. El proceso puede agregar algunas impurezas de las bolas, aunque el tamaño del polvo fino obtenido puede ser bastante uniforme (Kulkarni, 2015)	-Se recomiendan temperaturas bajas. -Se utilizan bolas de molienda más grandes para producir un tamaño de grano pequeño. -Utilizar gases de alta pureza. -Control de la velocidad de rotación del eje central y del contenedor, así como de la duración de la molienda
Mezcla de masa fundida	Se pueden encapsular nanopartículas en vidrio. Dependiendo de la temperatura, la velocidad de enfriamiento y la tendencia nuclear, la masa fundida se puede enfriar como un vidrio o un sólido cristalino. Los núcleos se forman espontáneamente con nucleación homogénea (en la masa fundida) o no homogénea (en la superficie de otros materiales) que pueden crecer para formar ordenadas sólido-cristalino (Kulkarni, 2015).	-Control de la temperatura -Control de velocidad de enfriamiento.

Tabla 6. Continuación...

Método	Características	Parámetros de control
Deposición física de vapor	Trabaja a presión atmosférica y se lleva a cabo en un horno convencional horizontal tubular equipado con un sistema de burbujeo, luego del calentamiento previo del horno, se coloca un barco de cuarzo que contenga el material de interés. Después de un periodo de tiempo, se da la formación de los óxidos con elevada pureza y cristalinidad (Borja & Rojas-Oviedo, 2020).	-Temperaturas de 600 a 800°C. -Previo calentamiento del horno tubular a una temperatura de reacción. -Control de la presión
Ablación Laser	La vaporización del material se efectúa utilizando pulsos de rayo láser de alta potencia. El láser evapora los átomos de una fuente sólida y estos átomos chocan con los átomos del gas inerte y se enfrían formando racimos o grupos. Son condensados en un sustrato frío. La evaporación simultánea de otro material y la mezcla de los dos materiales evaporados en gas inerte conduce a la formación de aleaciones o compuestos. Este método puede producir fases nuevas de los materiales que normalmente no se forman (Kulkarni, 2015).	-Control de la presión del gas para determinar el tamaño y distribución de las partículas.

Tabla 6. Continuación...

Método	Características	Parámetros de control
<i>Sputtering</i>	Este método es conocido como deposición por pulverización y es una técnica de deposición de una película fina, ampliamente utilizada para obtener películas delgadas sin cambiar la composición del material original. El material de destino puede ser una aleación, cerámica o compuesto; también, es eficaz para producir películas compactas no porosas. Se puede utilizar descarga o plasma de algunos átomos de gas inerte o gas reactivo. La presión baja asegura que se obtenga una gran pureza (Kulkarni, 2015).	-Se lleva a cabo en un sistema de alto vacío o ultra vacío equipado con electrodos. -Control de la presión (baja). -Costos altos.
Deposición Química de Vapor	El DQV es un método por el cual se obtiene nanomateriales a base de carbono con una elevada pureza y cristalinidad, entre los más comunes se encuentran los carbono-nanoalótropos (CNA), nano-diamantes, grafenos, etc. Este proceso se realiza mediante un horno tubular estático, el cual es calentado en periodos de tiempo donde primero se deja pasar un gas inerte por un lapso de 1 a 3 horas, transcurrido este tiempo, se activan las válvulas de control para dejar circular el agente precursor. El periodo de deposición depende de la técnica y de los precursores. Después del enfriado se lava de manera repetida con ácidos que eliminan las trazas de material orgánico (Borja & Rojas-Oviedo, 2020).	-Control de temperaturas de 500-1000°C para garantizar correcta cristalización y elevada pureza. -Plantillas de cristales bien definidos. -Precursor estable, así como compatible.

Tabla 6. Continuación...

Método	Características	Parámetros de control
Coloides	Los coloides pueden ser partículas, placas o fibras, en la que dos o más fases de materiales iguales o diferentes coexisten y sus dimensiones son menores a un micrómetro, también pueden formar redes. Los coloides son partículas submicrométricas separadas por fases en forma de partículas esféricas o partículas de diferentes formas y tamaños. Las reacciones químicas por las que se obtienen partículas coloidales se llevan a cabo en un reactor de vidrio, en el cual se introducen algunos precursores, gases y también se mide la temperatura y el pH durante la reacción (Kulkarni, 2015).	-Control de temperatura. -Control de pH. -Generalmente se lleva a cabo en una atmósfera inerte como argón o nitrógeno para evitar una oxidación incontrolada de los productos
Método sol-gel	Este método incluye dos tipos de componentes o materiales, un “sol” y un “gel”. Son una subclase de los coloides por que los “soles” son partículas sólidas en un líquido. Los geles son una red continua de partículas con poros llenos con líquido. Un proceso de sol-gel implica la formación de “soles” en un líquido y luego esas partículas de “sol” se conectan para formar una red. Al evaporar el líquido es posible obtener polvos, películas delgadas o incluso sólidos monolíticos. El método sol-gel es particularmente útil para sintetizar cerámicas u óxidos metálicos, aunque también es posible sintetizar sulfuros, boruros y nitruros (Kulkarni, 2015).	-Procedencia inicial de los reactivos, así como el tipo de solvente. -Agitación de la mezcla inicial. -Control de la temperatura para el tratamiento hidrotermal.

Tabla 6. Continuación...

Método	Características	Parámetros de control
Síntesis usando microorganismos	Los microorganismos son capaces de interactuar con los metales que entran en contacto con ellos a través de sus células y forman nanopartículas. Las interacciones célula-metal son en general difíciles de entender debido a la complejidad de las propias células, aunque es sabido que ciertos microorganismos son capaces de separar iones de metal. Algunos microorganismos producen sulfuro de hidrógeno (Kulkarni, 2015)	-Control de las condiciones necesarias para el correcto desarrollo del microorganismo, ya sea temperatura, medio mineral, etc.
Electroquímica o electrodeposición	Es utilizada para el crecimiento de materiales conductores eléctricos (metales, semiconductores y polímeros conductores). Se basa en la síntesis de nanopartículas con elevada área superficial, elevada cristalinidad y pureza, así como alta capacidad específica. Utiliza como plantilla y precursor del material deseado una membrana como el policarbonato o la alúmina anódica. Se producen reacciones electroquímicas en la interfaz electrodo-electrolito, y las cargas se transportan a través de los depósitos (Borja & Rojas-Oviedo, 2020).	-Colocación de los electrodos, así como su voltaje.

Los métodos de síntesis son muy variados y van a depender de las características y propiedades que se deseen en el producto, además de las aplicaciones para las cuales está destinado. Unos de los métodos de síntesis más utilizados son los métodos de síntesis químicos, debido a que han mostrado numerosas ventajas, como:

- Técnicas sencillas.

- Menos instrumentación y más barata en comparación con muchos métodos físicos.
- Síntesis a baja temperatura ($<350^{\circ}\text{C}$).
- Se pueden obtener grandes cantidades de los materiales.
- Se pueden evitar átomos (iones) extraños durante la síntesis.
- Es posible una variedad de tamaños y formas en el producto.
- Los materiales se obtienen en forma líquida, pero se pueden convertir fácilmente en polvo seco o películas delgadas.
- Es posible el autoensamblaje o el modelado (Kulkarni, 2015).

1.4.6 Método sol-gel

Los sol-gel han sido conocidos desde que M. Ebelman los sintetizó en 1855 (Kulkarni, 2015). Sin embargo, a mediados de la década de los 60s, el método se comenzó a utilizar en la preparación de combustible nuclear cerámica (Dilsiz & Akovah, 2002) debido a que la formación del sol-gel suele ser un proceso a baja temperatura, lo que significa menos consumo de energía y por lo tanto menos contaminación (Kulkarni, 2015); fue entonces que la industria de la cerámica empezó a interesarse en los geles como precursores de los óxidos para la preparación de vidrios y cerámicos a temperaturas considerablemente bajas (Ramíre et al., 2010) y con el tiempo este proceso se ha perfeccionado para poder obtener diversos materiales con partículas de tamaño nanométrico, los cuales muestran un gran potencial tecnológico.

Algunos de los beneficios del sol-gel es que se pueden obtener materiales únicos como aerogeles, zeolitas y sólidos porosos ordenados mediante la hibridación orgánico-inorgánico. También es posible sintetizar nanopartículas, nanobarras o nanotubos utilizando el método sol-gel (Kulkarni, 2015).

Como se menciona en la Tabla 6, los “soles” son una subclase de los coloides, ya que son partículas sólidas en un líquido y los “geles” son nada más que una red continua de partículas con poros llenas de líquido o polímeros que contienen líquido, como se muestra en la Figura 5. El proceso del sol-gel involucra la formación de “soles” en un líquido y luego conectar estas partículas para formar una cadena o red.

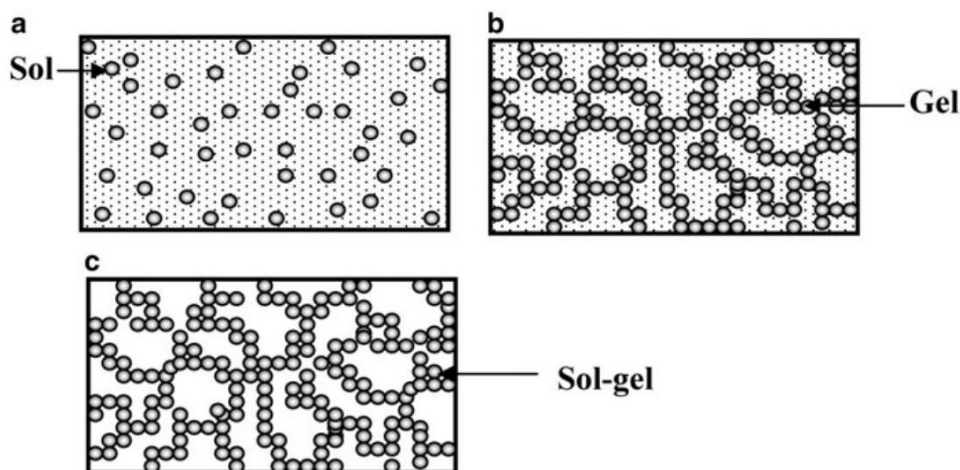


Figura 5. Sol (a), gel (b) y sólido monolítico de sol-gel.

Fuente: Kulkarni, 2015

El requisito primordial del método sol-gel es que el componente óxido debe ser capaz de formar un sol coloidal concentrado que se pueda gelificar satisfactoriamente. El proceso sol-gel consiste en formar un sol coloidal concentrado de los óxidos o hidróxidos metálicos y convertir este sol en un gel semirrígido. Se obtiene a través de dos reacciones químicas simultáneas que son la hidrólisis y condensación (Dilsiz & Akovah, 2002), después de la condensación se sigue con una policondensación para formar las partículas, seguido de gelación y un proceso de secado (Kulkarni, 2015).

La primera etapa del proceso es la hidrólisis del alcóxido, y puede ser catalizada por medio de un ácido o una base; en esta etapa se obtienen soles, es decir una suspensión de aspecto similar a una disolución, que contiene partículas de tamaño inferior a 100 nm y se forman grupos silanoles ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$): al tiempo en que se libera el alcohol correspondiente ($\text{R}-\text{OH}$). Los grupos silanoles comienzan a polimerizar por medio de la condensación, así se van formando estructuras tridimensionales unidas por enlaces siloxano ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) al irse eliminando el agua y el alcohol. Al final de la segunda etapa de condensación se forma un gel sólido, más o menos compacto y denso, lo cual dependerá de las condiciones de secado (Ramírez et al., 2010).

El tiempo entre la formación del gel durante el secado se conoce como envejecimiento, siendo este un parámetro importante. Un gel no es estático durante el envejecimiento ya que continúan ocurriendo simultáneamente las reacciones de hidrólisis y condensación. Además, ocurre una remoción del solvente a causa del encogimiento del gel y también puede ocurrir una

disolución y re-precipitación de partículas. Estos fenómenos también afectan a las propiedades químicas y estructurales del gel. Un parámetro que sin duda afecta la estructura de los productos es el proceso y condiciones de secado. El secado por evaporación convencional de un gel induce presión capilar asociada entre la interfase líquido-vapor con un poro. Durante la remoción del solvente se puede obtener como producto seco un xerogel o aerogel. Los aerogeles son obtenidos por secado a condiciones supercríticas para evacuar el fluido (solvente), son procesados por incremento de temperatura y presión arriba del punto crítico. Mientras que los xerogeles son obtenidos por la evaporación del solvente y agua hacia la atmósfera, mientras el líquido es evaporado (Figura 6), la estructura del gel es colapsada (Ramírez et al., 2010).

En la Figura 6 se muestra el esquema del proceso del método sol-gel, el cual comienza con una solución que consta de compuestos metálicos, como alcóxidos metálicos y acetilacetatos como fuente de óxidos, agua como agente de hidrólisis, alcohol como disolvente y ácido o base como catalizador. Los compuestos metálicos se someten a hidrólisis y policondensación a temperatura ambiente, dando como resultado el “sol” en el que los polímeros o las partículas finas son dispersos. La siguiente reacción (gelación), conecta las partículas solidificando el “sol” en un gel húmedo, que todavía contiene agua y disolventes. Usualmente, se forman varias estructuras durante la transformación de sol a gel. La vaporización del agua produce un gel seco (uno de los productos finales). El calentamiento de geles a varios ciertos tipos de temperatura produce materiales de óxido densos como productos finales (Sakka, 2013).

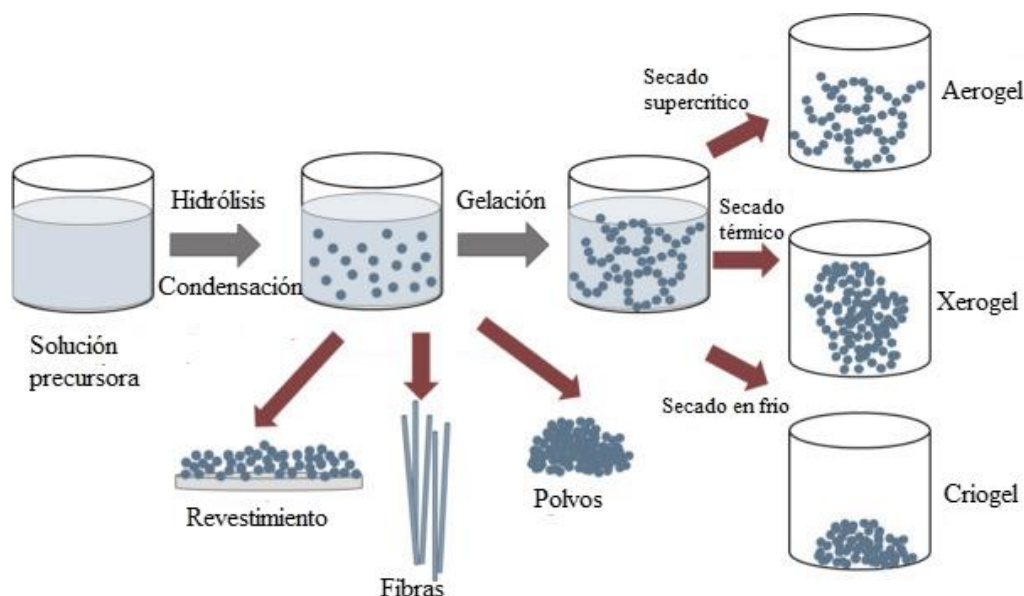


Figura 6. Esquema del método de síntesis sol-gel

Fuente: Palmero, 2021.

Ya que el proceso del sol-gel comienza desde la solución, el procesamiento del sol-gel es muy versátil y se pueden preparar materiales de diversas formas y microestructuras. En la Tabla 7 se muestra las formas de los materiales elaborados mediante el método-sol-gel.

Tabla 7. Formas de los materiales producidos por el método Sol-gel

Forma	Observaciones
Cuerpos agrupados	Varilla (cilindro), placa, hoja
Fibras	Fibras continuas
Películas de revestimiento	Películas delgadas, películas gruesas
Hojas sin soporte	Hojas
Membranas	Microfiltros
Partículas	Partículas esféricas

Fuente: Sakka, 2013.

Los cuerpos agrupados se pueden fabricar poniendo el “sol” en un molde. Las fibras pueden extraerse del “sol” viscoso, si cuenta con la composición apropiada. Las películas de revestimiento pueden ser fabricadas mediante revestimiento por inmersión o revestimiento por rotación del “sol”. Las hojas sin soporte se pueden hacer sintetizando la película en la interfaz entre la solución de alcóxido y agua. Las membranas son preparadas vertiendo el “sol” sobre el óxido poroso. Las partículas con una distribución de tamaño marcada se pueden precipitar y, por lo tanto, el gel crecerá (Sakka, 2013).

Así como se pueden producir diversas formas con el método sol-gel, también se producen varias estructuras las cuales se mencionan en la Tabla 8, por lo que se el método sol-gel presenta ventajas y características que son bien aplicadas para la producción de diferentes materiales.

Tabla 8. Tipos de microestructuras de materiales producidos por el método sol-gel

Microestructura	Ejemplos de materiales
Porosos	Aerogeles de sílice Columnas de sílice para líquido cromatográficos
Densos	
Vidrios	Vidrios de sílice preformados para fibras ópticas
Materiales Policristalinos	Película de revestimiento ferroeléctrico Revestimiento Oxido Titanio
Híbridos Inorgánicos-Orgánicos	Vidrio de sílice con metal disperso y coloides semiconductores
Híbridos Inorgánicos-Orgánicos	
Especies orgánicas e inorgánicas distribuidas unidas entre sí	Polimetilmetacrilato-sílice-titania
Matriz inorgánica o híbrida con pigmentos y moléculas orgánicas dispersas	Película de sílice con pigmentos orgánicos dispersos, Película de sílice con moléculas de rodamina B dispersas

Fuente: Sakka, 2013.

La síntesis de óxidos mixtos mediante el método sol-gel es reconocida por proporcionar importantes características estructurales, químicas y de textura a los catalizadores metales nobles, debido a un mejor control de las interacciones óxido-óxido a escala molecular, además el método sol-gel permite obtener materiales altamente homogéneos y mejora la actividad catalítica (Smolentseva et al., 2012), además de que el proceso se puede llevar a cabo a bajas temperaturas y de acuerdo con estudios realizados se encontró que las propiedades de los productos finales dependen fuertemente de las condiciones de la reacción inicial como son la temperatura, el tipo de catalizador, así como, de las velocidades relativas de la hidrólisis y de la condensación (Thammachart et al, 2001).

1.5 Biorremediación en agua

El proceso de biorremediación es la restauración biológica y rehabilitación de sitios contaminados, brindando la posibilidad de inmovilizar, eliminar, degradar, alterar o descontaminar el entorno de contaminantes mediante la acción de bacterias, plantas y hongos (Skinder, Uqab, & Ganai, 2020).

Los principales requerimientos de los microorganismos son una fuente de energía y de carbono. La fuente de energía o los nutrientes que necesitan los microbios para su metabolismo son proporcionados por los contaminantes que se encuentran presentes en el ambiente degradado (Skinder, Uqab, & Ganai, 2020). Los procesos de tratamiento biológico por microorganismos anaeróbicos y aeróbicos podrían ser una excelente elección biotecnológica que puede degradar los colorantes reactivos (M-Ridha et al., 2020).

La biodegradación de colorantes se lleva a cabo mediante distintos procesos. Una forma es mediante microorganismos aislados que son capaces de degradar los colorantes azo; también, se pueden utilizar cultivos mixtos que contengan dos grupos generales de especies, el primero conformado por organismos que no participan en la degradación del colorante, pero que estabilizan el consorcio microbiano, y un segundo grupo que incluya a las especies involucradas en el rompimiento del grupo funcional de la molécula y la transformación de los productos metabólicos resultantes, estos grupos mixtos presentan una alta estabilidad a los cambios ambientales (Kandelbauer & Guebitz, 2005).

1.5.1 Consorcios microbianos

Un consorcio microbiano es una asociación sinérgica o sintrófica natural de dos o más poblaciones microbianas, presenta un flujo cíclico de nutrientes más eficaz y eficiente que si se tratara de una población individual, también hay un mayor crecimiento microbiano. Estos consorcios dependen de las transformaciones ambientales, ya que estas deben permitir que los microorganismos coexistan cercanamente para poder mantener una compatibilidad ecológica y metabólica (Ochoa Carreño & Montoya Restrepo, 2010).

Se han reportado tratamientos secuenciales anaeróbicos-aeróbicos basados en consorcios microbianos para degradar colorantes azo como el Naranja Brillante 3R Remazol, demostrando que la mayor parte del colorante fue removido por el proceso anaeróbico,

mientras que la mayor parte de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) fue removida en el proceso aeróbico subsecuente (Supaka, et al., 2004).

1.6 Sistemas híbridos de tratamiento: fotocatalítico y microbiológico

El uso de fotocátalisis como pretratamiento de la biorremediación puede ser una opción prometedora debido a que superaría las limitaciones que presenten los dos tratamientos (Gebregiorgis & Hagos, 2020) y juntos, están considerados como los tratamientos más adecuados para la degradación de compuestos nocivos en las aguas naturales (Yadav et al., 2020)

Este proceso implica la mejora de la biodegradación de los colorantes con el uso de la fotocátalisis, seguido de un proceso biológico para la degradación completa de subproductos. Este sistema híbrido tiene la ventaja de ser eficiente y rentable, ya que de acuerdo a varios ensayos se ha demostrado la degradación exitosa de colorantes con el uso secuencial de Procesos de Oxidación química seguido de un proceso biológico utilizando consorcios de bacterias aerobias, lo que significa que esta técnica es eficaz e indica la posibilidad de posteriores tratamientos biológicos para la completa eliminación de contaminantes orgánicos a bajo costo (Gebregiorgis & Hagos, 2020)

De acuerdo con Gebregiorgis y Hagos (2020), existen diversos trabajos de investigación en donde se demuestra que el tratamiento de una sustancia tóxica y/o de un efluente no biodegradable usando por un corto tiempo un Proceso de Oxidación Avanzada, con un óptimo consumo químico y energético pueden convertirse en una muestra completa y fácilmente biodegradable, lo que confirma que el porcentaje de degradación sería aún mayor que si sólo se utiliza un tratamiento por sí solo.

CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA

2.1 Síntesis del SiO₂

El SiO₂ se obtuvo por el método sol-gel de la siguiente manera: Se mezcló el precursor de silicio tetraetilortosilicato (TEOS) en el solvente (alcohol) y se mantuvo en agitación continua por 30 minutos para la formación del Sol. Se le agregó gota a gota el agente gelificante (ácido fluorhídrico) (Innocenzi, et al., 2008), con temperatura de 80°C-90°C y agitación controlada para la formación del Gel. Se dejó secar por evaporación a 100°C durante 24 horas hasta que se obtuvieron pequeños cristales o también llamado envejecimiento, los cuales se depositaron en una canaleta de cuarzo y se mantuvieron en un horno de alta temperatura AYSPEL modelo H-A800 con flujo de nitrógeno a 450°C por 10 horas y posteriormente se calcinaron en la mufla Terlab modelo MA20D a 650°C durante 4 horas.

2.2 Obtención del catalizador ZnO/SiO₂

Para la obtención del catalizador ZnO/SiO₂ se agregó 2g de SiO₂ como soporte con 100ml de solución 1M de etanol con nitrato de zinc hexahidratado, la solución se agitó durante 3 horas a temperatura ambiente, se midió el pH y posteriormente, se secó por evaporación a 80°C y se calcinó a 500°C por 6 horas en la mufla Terlab modelo MA20D.

2.3 Caracterización de los catalizadores.

2.3.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Los patrones de difracción de rayos-X de los diferentes catalizadores, se obtuvieron mediante un difractómetro Bruker modelo D8 Discover, utilizando como fuente Cu K α y un detector lineal (Ojo de lince “Lynx Eye”); el cual mide los ángulos de incidencia con un inicio de 5° y un término de 90°. Las fases presentes se identificaron mediante la comparación de los patrones de difracción obtenidos con los de la base de datos PDF-4-+2014RBD, la cual está conformada por la base de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD por sus siglas en inglés) entre otras. Esta técnica se utilizó para analizar aspectos relacionados con la estructura cristalina de los diferentes soportes que poseen los catalizadores sintetizados.

2.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Los catalizadores fueron analizados mediante un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-6610LV con filamento de tungsteno y con bajo vacío, operando a 20 kV, con el cual se obtuvieron las imágenes de la morfología superficial (tanto de electrones secundarios como electrones retrodispersados).

2.3.3 Espectroscopía Dispersiva de Energía (EDE)

Para obtener la composición química elemental se utilizó el equipo JEOL JSM-6610 LV mismo que se usó para MEB ya que tiene acoplado un espectrofotómetro de dispersión de energía de rayos X y un detector Oxford modelo INCA. Se analizaron 3 regiones de cada muestra acuosa para obtener una comparación entre las composiciones

2.4 Prueba de oscuridad del colorante azul de metileno con el catalizador ZnO/SiO₂ (3.36% ZnO)

En esta prueba el catalizador estuvo en contacto con la muestra de azul de metileno por 24 horas en oscuridad total para determinar si el colorante se adsorbe por el catalizador. Se tomó una alícuota antes y después de 24 horas y mediante espectrofotometría UV-Vis se midió la absorbancia de las muestras para posteriormente determinar si el espectro de absorción mostraba algún cambio o disminución de la absorbancia a causa de la adsorción del colorante en la estructura del catalizador.

2.5 Pruebas fotocatalíticas

El presente estudio se hizo a partir de un reactor solar no concentrado, específicamente del tipo Cilindro Parabólico Compuesto (CPC), el cual está diseñado a partir de los siguientes componentes (Fig. 7, Fig.8, Fig. 9):

Constó de 5 tubos (reactor) de Pyrex-Borosilicato de 1.5 pulgadas de diámetro (en este proyecto sólo se utilizaron dos tubos correspondientes a la muestra acuosa con catalizador ZnO/SiO₂ y al blanco) y 1 metro de longitud, poseen bajo contenido en hierro, provocando que parte de la luz UV sea absorbida por este; difusores de aire marca ELITE 799 con el fin de mantener disperso al catalizador por todo el reactor y así tener más contacto con la muestra

acuosa de azul de metileno y apoyar la oxidación con la introducción de aire, láminas de aluminio de alta reflectancia acondicionados para una buena obtención de ángulo de aceptación, su función es que los rayos que incidan sobre la superficie sean concentrados sobre el perímetro del reactor tubular Pyrex, conexiones para los tubos utilizados, condensadores para evitar la evaporación de las muestra y bomba de recirculación de agua para mantener el agua en los condensadores y que no se evapore la muestra. El colector solar se colocó con orientación de norte a sur, (ángulo de inclinación de 19° , latitud que corresponde a la ciudad de Puebla) y fue montado en la Facultad de Ingeniería Química de la Benemérita Universidad autónoma de Puebla. La radiación solar fue monitoreada con ayuda de los datos del meteorológico nacional (CONAGUA, 2011).

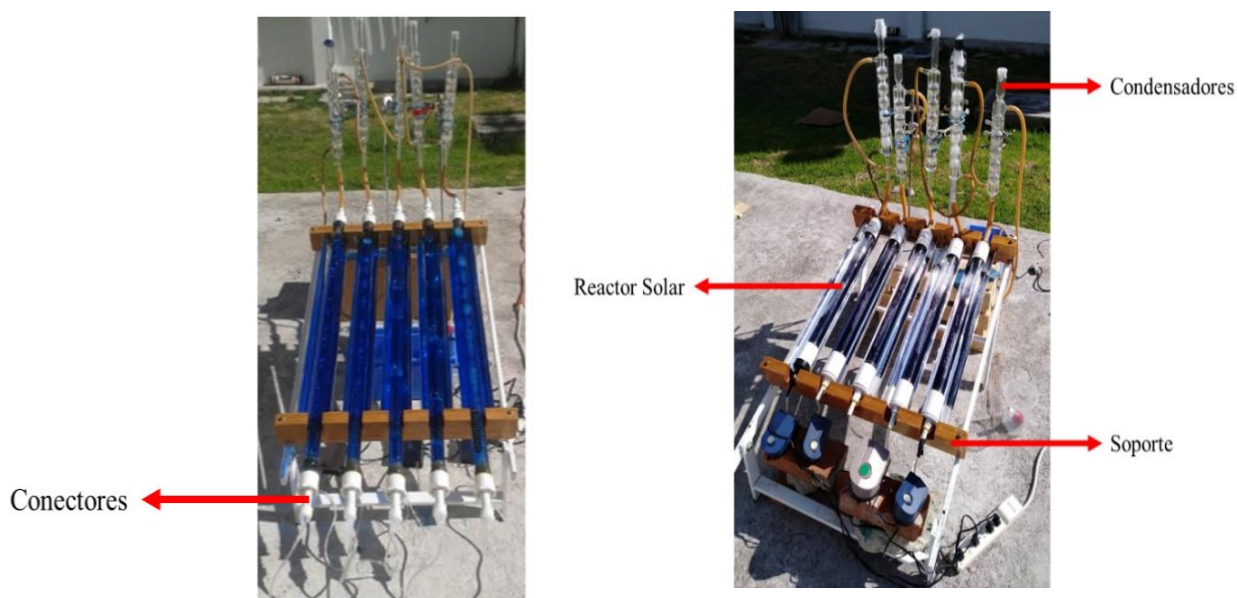


Figura 7. Componentes del reactor solar del tipo Cilíndrico Parabólico Compuesto
Fuente: elaboración propia



Figura 8. Reactor solar y sus componentes (lámina de aluminio y agua de enfriamiento).

Fuente: elaboración propia

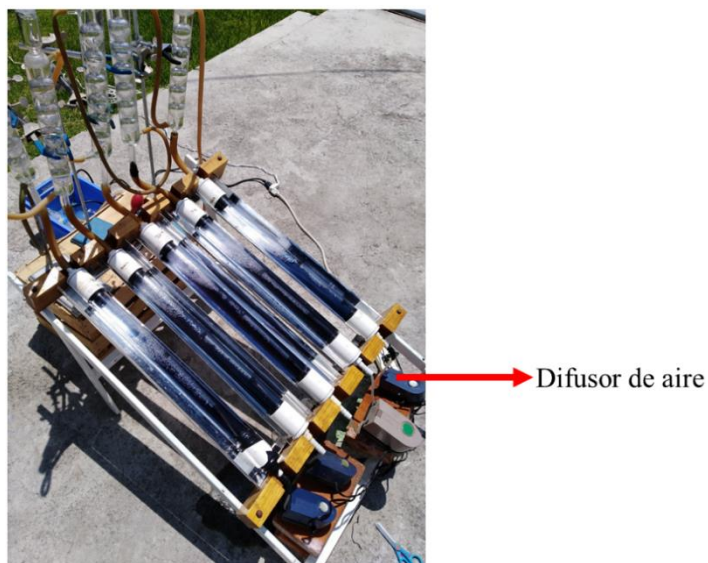


Figura 9. Difusor de aire en el reactor solar

Fuente: elaboración propia

Se preparó la solución de colorante azul de metileno a 50 ppm (1 litro) y se pesaron 0.08g del catalizador ZnO/SiO_2 (3.36% ZnO). El colector solar se colocó en un área donde la incidencia de los rayos del sol no tuviera interferencias, con una orientación de norte a sur, se instaló a las 10 de la mañana (hora centro) y se retiró a las 4 de la tarde. Se colocaron 800 ml de la solución de azul de metileno en el reactor y se añadió el catalizador, exceptuando un

reactor que fue el blanco (muestra acuosa de azul de metileno a 50 ppm sin catalizador). Se encendió el flujo de aire de la bomba de circulación y se puso en marcha el colector solar, se tomó nota de la hora de inicio ya que posteriormente se tomó una alícuota cada dos horas, las cuales se almacenaron a temperatura ambiente sin incidencia solar (Figura 10).



Figura 10. Alícuotas obtenidas del proceso fotocatalítico

Fuente: elaboración propia

Por último, en cuanto el proceso fotocatalítico finalizó, se recolectó la muestra acuosa sobrante y se almacenó a temperatura ambiente sin incidencia solar.

2.6 Pruebas de degradación bacteriana

Para las pruebas de degradación bacteriana se utilizaron 5 cepas diferentes, tres de ellas provenientes de jales mineros y caracterizadas como promotoras del crecimiento vegetal (Mendoza, et al., 2016) y dos aisladas de un sitio con derrame de hidrocarburos (Mendoza et al., 2015), las cuales se muestran en la Tabla 9. Las cepas se mantuvieron en caldo Luria Bertani (LB) hasta su utilización.

Tabla 9. Cepas utilizadas en la prueba de degradación bacteriana

Cepa	Género	Lugar de aislamiento	Referencia
B03	<i>Pseudomona</i>	Sitio contaminado con hidrocarburos	Mendoza et al., 2015
B44	<i>Pseudomona</i>	Sitio contaminado con hidrocarburos	Mendoza et al., 2015
K120	<i>Serratia</i>	Jales mineros	Mendoza, et al., 2016
MC107	<i>Serratia</i>	Jales mineros	Mendoza, et al., 2016
MC156	<i>Serratia</i>	Jales mineros	Mendoza, et al., 2016

2.6.1 Propagación.

Se utilizaron 200 µl de cada una de las cepas en tubos de ensayo con 10 ml de caldo Luria Bertani (LB) por 96 horas en el horno de incubación a 30°C con una agitación de 80 revoluciones por minuto (rpm). Pasadas las 96 horas se prepararon 5 matraces Erlenmeyer con 200 ml de caldo LB, cada uno, para hacer una segunda propagación con 3 ml de inóculo de las cepas ya aisladas. Esta propagación tuvo una duración de 120 horas bajo las mismas condiciones.

2.6.2 Obtención del inóculo.

Una vez concluida la etapa de propagación se utilizaron 5 tubos Falcon con el fin de obtener la masa celular de cada cepa. Se pesó el tubo Falcon antes de esta actividad para al finalizar tener el peso de las bacterias.

Para la obtención del inóculo se limpió y se activó la campana biológica de luz UV para comenzar la actividad. Se colocaron dentro de la campana los 5 matraces Erlenmeyer que contenían las bacterias y los 5 tubos Falcon donde se agregaron las 5 cepas de bacterias respectivamente. A cada tubo Falcon se le agregaron 50 ml de caldo LB de cada cepa correspondiente ya etiquetado, se colocaron en la centrífuga a 8000 rpm por 8 minutos y se vació el sobrenadante en un vaso de precipitado para su desecho; después se volvieron a vaciar otros 50 ml de caldo LB en cada tubo Falcon correspondiente y se repitió el proceso hasta que

se terminaron los 200 ml de muestra acuosa que contenía cada matraz. Se pesaron los 5 tubos Falcon con la masa celular obtenida.

2.6.3 Preparación de buffer de fosfatos.

Se suspendieron las bacterias en 20 ml de una solución buffer de fosfatos pH 7.4, 0.1 M., esta suspensión bacteriana sirvió como inóculo.

2.6.6 Preparación del medio mínimo mineral.

Se preparó el medio mínimo mineral sobre la solución de azul de metileno que sobro del proceso de fotocátalisis (Mendoza et al., 2016).

De las muestras sobrantes de la fotocátalisis se tomaron 300 ml a los cuales se les añadió la cantidad de mineral que se muestra en la Tabla 10.

Tabla 10. Preparación del medio mínimo mineral

Compuesto	No. de inventario	Gramos necesarios para 1L	Gramos necesarios para 300ml
KH ₂ PO ₄	37	0.4 g	0.12 g
K ₂ HPO ₄	38	2 g	0.6 g
MgSO ₄	61	0.2 g	0.06 g
CaCl ₂	18	0.1 g	0.01 g
FeSO ₄	58	5 ml	0.0015 g
H ₃ BO ₃	3	2 mg	0.0006 g
ZnSO ₄	67	5 mg	0.0015 g
Na ₂ MoO ₄	45	1 mg	0.0003 g
MnSO ₄	59	3 mg	0.0009 g
CoSO ₄	55	1 mg	0.0003 g
CuSO ₄	56	1 mg	0.0003 g

Tabla 10. Continuación...

Compuesto	No. de inventario	Gramos necesarios para 1L	Gramos necesarios para 300ml
NiSO ₄	63	1 mg	0.0003 g

Fuente: Mendoza et al., 2016.

2.6.6 Preparación de consorcios.

Las cepas se dividieron en tres consorcios por duplicado de la siguiente forma:

Consorcio 1: *Serratia Mc107* y *Pseudomona putida B44*

Consorcio 2: *Serratia K120*, *Pseudomona putida B03* y *Pseudomona putida B44*

Consorcio 3: *Serratia Mc107*, *Serratia Mc156* y *Pseudomona putida B44*

.

2.7 Ensayos de degradación bacteriana

El ensayo se llevó a cabo a partir de la solución coloreada obtenida al final del proceso fotocatalítico, identificando la muestra acuosa del azul de metileno con el catalizador ZnO/SiO₂ y el blanco. (Figura 11)

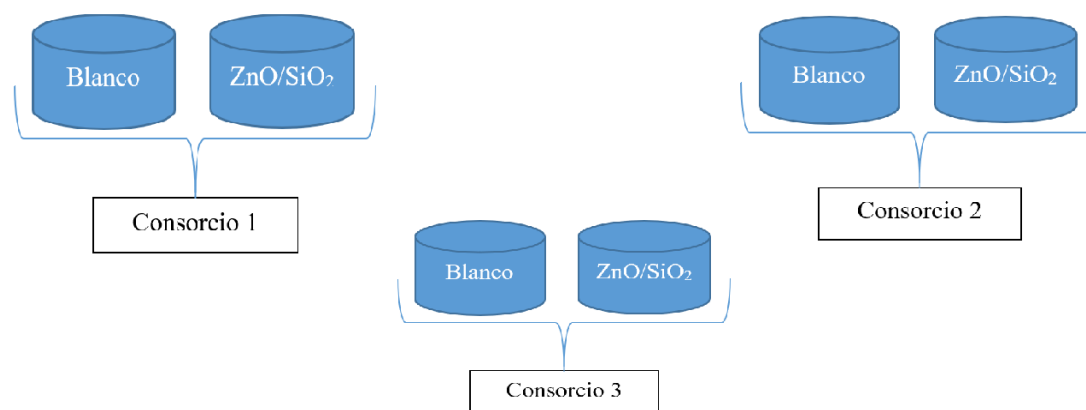


Figura 11. Ensayos de la degradación bacteriana

Fuente: elaboración propia

Estas muestras se hicieron por duplicado, cada muestra de 50 ml, por lo que fueron en total 12 muestras (6 con catalizador y 6 del blanco).

Una vez seleccionados los consorcios se procedió al ensayo de la degradación bacteriana. A cada una de las 12 muestras se le agregó un medio mínimo mineral para proporcionar los nutrientes necesarios para que las bacterias sobrevivan.

Las 12 muestras se colocaron en el horno de incubación a 30°C sin agitación durante 5 días y se tomó una alícuota de 10 ml diariamente durante el proceso de degradación bacteriana para el monitoreo de la degradación del colorante mediante espectrofotometría UV/Vis.

2.8 Evaluación de la degradación mediante espectrofotometría UV/Vis

Se utilizaron disoluciones de azul de metileno con una concentración conocida de 10, 20, 30, 40 y 50 ppm para realizar la curva de calibración y se procedió a medir la absorbancia de todas las muestras obtenidas en las pruebas de degradación con ayuda de un fotómetro ESPECTRONIC® 20 GENESYS donde se utilizó como referencia una longitud de onda para el azul de metileno de 660 nm.

Con los resultados se pudo obtener las concentraciones de las diferentes muestras, datos que se utilizaron para calcular el porcentaje de degradación. La fórmula 8 se utilizó para evaluar el porcentaje de degradación es la siguiente:

$$\% = \frac{C_0 - C}{C_0} * 100 \quad (8)$$

Donde C_0 es la concentración inicial en ppm y C es la concentración de la solución (ppm) en un tiempo determinado.

2.9 Cinética de reacción

Se realizó este estudio con el fin de evaluar los factores que influyen en la velocidad de reacción. Las expresiones de velocidad que definen el orden de reacción se dan por las siguientes ecuaciones (Azizi et al., 2015):

Cinética de orden 0:

$$-\frac{dC}{dt} = k_0 \quad (9)$$

Cinética de orden 1:

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C \quad (10)$$

Cinética de orden 2:

$$-\frac{dC}{dt} = k_2 C^2 \quad (11)$$

Integrando las ecuaciones 10 y 11 desde C hasta C_0 se obtienen las siguientes expresiones:

Cinética de orden 0:

$$C = C_0 - k_0 t \quad (12)$$

Cinética de orden 1:

$$\ln C = \ln C_0 - k_1 t \quad (13)$$

Cinética de orden 2:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k_2 t \quad (14)$$

Donde C es la concentración del colorante a un tiempo t ; C_0 es la concentración inicial del colorante; t es el tiempo y k la constante cinética.

CAPÍTULO 3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Estructura Cristalina

El patrón unidimensional (1D) de Difracción de Rayos X (DRX) muestra picos correspondientes a óxido de zinc soportado en SiO_2 , donde el punto de intensidad más alto corresponde a $2\theta=36.21^\circ$, lo cual se puede observar en la Figura 12, de acuerdo con la tarjeta de base de datos PDF 01-089-1397.

La presencia del SiO_2 no pudo ser detectada por medio de esta técnica debido a que el SiO_2 presenta una estructura amorfa, lo que concuerda con el trabajo realizado por Kusdianto et al., (2020), en el tampoco se observan picos de SiO_2 en los patrones de DRX de los nanocompuestos de ZnO-SiO_2 producidos por pirólisis; igualmente, en el trabajo realizado por Qomariyah et al., (2019), se menciona que no se van a observar picos significantes incluso con diferentes concentraciones de SiO_2 . Al presentar el SiO_2 una estructura amorfa con una señal de difracción ancha y amplia con una intensidad muy baja, es traslapada por la estructura cristalina del ZnO que se encuentra soportado.

ZN-SI (Coupled TwoTheta/Theta)

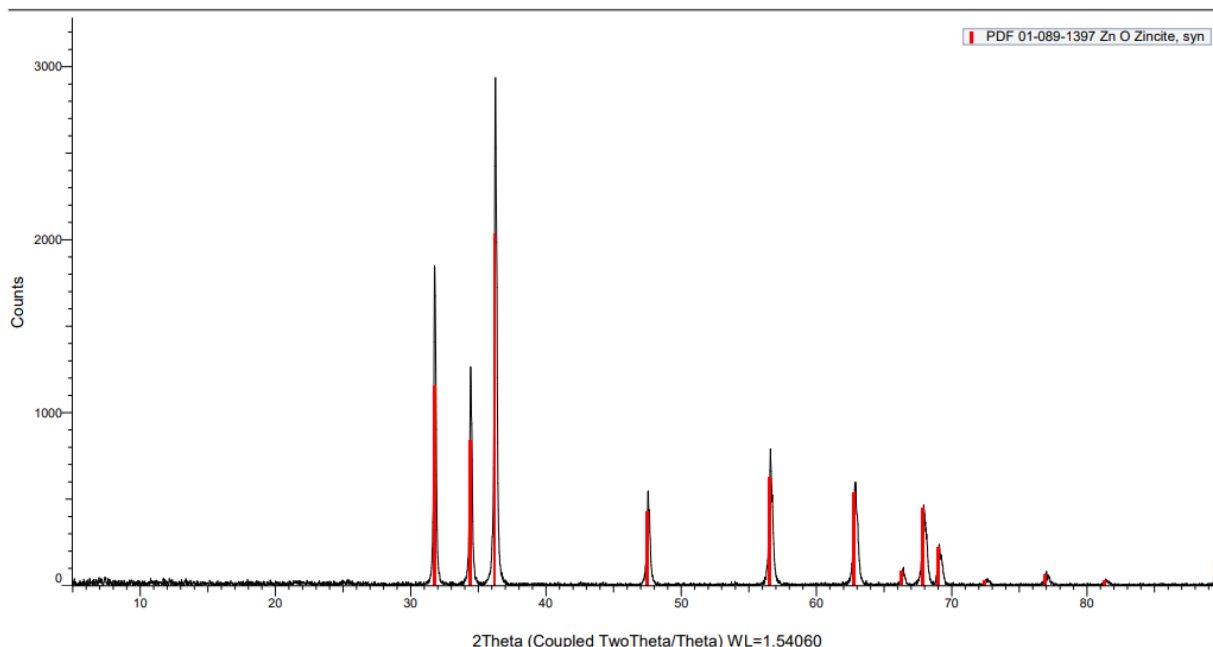


Figura 12. Patrón unidimensional de DRX del ZnO/SiO_2

Fuente: elaboración propia

3.2 Morfología de las partículas

Las micrografías obtenidas por la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) del catalizador ZnO/SiO₂, se presentan en las Fig.13 y Fig.14.

La micrografía de la Figura 13, tiene una amplificación x500 y la Figura 14 es de una amplificación x2000. Se observa una morfología amorfa con zonas cristalinas, también se pueden observar agregados de muchas partículas y algunos cúmulos con formas geométricas, bordes definidos y partículas uniformes de tamaño aproximado de 10 micras, las cuales se encuentran señaladas con flechas.

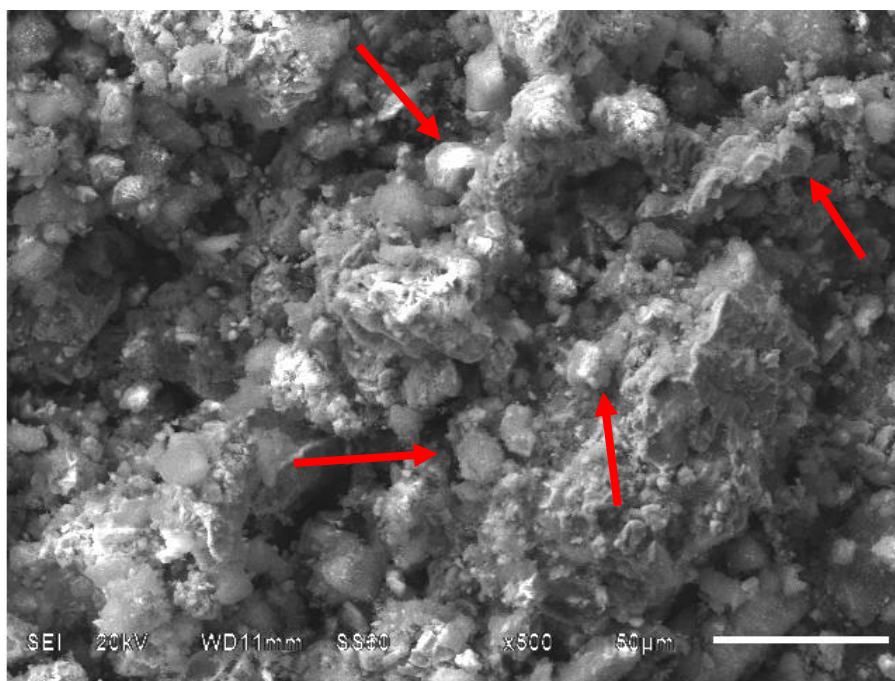


Figura 13. Micrografía de muestra del catalizador ZnO/SiO₂ amplificada x500

Fuente: elaboración propia

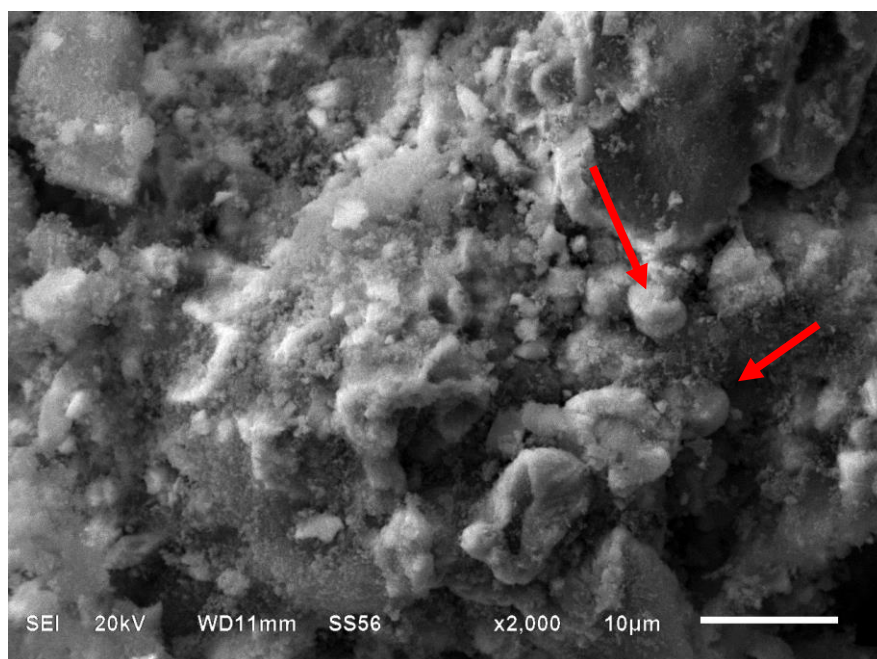


Figura 14. Micrografía de muestra del catalizador ZnO/SiO₂ amplificada x2000

Fuente: elaboración propia

3.3 Composición Química Elemental

Por espectroscopía dispersiva de energía (EDE) se determina la composición química elemental, y como se observa en la Tabla 11, el catalizador está compuesto de un 16.54% de Si, 51.90% de Zn y 31.55 de O, en promedio, lo que nos asegura que la muestra se encuentra preparada de forma correcta en el proceso de síntesis, no hay contaminación, impurezas ni residuos del proceso en el material final.

Tabla 11. Composición química elemental expresada en porcentaje en peso del catalizador ZnO/SiO₂.

	Si	Zn	O	Total
Promedio de las tres zonas	16.54%	51.90%	31.55%	100.00 %

Fuente: elaboración propia

3.4 Medición del porcentaje de degradación del colorante azul de metileno.

3.4.1 Curva de calibración

Para realizar la curva de calibración del colorante azul de metileno se prepararon soluciones a diferentes concentraciones conocidas y se utilizó una longitud de onda $\lambda=660\text{nm}$, por lo que se obtuvo un perfil absorbancia-concentración (Figura 15), para posteriormente determinar el porcentaje de degradación de las alícuotas tomadas a las 2, 4 y 6 horas posteriores de iniciado el experimento.

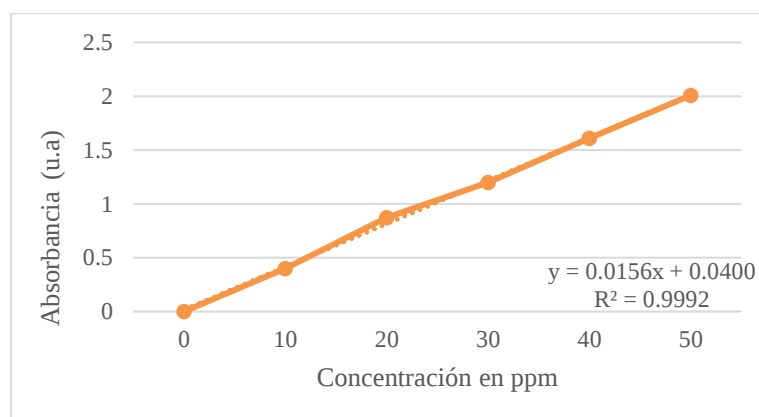


Figura 15. Curva de calibración del azul de metileno en medio acuoso

Fuente: elaboración propia

3.4.2 Prueba de adsorción del colorante azul de metileno por el catalizador

ZnO/SiO₂ (3.36% ZnO) en total oscuridad

En la Figura 16 se observan los espectros de absorbancia del blanco (muestra de azul de metileno a las 0 horas) y de la muestra de azul de metileno en contacto con el catalizador ZnO/SiO₂, estos muestran que no hay cambios significativos por lo que se asume que no hay una adsorción del colorante por parte del catalizador.

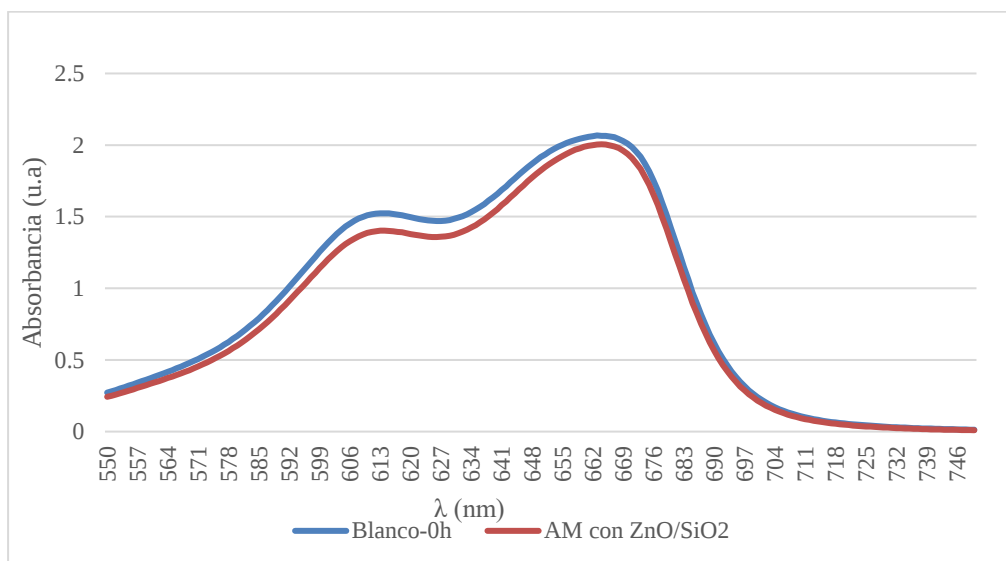


Figura 16. Prueba de oscuridad- Espectro UV/Vis de la muestra acuosa de azul de metileno con ZnO/SiO₂ y blanco

Fuente: elaboración propia

3.4.3 Prueba de degradación del colorante azul de metileno sin el catalizador ZnO/SiO₂ (3.36% ZnO) en el reactor solar

En la Figura 17 se observan los espectros de absorción del colorante azul de metileno en medio acuoso sin el catalizador con el paso de 2 horas, 4 horas y 6 horas después de iniciado el procedimiento en el reactor solar CPC, así como también el espectro del azul de metileno a 50ppm a las 0 horas (referencia). Se aprecia una disminución del colorante con el paso de las horas por lo que se dice que es una sustancia que se foto oxida por sí misma, aunque no a la velocidad ni al porcentaje de degradación que se obtendría con los catalizadores.

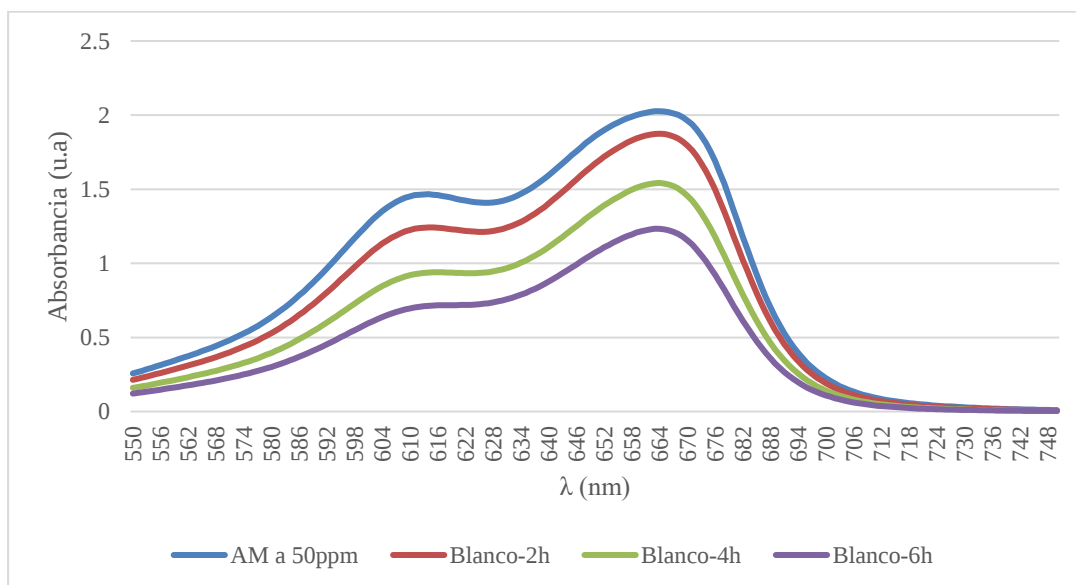


Figura 17. Espectro UV/Vis de la muestra acuosa de azul de metileno sin ZnO/SiO_2 (blanco)

Fuente: elaboración propia

3.4.4 Prueba de degradación del colorante azul de metileno en medio acuoso con el catalizador ZnO/SiO_2 (3.36% ZnO)

Esta prueba se llevó a cabo bajo las mismas condiciones que la prueba anterior, se tomaron alícuotas a las 2 horas, 4 horas y 6 horas, iniciado el proceso de fotocatalisis. En la Figura 18 se observan los espectros de absorción de las alícuotas tomadas a los diferentes tiempos del proceso fotocatalítico, así como el espectro del azul de metileno a 50 ppm a la hora de inicio (referencia). Se aprecia una disminución considerable de la concentración del colorante con el paso de las horas, por lo que se puede decir que es un catalizador útil para el tratamiento del colorante azul de metileno.

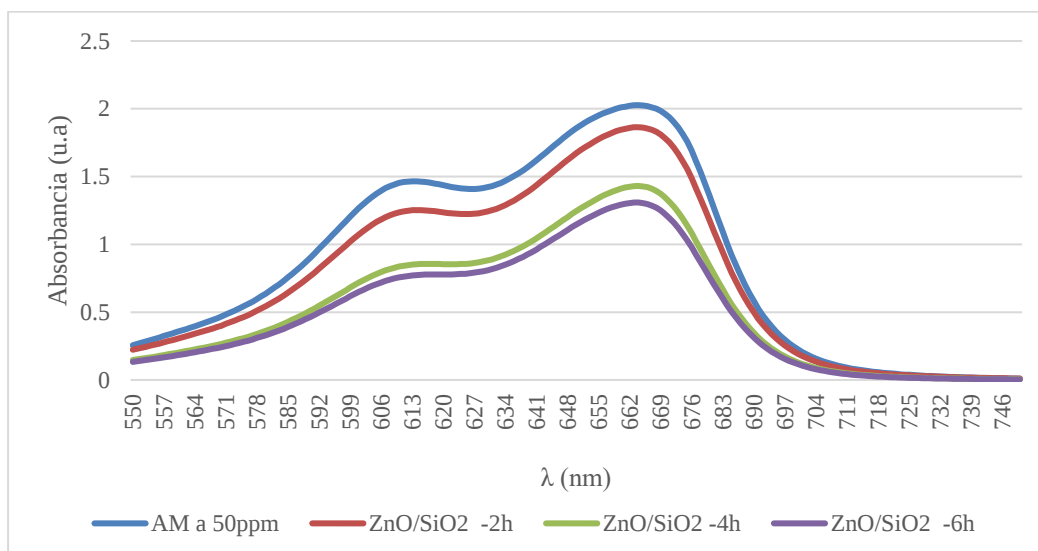


Figura 18. Espectro UV/Vis de la muestra acuosa de azul de metileno con ZnO/SiO₂(3.36% ZnO)

Fuente: elaboración propia

3.4.5 Porcentaje de degradación del colorante azul de metileno después del proceso fotocatalítico.

Como se observa en la Tabla 12, se registró la absorbancia de las muestras obtenidas a diferentes horas para posteriormente calcular la concentración y el porcentaje de degradación. Se aprecia un aumento en el porcentaje de degradación del colorante con el paso de las horas y, si bien se presenta un mayor porcentaje de degradación en la muestra blanco que en la muestra con el catalizador ZnO/SiO₂, es debido a la evaporación y fuga del agua en el tubo del reactor solar correspondiente a la solución acuosa con azul de metileno y el catalizador. Es importante resaltar que durante las primeras cuatro horas de la prueba fotocatalítica, la disminución del colorante azul de metileno en la solución con el catalizador es mayor que en el blanco. Al final del proceso fotocatalítico se obtuvo una degradación del azul de metileno del 35.51%.

Tabla 12. Absorbancia, concentración y porcentaje de degradación de las muestras a diferentes horas después del proceso fotocatalítico

Muestra acuosa	Absorbancia (u.a) a			Concentración en			% de degradación		
	660nm			ppm					
	2h	4h	6h	2h	4h	6h	2h	4h	6h
Blanco	1.87	1.54	1.23	46.57	38.17	30.34	6.87	23.66	39.32
Con catalizador ZnO/SiO ₂	1.86	1.43	1.31	46.29	35.35	32.25	7.41	29.31	35.51
	24h			24 h			24h		
Prueba de oscuridad (ZnO/SiO ₂)	2.01			49.88			0.24		

Fuente: elaboración propia

De acuerdo con Kusdianto et al. (2020), el SiO₂ tiene la capacidad de cambiar el pico de absorción en la región visible a 434nm y es sabido que el sol es aproximadamente 48% de la región visible, esto quiere decir que el proceso fotocatalítico se puede realizar tanto en la región UV como en la región visible. El ZnO presenta una banda prohibida de 3.17 eV, por lo que es capaz de generar suficientes radicales hidroxilos (Mohabansi et al., 2011), generando una mayor degradación del colorante, pero sin llegar a la completa mineralización del colorante azul de metileno debido a su estructura compleja.

La sinergia que ocurre en el catalizador ZnO/SiO₂, permite mayor eficiencia de degradación, disminuye la probabilidad de recombinación e incrementa duración de los pares electrón-hueco, por la transmisión de electrones en la banda de conducción del ZnO al SiO₂ (Stanley et al., 2019)

De acuerdo con los resultados de los trabajos realizador por Stanley et al. (2019) y Kusdianto et al. (2020), se puede determinar que no es necesario una fuente de radiación más intensa, como la de una lámpara UV, ya que Kusdianto et al., muestra en su trabajo que el porcentaje de degradación del colorante azul de metileno durante la fotocátalisis usando luz solar fue mayor que usando una lámpara UV. Por otra parte, se recomendaría aumentar la

cantidad de catalizador para obtener un mayor porcentaje de degradación, como en el trabajo de Stanley et al., en el que se obtiene una degradación del colorante azul de metileno del 97.8% en un tiempo de 90 minutos a una concentración de colorante de 9 mg/L y con 100 mg/L del catalizador ZnO/SiO₂ (3.36% ZnO).

3.5 Tratamiento biológico: Biodegradación por consorcios microbianos.

Se realizó la medición de la degradación del colorante azul de metileno en medio acuoso, únicamente del proceso bacteriano (es decir, sin la fotocátalisis), y como se puede observar en la figura 19, los tres consorcios microbianos presentan una degradación del colorante, la cual aumenta con el paso de los días. El consorcio 2 muestra un mayor porcentaje de degradación desde el día 1 hasta el día 5, en comparación con los consorcios 1 y 3.

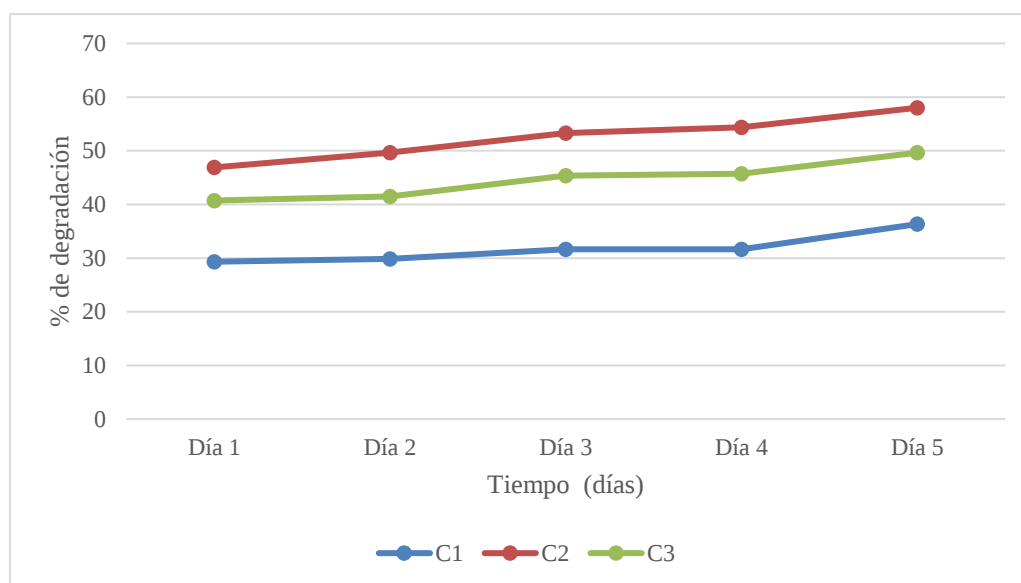


Figura 19. Biodegradación del colorante azul de metileno en solución acuosa sin catalizador (blanco) con los diferentes consorcios.

Fuente: elaboración propia

Como se puede observar en la Tabla 13, el mayor porcentaje de degradación final del azul de metileno (sin un proceso de fotocátalisis anterior), lo presentó el consorcio 2 con un 58%, siendo mayor en un 22.49% en comparación con la degradación obtenida en el proceso fotocatalítico. El consorcio 1 y el consorcio 3 presentan 36.33% y 49.64% de degradación del colorante respectivamente.

Tabla 13. Concentración y porcentaje de degradación del azul de metileno en medio acuoso de los diferentes consorcios sin tratamiento fotocatalítico

Día	Concentración ppm			Degradación		
	C1	C2	C3	C1	C2	C3
1	35.33	26.55	29.64	29.33	46.90	40.73
2	35.08	25.18	29.25	29.84	49.64	41.49
3	34.19	23.36	27.32	31.62	53.28	45.36
4	34.17	22.80	27.14	31.67	54.39	45.71
5	31.83	20.99	25.18	36.33	58.01	49.64

Fuente: elaboración propia

Como se observa en la figura 20, después del proceso fotocatalítico, en el proceso biológico, la concentración del colorante azul de metileno en medio acuoso con ZnO/SiO₂(3.36% ZnO) disminuyó notablemente con el paso de los días en los 3 consorcios bacterianos. El consorcio 2 presenta mayor disminución de la concentración del azul de metileno con el paso de los días, con una concentración final de 8.49 ppm (Tabla 14), a comparación de los consorcios 1 y 3 con una concentración final de 14.48 ppm y 13.41 ppm respectivamente.

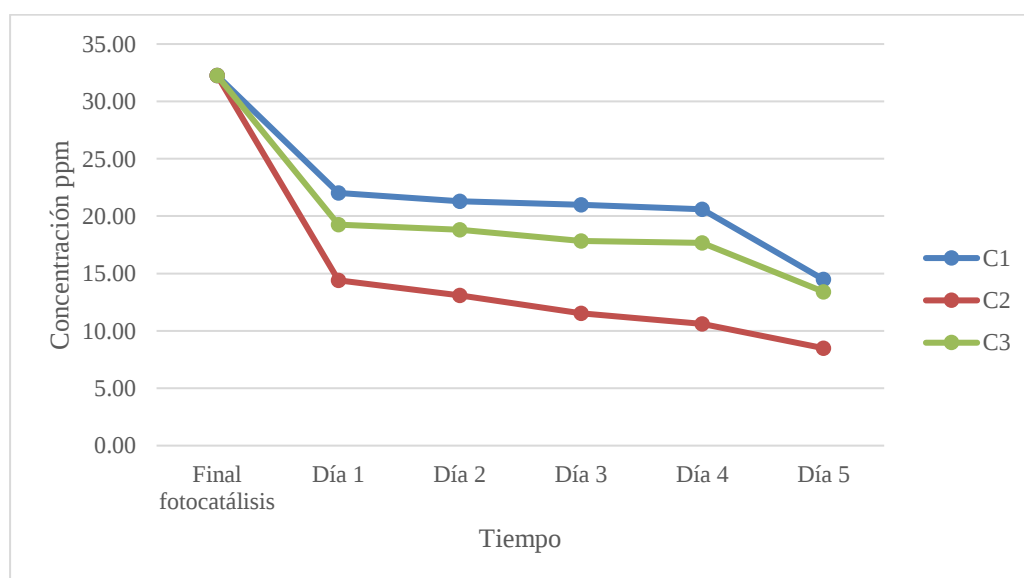


Figura 20. Comportamiento de la concentración en ppm del colorante azul de metileno en medio acuoso con ZnO/SiO₂(3.36% ZnO), respecto al tiempo de los diferentes consorcios bacterianos

Fuente: elaboración propia

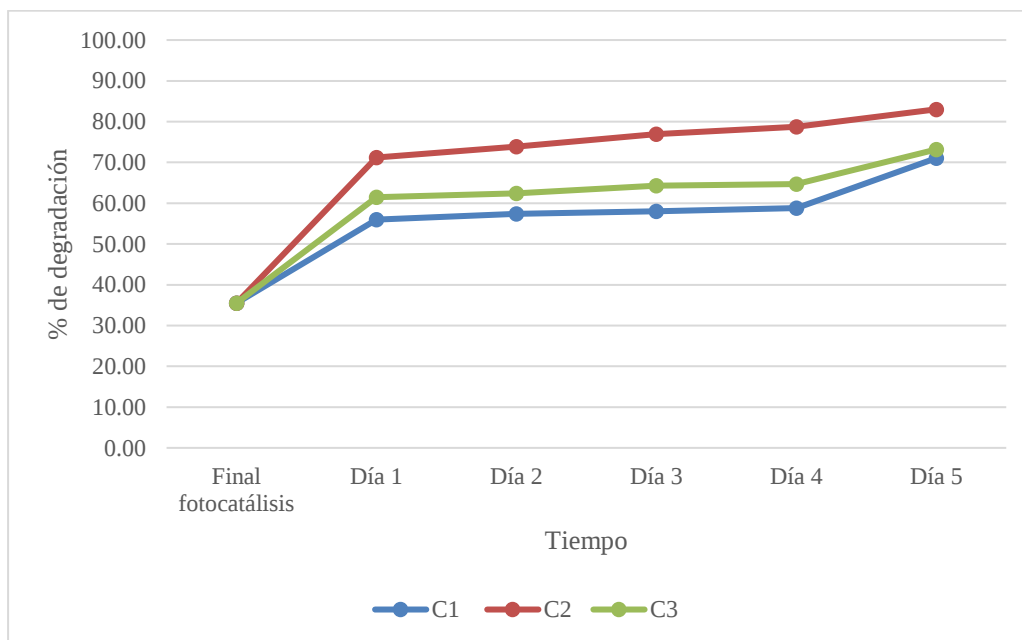


Figura 21. Comportamiento del porcentaje de biodegradación del azul de metileno en medio acuoso con ZnO/SiO_2 (3.36% ZnO), respecto al tiempo para los diferentes consorcios

Fuente: elaboración propia

Los tres consorcios presentan un porcentaje de degradación en aumento con el paso de los días (Figura 21) después del proceso fotocatalítico. El comportamiento del porcentaje de degradación del azul de metileno en el caso del consorcio 1 y del consorcio 3 con respecto al tiempo es muy similar, sin embargo, el del consorcio 2 presenta un mayor porcentaje de degradación en comparación con los otros dos consorcios, aun así, los consorcios 1, 2 y 3 presentan un porcentaje de degradación bastante alto, siendo 71.04%, 83.02% y 73.17% respectivamente.

Tabla 14. Concentración y porcentaje de degradación final del tratamiento biológico

No. de consorcio	Bacterias que lo conforman	Concentración en ppm	% de degradación
1	- <i>Serratia</i> Mc107	14.48	71.04
	- <i>Pseudomona putida</i> B44		
	- <i>Serratia</i> K120		
2	- <i>Pseudomona putida</i> B03	8.49	83.02
	- <i>Pseudomona putida</i> B44		
	- <i>Serratia</i> Mc107		
3	- <i>Serratia</i> Mc156	13.41	73.17
	- <i>Pseudomona putida</i> B44		

Fuente: elaboración propia

Se puede observar que se presentó un mayor porcentaje de degradación en el proceso combinado con el consorcio 2 (83.02%) debido a las bacterias que lo conforman, especialmente del género *Pseudomonas*; de acuerdo con diversas investigaciones, las bacterias pertenecientes a este género son capaces de degradar colorantes recalcitrantes hasta en un 87% después de 90 horas de incubación, rompiendo completamente los enlaces y degradándolos (Kumar et al., 2019), además ya que las bacterias fueron aisladas de sitios contaminados con hidrocarburos y de jales mineros, se favorece la degradación del colorante porque ya están acostumbradas a los contaminantes.

3.6 Determinación de la cinética de reacción

Se realizaron los cálculos correspondientes para determinar el orden de la cinética de reacción y se calculó el coeficiente de correlación de las reacciones de orden 0, orden 1 y orden 2. para los diferentes consorcios, como se puede observar en la Tabla 15. El consorcio 1 presenta una reacción de orden 1 con un coeficiente de correlación mayor ($R^2=0.9757$) en comparación con los coeficientes de las reacciones de orden 0 y de orden 2. El consorcio 2 presenta una reacción de orden 1 con un coeficiente de correlación $R^2=0.9710$, siendo mayor en comparación con los coeficientes de reacción de orden 0 y 2. El consorcio 3 también

presenta una reacción de orden 1 con un coeficiente de correlación $R^2=0.9800$, el cual es mayor en comparación con los obtenidos para el orden 0 y orden 2.

Tabla 15. Valores de los coeficientes de correlación para los diferentes consorcios

	Orden 0	Orden 1	Orden 2
Consortio 1	0.7552955	0.9757603	0.824485
Consortio 2	0.66016428	0.97106759	0.69356113
Consortio 3	0.69484116	0.98001201	0.68312681

Fuente: elaboración propia

Al graficar la correlación de degradación del colorante azul de metileno con ZnO/SiO_2 (3.36% ZnO) para los diferentes ordenes de reacción, se observó que las gráficas que más se acercaban a la recta eran las pertenecientes a las reacciones de orden 1 para los tres consorcios (Figuras 22, 23 y 24), a comparación de las gráficas obtenidas para los órdenes 0 y 2.

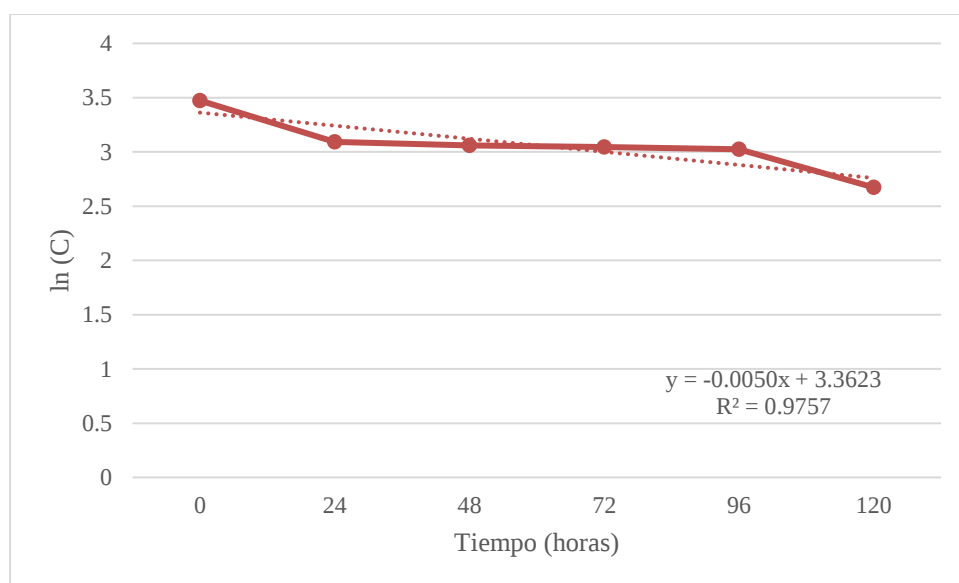


Figura 22. Correlación gráfica de degradación del colorante con ZnO/SiO_2 (3.36% ZnO) de acuerdo con la cinética de primer orden para el consorcio 1

Fuente: elaboración propia

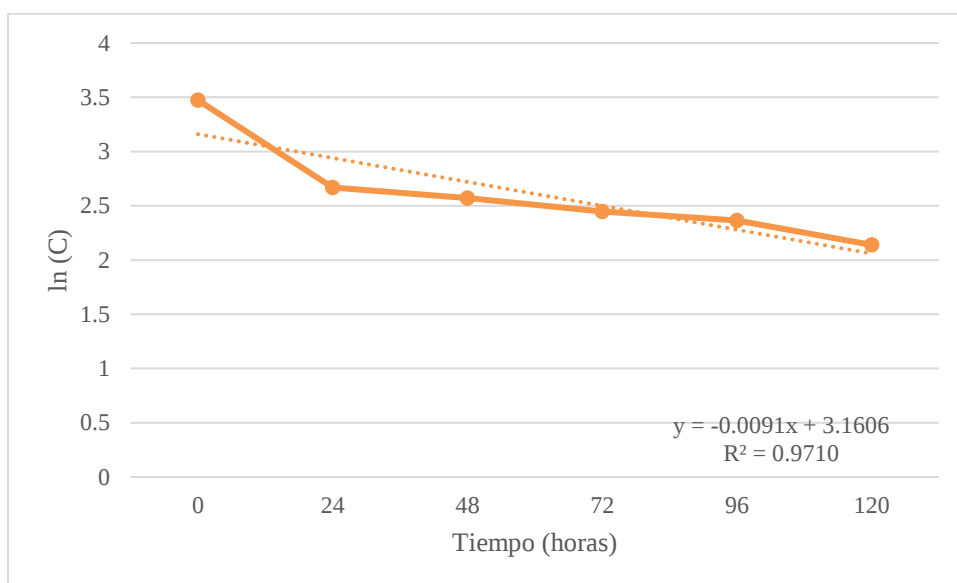


Figura 23. Correlación gráfica de degradación del colorante con ZnO/SiO₂ (3.36% ZnO) de acuerdo con la cinética de primer orden para el consorcio 2

Fuente: elaboración propia

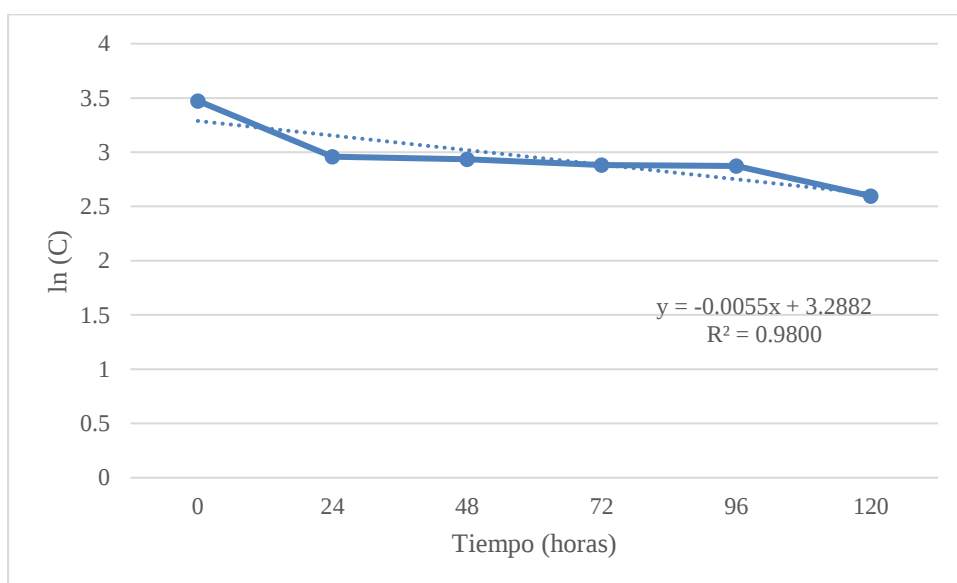


Figura 24. Correlación gráfica de degradación del colorante con ZnO/SiO₂ (3.36% ZnO) de acuerdo con la cinética de primer orden para el consorcio 3

Fuente: elaboración propia

De acuerdo con lo anterior, los 3 consorcios presentan un mayor coeficiente de correlación en la cinética de reacción de orden uno, lo quiere decir que la velocidad de reacción es proporcional a la concentración del reactivo y sólo depende de este, entonces, si la

concentración del colorante se incrementa, la velocidad de reacción aumentará; esto hasta cierto límite, porque las concentraciones elevadas de colorante no permiten el desplazamiento de fotones a través de la solución (Corzo, 2011).

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

Se sintetizó el SiO_2 exitosamente mediante el método sol-gel y posteriormente se preparó el catalizador ZnO/SiO_2 (3.36% ZnO), el cual, de acuerdo con los resultados obtenidos en su caracterización presentó una morfología amorfa con algunas zonas cristalinas y se encontró libre de contaminación e impurezas, por lo que se puede determinar que el proceso de síntesis fue correcto y el catalizador es idóneo para su utilización en el proceso de fotocátalisis heterogénea.

De acuerdo con las pruebas, se entiende que el colorante azul de metileno en medio acuoso es capaz de foto oxidarse por sí mismo, aunque a un porcentaje de disminución mínimo, por lo que la adición del catalizador aumenta la velocidad y el porcentaje de degradación del colorante azul de metileno.

Se observó una gran disminución de la concentración del azul de metileno en la solución acuosa después de 6 horas en el proceso fotocatalítico, aunque debido a que se presentó durante el proceso la evaporación y fuga en el tubo del reactor que contenía el catalizador, se muestra un mayor porcentaje de disminución en el blanco, ya que al disminuir el medio acuoso (agua), la concentración del colorante azul de metileno aumenta y se vio reflejado en la tabla 12. No obstante, las primeras 4 horas si presenta mayor porcentaje de degradación la muestra con el catalizador ZnO/SiO_2 (3.36% ZnO) que la muestra blanco, lo que sustenta el comentario anterior.

El tratamiento de fotocátalisis heterogénea inicia el proceso de transformación del colorante, lo que puede favorecer el ataque microbiano a las moléculas complejas de los colorantes.

En el tratamiento de degradación bacteriana, el colorante azul de metileno en solución acuosa se sigue degradando, de acuerdo con las pruebas realizadas, se observó una disminución considerable de la concentración de azul de metileno desde el día uno hasta el día final en los 3 consorcios. El consorcio número 2 conformado por las bacterias *Serratia K120*, *Pseudomona putida B03* y *Pseudomona putida B44* fue el más efectivo, logrando en combinación con el proceso de fotocátalisis, un 83.02% de degradación del colorante azul de metileno.

De acuerdo con los cálculos realizados, se determinó que la cinética de reacción fue de grado 1 en los tres consorcios y que la velocidad de reacción sólo depende de la concentración del reactivo y si uno aumenta el otro también aumentará.

En el proceso de fotocátalisis se utilizó el catalizador ZnO/SiO₂ (3.36% ZnO), el cual es más barato que el TiO₂, además como fuente de radiación se usó la solar, lo que refiere bajos costos y lo hace un tratamiento sustentable. Además, al aplicar un proceso microbiológico posterior al fotocatalítico se logra de un 71.04% a un 83.02% de degradación final del colorante azul de metileno. Por lo tanto, la propuesta de un tratamiento híbrido fotocatalítico y microbiológico es una alternativa viable para la degradación de contaminantes orgánicos recalcitrantes como los colorantes y ofrece una posibilidad de tratamiento para los efluentes de la industria textil.

REFERENCIAS

- Allied Market Research. (2019). *Textile dyes market by dye type (direct, reactive, vat, basic, acid, disperse, and others), and fiber type (wool, polyester, acrylic and others): Global opportunity analysis and industry forecast (2019-2026)*. Retrieved from <http://www.alliedmarketresearch.com/textile-dyes-market>
- Al-Rasheed, R. A. (2005). *Wastewater treatment by heterogeneous photocatalysis, an overview*. Jeddah: Saline Water Conversion Corporation.
- Askeland, D. R., Fulay, P., & Wright, W. (2013). *Ciencia e ingeniería de materiales*. México: Cengage Learning.
- Atif Mossad, A., Adel, I., Rasha , N., & Ali, A.-H. (2013). Preparation and characterization of ZnO/SiO₂ thin films as highly efficient photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 37-46.
- Azizi, A., Alavi, M., Maknoon, R., & Kowsarid, E. (2015). Comparison of three combined sequencing batch reactor followed by enhanced Fenton process for an azo degradation: Bio-decolorization kinetics study. *Journal of Hazardous Materials*, 343-350.
- Balcha, A., Prakash, O., Yadav, O. P., & Dey, T. (2016). Photocatalytic degradation of methylene blue dye by zinc oxide nanoparticles obtained from precipitation and sol-gel methods. *Environmental Science and Pollution Research*, 25485-25493.
- Berradi, M., Hsissou, R., Khudhair, M., Assouag, M., Cherkaoui, O., Bachiri, A., & Harfi, A. (2019). Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. *Heliyon*.
- Borges, M. E., Sierra, M., Cuevas, E., García, R. D., & Esparza, P. (2016). Photocatalysis with solar energy: Sunlight-responsive photocatalyst based on TiO₂ loaded on a natural material for wastewater treatment. *Solar Energy*, 527-535.
- Borja, J., & Rojas-Oviedo, B. (2020). Nanomateriales; métodos de síntesis. *Polo del Conocimiento*, 426-445.
- Campos Medina, E., Gómez Hinojos, A. M., & Velázquez Rodríguez, A. (2011). Estudio de la remoción del colorante Azul de Metileno empleando la biomasa de la Morinda Citrocifolia L. *quivera*, 13(2), 52-62.

- Chong, M. N., Jin, B., Chow, C., & Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, 2997-3027.
- Clavijo Penagos, J. A. (2013). Sobre las reacciones de eliminación de compuestos contaminantes de aguas por fotocatálisis con TiO_2/UV : caso azul de metileno. *Revista Elementos*, 150-156.
- Contreras Mercado, M., Vallejo Lozada, W., Chaves López, C., & Grande Tovar, C. (2018). Estudio del Efecto de la Temperatura Sobre el Proceso de Biorremoción del Colorante Azul de Metileno Utilizando *Galactomyces geotrichum* KL20A. *International Workshop-Advances in Cleaner Production*.
- Cortazar, A., González, C., Coronel, C., Escalante, J., Castro, J., & Villagómez, J. (2012). Biotecnología aplicada a la degradación de colorantes de la industria textil. 187-199.
- Corzo, A. (2011). Estudio cinético de la degradación fotocatalítica oxidativa de rodamina B con ZnO y luz solar. *Revista de la sociedad Química del Perú*, 267-274.
- Dilsiz, N., & Akovah, G. (2002). Study of sol-gel processing for fabrication of low density alumina. *Materials Science and Engineering*, 91-96.
- Durán, J., Avella, E., & Zanella, R. (2015). Descontaminación de agua utilizando nanomateriales y procesos fotocatalíticos. *Mundo Nano, UNAM*, 17-39.
- Englande, A. J., & Krenkel, P. A. (2003). Wastewater Treatment and Water Reclamation. *Earth Systems and Environmental Sciences*, 639-670.
- Eslami, H., Khavidak, S. S., Salehi, F., Khosravi, R., Fallahzadeh, R. A., Peirovi, R., & Sadeghi, S. (2017). Biodegradation of methylene blue from aqueous solution by bacteria isolated from contaminated soil. *Environmental Health Resume*, 5(1).
- Gebregiorgis, T., & Hagos, K. (2020). Photocatalytic and biological oxidation treatment of real textile wastewater. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 5-28.
- Gelover, S., & Montes, A. (2013). *Eliminación de contaminantes orgánicos emergentes mediante fotocatálisis heterogénea con TiO_2 , empleando luz solar*. Cdmx: Instituto Mexicano de Tecnología del agua.
- Haseena, M., Faheem, M., Javed, A., Arshad, S., Asif, N., Zulfikar, S., & Hanif, J. (2017). Water Pollution and Human Health. *Environmental Risk Assessment and Remediation*, 1(3).

- Herrmann, J. M. (2005). Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocátalisis heterogénea. *Solar Safe Water*, 153-169.
- Hincapié-Mejía, G., Ocampo, D., Restrepo, G., & Marín, J. (2011). Fotocátalisis Heterogénea y Foto-Fenton Aplicadas al Tratamiento de Aguas de Lavado de la Producción de Biodiesel. *Información tecnológica*, 33-42.
- Innocenzi, P., Zub, Y. L., & Kessler, V. G. (2008). *Sol-Gel Methods for Materials Processing*. Países Bajos: Springer.
- Jiménez, S., Andreozzi, M., Micó, M., Álvarez, M., & Contreras, S. (2019). Produced water treatment by advanced oxidation processes. *Science of the Total Environment*, 12-21.
- Kandelbauer, A., & Guebitz, G. M. (2005). Bioremediation for the Decolorization of Textile Dyes- A Review. In E. Lichtfouse, J. Schwarzbauer, & D. Robert, *Environmental chemistry* (pp. 269-288). Berlin: Springer.
- Kulkarni, S. (2015). *Nanotechnology: Principles and Practices*. New Delhi, India: Springer.
- Kumar Sen, S., P, Prasanta, P., Ranjan Das, C., & Raut, S. (2019). Pilot-scale evaluation of bio-decolorization and biodegradation of reactive textile wastewater: An impact on its use in irrigation of wheat crop. *Water Resources and Industry*.
- Kusdianto, K., Widiyastuti, W., Shimada, M., Qumariyah, L., & Winardi, S. (2020). Fabrication of ZnO-SiO₂ Nanocomposite Materials Prepared by a Spray Pyrolysis for the Photocatalytic Activity under UV and Sunlight Irradiations. *Conference Series: Materials Science and Engineering* (p. 778). IOP Publishing.
- Lachheb, H., Puzenat, E., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., & Herrmann, J.-M. (2002). Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. *Applied Catalysis B: Environmental*, 39, 75-90.
- Marcano, D. (2018). Introducción a la Química de los colorantes. *Divulgación Científica y Tecnológica*, 254.
- Mendoza Hernández, J. C., Perea Vélez, Y. S., Arriola Morales, J., Martínez Simón, S. M., & Pérez Osorio, G. (2016). Assessing the effects of heavy metals in ACC deaminase and IAA production on plant growth-promoting bacteria. *Microbiological Research*, 53-61.

- Mendoza Hernández, J. C., Vega Hernández, M., Silveti Loeza, Á., Arriola Morales, J., & Pérez Osorio, G. (2015). Estudio De La Estructura De Las Biopelículas De *Pseudomona putida* Mediante Microscopia De Fuerza Atómica (Afm) En Presencia De Permetrina Y Cipermetrina. *International Multilingual Journal of Contemporary Research*, 120-130.
- Mohabansi, N., Patil, V., & Yenkie, N. (2011). A comparative study on photo degradation of methylene blue dye effluent by advanced oxidation process by using TiO₂/ZnO photo catalysis. *Rasayan Journal*, 814-819.
- Motahare , A., Mansour, A. C., Ghadamali, B., & Nasser, G. (2017). Application of linear and non-linear methods for modeling removal efficiency of textile dyes from aqueous solutions using magnetic Fe₃O₄ impregnated onto walnut shell. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 171, 268-279.
- M-Ridha, M. J., Hussein, S. I., Alismaeel, Z. T., Atiya, M. A., & Aziz, G. M. (2020). Biodegradation of reactive dyes by some bacteria using response surface methodology as an optimization technique. *Alexandria Engineering Journal*, 59, 3551-3563.
- Muntean, S. G., Nistor, M. A., Muntean, E., Todea, A., Ianoş, R., & Păcurariu, C. (2018). Removal of Colored Organic Pollutants from Wastewaters by Magnetite/Carbon Nanocomposites: Single and Binary Systems. *Journal of Chemistry*, 16.
- Nations, F. a. (1992). *Wastewater treatment and use in agriculture*. Roma: FAO .
- Ndolomingo, M. J., & Meijboom, R. (2015). Kinetic analysis of catalytic oxidation of methylene blue over Al₂O₃ supported copper nanoparticles. *Applied Catalysis A: General*, 33-43.
- Nelliyat, P. (2016). Water Pollution: Extent, Impact, and Abatement. *Indian Water Policy at the Crossroads: Resources, Teechnology and Reforms*, 131-151.
- Nevárez, M., Espinoza, P., Quiroz, F., & Ohtani, B. (2017). Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO₂. *Avances en Química*, 45-49.
- Ochoa Carreño, D. C., & Montoya Restrepo, A. (2010). Consorcios Microbianos: Una metáfora biológica aplicada a la asociatividad emperarial en cadenas productivas agropecuarias. *Revista de la Facultad de Ciencias Económicas: Investigación y Reflexión*, 55-74.

- Omo, A., & Fitzpatrick, P. (2013). Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalyst*, 189-218.
- Palacio Santos, L. A. (2004). Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 51-61.
- Palmero, P. (2021). Synthesis of Ceramic Powders by Wet Chemichal routes. In M. Pomeroy, *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses* (pp. 27-39). Elsevier.
- Pereira, A. G., Rodrigues, F. H., Paulino, A. T., Martins, A. F., & Fajardo, A. R. (2020). Recent advances on composite hydrogels designed for the remediation of dye contaminated water and wastewater: A review. *Journal of Cleaner Production*, 2-69.
- PubChem. (2021, Octubre 04). Compound Summary for CID 6099, Methylene blue. Nacional Center of Biotechnology Information.
- Qomariyah, L., Widiyastuti, W., Winardi, S., Kusdianto, K., & Takashi, O. (2019). Volume fraction dependent morphological transition of silica particles derived from sodium silicate. *International Journal of Technology* , 603-612.
- Ramírez, M., Huirache, R., Espinosa, G., & Hernández, G. (2010). Estado del arte del proceso sol-gel en México. *Ciencia Ergo Sum*, 183-188.
- Rauf, M., & Ashraf, S. (2009). Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chemical Engineering Journal*, 10-18.
- Rojas, R. (2002). Sistema de Tratamiento de aguas Residuales. *Curso Internacional "Gestión Integral de Tratamiento de Aguas Residuales"*, (p. 20).
- Saharan , V., Pinjari, D., Gogate, P., & Pandit, A. (2014). Advanced Oxidation Technologies for Wastewater Treatment: An Overview. In V. Ranade, & V. Bhandari, *Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse* (pp. 141-191). India: Elsevier.
- Sakka, S. (2013). Sol-Gel Process and Applications. In S. Somiya, *Handbook of Advanced Ceramics* (pp. 883-904). Japan: Elsevier.
- Salud, O. M. (2019, Junio 14). *Nota descriptiva: Agua*. Retrieved from <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water#:~:text=El%20agua%20contaminada%20puede%20transmitir,zonas%20con%20escasez%20de%20agua>.

- Schweitzer, L., & Noblet, J. (2018). Chapter 3.6- Water Contamination and Pollution. *Green Chemistry*, 261-290.
- Shindhal, T., Rakholiya, P., Varjani, S., Pandey, A., Ngo, H., Guo, W., . . . Taherzadeh, M. (2020). A critical review on advances in the practices and perspectives for the treatment of dye industry wastewater. *Bioengineered*, 70-87.
- Skinder, B. M., Uqab, B., & Ganai, B. A. (2020). Bioremediation: A Sustainable and Emerging Tool for Restoration of Polluted Aquatic Ecosystem. *Fresh Water Pollution Dynamics and Remediation*, 143-165.
- Slawomir, M. (1988). Energy gap and density in SiO₂ polymorphs. *Physics and Chemistry of Minerals*, 271-273.
- Smolentseva, E., Simakov, A., Bloshapkin, S., Estrada, M., Vargas, E., Sobolev, V., . . . Fuentes, S. (2012). Gold catalysts supported on nanostructured Ce-Al-O mixed oxides prepared by organic sol-gel. *Applied Catalysis B: Environmental*, 117-128.
- Soltani, D. C., Khoramabadi, S., Godini, H., & Noorimothlagh, Z. (2015). The application of ZnO/SiO₂ nanocomposite for the photocatalytic degradation of a textile dye in aqueous solutions in comparison with pure ZnO nanoparticles. *Desalination and Water Treatment*, 1-8.
- Stanley, R., Jebasingh, J., & Manisha, V. (2019). Enhanced sunlight photocatalytic degradation of methylene blue by rod-like ZnO-SiO₂ nanocomposite. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 134-143.
- Supaka, N., Juntongjin, K., Damronglerd, S., Delia, M., & Strehaiano, P. (2004). Microbial decolorization of reactive azo dyes in a sequential anaerobic-aerobic system. *Chemical Engineering journal*, 169-176.
- Suresh, M., & Sivasamy, A. (2020). Fabrication of graphene nanosheets decorated by nitrogen-doped ZnO nanoparticles with enhanced visible photocatalytic activity for the degradation of Methylene Blue dye. *Journal of Molecular Liquids*, 317.
- Thammachart, M., Meeyoo, V., Risksomboon, T., & Osuwam, S. (2001). Catalytic activity of CeO₂-ZrO₂ mixed oxide catalysts prepared via sol-gel technique: CO oxidation. *Catalysis Today*, 53-61.

- Torres Delgado, G., Zúñiga Romero, C., Mayén Hernández, S., Castanedo Pérez , R., & Zelaya Angel, O. (2008). Optical and structural properties of the sol-gel prepared ZnO thin films and their effect on the photocatalytic activity. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 55-59.
- Yadav, N., Koshore, A., Naz, I., & Saroj, S. (2020). A review on advanced physico-chemical and biological textile dye wastewater treatment techniques. *Environment Science Botechnology*, 543-560.
- Yang , X., & Wang, D. (2018). Photocatalysis: From Fundamental Principles to Materials and Applications. *Applied Energy Materials*, 6667-6693.