BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

"EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DEL AZUL DE METILENO MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA (ZnO/TiO_2) Y BIODEGRADACIÓN CON CONSORCIOS BACTERIANOS."

TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO DE INGENIERO AMBIENTAL

PRESENTA:

LUIS ANGEL GARCIA FLORES

DIRECTORA DE TESIS:

DRA. GABRIELA PÉREZ OSORIO

CODIRECTOR DE TESIS:

DR. JOSÉ CARLOS MENDOZA HERNÁNDEZ

MARZO, 2022 **PUEBLA, PUE.**

Índice

Introducción 7
Objetivos 9
General 9
Específico 9
Capítulo 1. Antecedentes 10
1.1 Uso del agua en la industria 11
1.2 Tintes y pigmentos. El uso de los colorantes 12
1.3 Contaminación por colorantes. Cambios químicos, físicos y biológicos 14
1.4 Tratamiento de aguas residuales 16
1.4.1 Técnicas ampliamente usadas a nivel municipal e industrial 17
1.4.2 Técnicas alternativas y en desarrollo 18
1.5 Fotocatálisis heterogénea 20
1.6 Uso de distintos catalizadores. Énfasis en el ZnO/TiO_2 23
1.7 Métodos de caracterización del catalizador 25
1.8 Técnicas de biodegradación 25
1.9 Enfoque del uso de las cepas 28
1.10 Cuantificación de la degradación 29
Capítulo 2. Metodología 30
2.1 Síntesis del catalizador 31
2.2 Caracterización del catalizador 31
2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX) 31
2.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) 31
2.2.3 Espectroscopia Dispersiva de Energía (EDE) 32
2.3 Pruebas fotocatalíticas 32
2.4 Procedimiento para la prueba fotocatalítica 32
2.5 Pruebas de degradación bacteriana 33
2.6 Propagación 33
2.7 Obtención del inóculo 34
2.8 Preparación de buffer de fosfatos 34
2.9 Preparación del medio mínimo mineral 34
2.10 Preparación de los consorcios 35

2.11 Ensayos de degradación bacteriana 35
2.12 Prueba de oscuridad 36
2.13 Evaluación de la degradación mediante espectrofotometría UV-Vis 36
2.14 Cinética de reacción 37
Capítulo 3. Resultados y Discusión 38
3.1 Identificación de las características generales del catalizador 39
3.1.1 Morfología superficial 39
3.1.2. Composición química elemental 40
3.1.3 Estructura cristalina del catalizador 41
3.2 Pruebas fotocatalíticas 41
3.3 Porcentaje de degradación 46
3.4 Degradación con consorcios bacterianos 47
Capítulo 4. Conclusiones 53
Bibliografía 53

Índice de tablas

Tabla 1. Características típicas de efluentes textiles. Fuente: modificada de (Yaseen & Scholz, 2019) 16

Tabla 2. Potencial redox de agentes oxidantes. Fuente: (Al-Mamun, M, Kader, Islam, & Khan, 2019) 23

Tabla 3. Cepas bacterianas utilizadas. Fuente: Elaboración propia 33

Tabla 4. Preparación de medio mínimo mineral. Fuente: (Belimov, y otros, 2005) 35

Tabla 5. Promedio de la composición de los elementos químicos expresada en porcentaje peso del catalizador ZnO/TiO_2. Fuente: Elaboración propia 41

Tabla 6. Concentración del colorante azul de metileno tras la prueba de oscuridad. 43

Tabla 7. Concentraciones de azul de metileno en tratamiento fotocatalítico. 45

Tabla 8. Absorbancia y porcentaje de degradación del colorante con el catalizador ZnO/TiO_2. 46

Tabla 9. Resultados de biodegradación en el consorcio 1. 47

Tabla 10. Resultados de biodegradación en el consorcio 2. 48

Tabla 11. Resultados de biodegradación en el consorcio 3. 49

Tabla 12. Concentraciones finales de colorante en las muestras. 49

Tabla 13. Porcentaje de degradación en cada consorcio bacteriano. 50

Tabla 14. Resultados para la determinación del orden de reacción de degradación en la prueba biodegradativa. 51

Tabla 15. Coeficientes de correlación correspondiente a cada orden de reacción. 51

Tabla 16. Resultados finales de las pruebas degradativas. 52

Índice de figuras

Figura 1. Obtención de ZnO/TiO_2(3.36% ZnO). Procedimiento de impregnación. 31
Figura 2. Consorcios bacterianos 35
Figura 3. Imágenes obtenidas mediante MEB a 500 y 2000 amplificaciones de ZnO/TiO_2. 39
Figura 4. Imágenes obtenidas mediante MEB a 5000 y 10000 amplificaciones de ZnO/TiO_2. 40
Figura 5. División de espectros para el análisis EDE del catalizador ZnO/TiO_2 40
Figura 6. Patrones de DRX del catalizador sintetizado ZnO/TiO_2. 41
Figura 7. Curva de calibración del colorante azul de metileno en las muestras acuosas. 42
Figura 8. Absorbancia del azul de metileno en blanco y con catalizador tras prueba de oscuridad. 43
Figura 9. Espectros de absorción UV-Vis del proceso fotocatalítico para azul de metileno sin catalizador (blanco). 44
Figura 10. Espectros de absorción UV-Vis del proceso fotocatalítico para azul de metileno con el catalizador ZnO/TiO_2. 44
Figura 11. Disminución de concentración de Azul de metileno en reactor blanco y con catalizador. 45
Figura 12. Resultados de la biodegradación con el consorcio 1. 48
Figura 13. Resultados de biodegradación en el consorcio 2. 48
Figura 14. Resultados de biodegradación en el consorcio 3. 49
Figura 15. Concentraciones finales de colorante en las muestras acuosas. 50

Introducción

Desde que se tiene registros de la historia de la humanidad, la adición de color a las obras humanas ha sido una práctica recurrente en cada actividad antrópica, esto es apreciable en la utilización de plantas, flores y frutos que contenían antocianinas como pigmentos vegetales usados desde la prehistoria. A su vez, los colorantes se han visto inmiscuidos en leyendas, historias y guerras, como es el caso del azafrán (cuyo componente principal es la crocina), pigmento que debido a su alta demanda y escasez resulto ser iniciador de la “guerra del azafrán” en el siglo 14 (Willard, 2001)

Hoy en día, el uso de colorantes se ha diversificado a gran escala en múltiples ramas industriales, especialmente en las de manufacturación. Una de estas ramas donde los colorantes se han visto implicados, y la más contaminante en cuanto a la emisión de colorantes en aguas, es la industria textil, la cual, además de la afectación al color visible de las aguas receptoras del efluente proveniente de textilerías, también provoca alteraciones en parámetros de calidad del agua, como la demanda química de oxígeno (DQO) (800 a los 1600 mg/L), el incremento de pH a alcalino (9-11) y la cantidad de sólidos totales (6000-7000 mg/L) (Cortazar, Olivares, Escalante, & Gonzáles, 2014).

La contaminación por tintes en el agua ha presentado una grave y creciente preocupación en las últimas décadas. Algunos de los colorantes más usados por la industria, y encontrados en los efluentes, son el índigo, remazo amarillo y azul de metileno. La preocupación concerniente a estos contaminantes radica en su potencial carcinogénico y en las altas cantidades y concentraciones que se emiten por parte de las textilerías (Arce, 2018).

En referencia al azul de metileno, es un colorante ampliamente usado en la industria. Se encuentra presente en productos como en tintes para cabello y es usado en la aplicación de color en papel, algodones, lanas y pieles de animales. (Ramos & Blanco, 2017). Este colorante posee características fototóxicas, puesto que produce oxígeno en estado activado, lo que lo hace ser considerado como un carcinógeno exógeno por oxidación del ADN (que se traduce en un aumento de la probabilidad de mutaciones genéticas) (Arce, 2018)

Los potenciales efectos tóxicos que poseen los colorantes en los efluentes provenientes de la industria evidencian la necesidad del desarrollo de técnicas y tecnologías para la degradación de estos contaminantes. A su vez, es necesario considerar los logros en materia de degradación de colorantes para poder progresar en la investigación de técnicas degradativas eficientes para lograr aminorar el impacto negativo que tiene la presencia de colorantes en cuerpos de agua.

Debido a la creciente descarga de contaminantes colorantes en los cuerpos de agua en el transcurso del siglo XX y XXI, es necesario desarrollar técnicas que permitan la degradación de estos contaminantes para reducir el impacto ambiental de las actividades antrópicas en los ecosistemas.

Por tal motivo, el uso de técnicas degradativas, como la fotocatálisis heterogénea, resultan económica y ecológicamente atractivas debido a los niveles de degradación en contaminantes que se han alcanzado con esta técnica. Como ejemplo de ello está el uso de TiO_2 como catalizador, cuya eficiencia ha sido comprobada en repetidas experimentaciones para la degradación de contaminantes usando radiación en el espectro UV-Vis, siendo evidenciado como una técnica efectiva para la remoción de contaminantes emergentes en aguas residuales (Margarita, Arrieta, & Colina, 2019).

Sumado a ello, múltiples investigaciones se han realizado con respecto a la biodegradación de contaminantes en el agua, logrando niveles de degradación desde 37.73% para pesticidas orgánicos mediante consorcios bacterianos (Trejo, Ovando, & Cervantes, 2018) y superiores al 90% en caso de colorantes textiles usando consorcios de hongos (Rojas & Hormaza, 2016). No obstante, en ambos trabajos citados es apreciable que el tiempo necesario para la degradación de los contaminantes es mucho mayor (varios días) en comparación con otros métodos.

El uso de técnicas de biodegradación posterior al uso de técnicas de degradación fotocatalítica resulta una propuesta interesante para la evaluación de la degradación de colorante azul de metileno, puesto que el uso en serie podría implicar un mejor proceso de degradación, viéndose reflejados en niveles degradativos mayores en comparación con el uso por separado de cada técnica.

Objetivos

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.

Específico

1. Sintetizar ZnO/TiO_2 (3.36% ZnO) del TiO_2 comercial Degussa P25 con solución 1M de nitrato de zinc hexahidratado ($Zn(NO_3)_2*6H_2O$).
2. Caracterizar el catalizador por Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia 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 propuesto.
4. Realizar pruebas de biodegradación con las bacterias *Pseudomona putida B44*, *Serratia K120, Pseudomona 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.

Capítulo 1.
Antecedentes

1.1 Uso del agua en la industria

El agua es un recurso indispensable para la vida en general. Tanto para la vida orgánica como para procesos bióticos y abióticos, seres vivos microscópicos hasta ecosistemas completos dependen del agua. Los seres vivos están conformados, en su mayoría, por un 70 % de agua o más. En el ser humano, el porcentaje de agua alcanza casi dos terceras partes de su masa, estando presente en tejidos corporales, fluidos y órganos. Tan necesaria es el agua para la vida del ser humano que éste no podría sobrevivir más de 3 o 4 días sin agua.

En el desarrollo fisiológico de los seres vivos, el agua funge un papel esencial para este proceso. Es esencial para procesos como la digestión (absorción de nutrientes y eliminación de desechos). Además, el agua ayuda a mantener la temperatura del cuerpo en niveles adecuados mediante la traspiración y evaporación por la piel (FundaciónAquae, s.f.)

Sumado a la importancia biológica del agua, también es un bien imprescindible para el desarrollo socioeconómico, energía y producción de alimentos y productos. La importancia que esta tiene en la sociedad en general tiene como consecuencia que las alteraciones, deficiencias o escasez de este recurso propicien problemáticas relevantes a nivel nacional y mundial. En condiciones de baja calidad del agua se presentan problemáticas de salud, carencias económicas, sanitarias y de seguridad.; en el caso de la escasez del agua, todas las anteriores situaciones se ven acentuadas, amenazando al desarrollo social, económico, cultural y, en general, de toda la población en todos los estratos socioeconómicos.

Estos potenciales problemas relacionados con la baja calidad del agua o disponibilidad de la misma son especialmente apreciables al considerar la distribución en cuanto al uso del agua a nivel mundial en distintos sectores. La agricultura consume el 70% del consumo total, la industria el 20% y el resto se divide entre usos domésticos y otras actividades (ISO, 2019). La UNESCO ha advertido en el Programa Mundial de los Recursos Hídricos que, si no se adoptan medidas para el control y adecuada administración del recurso hídrico, se alcanzará un déficit de agua de un 40% en los próximos 15 años. Puesto que una de las principales razones del crecimiento económico de un país es su desarrollo industrial, se espera que, al aumentar la cantidad de actividades industriales, también aumente el uso de agua por sus respectivas actividades.

En México, el porcentaje en cuanto al uso de agua se asemeja a las cifras dadas previamente. De acuerdo con las estadísticas de la CONAGUA (2011), la extracción de agua por parte del sector agrícola es del 75.7%, con un total de 67.7 mil hm^3, mientras que la industria autoabastecida (es decir, que extraen el agua a utilizar directamente de cuerpos de agua superficiales y subterráneas) constaba del 4.9% del total del agua utilizada (4.2 mil hm^3) en el 2019.

Si bien es verdad que la cantidad de agua utilizada por la industria autoabastecida es comparativamente mucho menor al agua destinada para el sector agrícola, es importante destacar que con respecto al año 2009, se registró un incremento de la concesión de agua de origen subterráneo del 36.5%, derivado del aumento de la actividad industrial en el país.

Los principales sectores industriales involucrados en la extracción de agua, tanto superficial como subterránea son la industria química, azucarera, petrolera, de la celulasa (entre la que se encuentra la industria textil) y el papel (CONAGUA, 2019).

En las últimas décadas se ha incrementado el grado de rigurosidad en cuanto al monitoreo de los efluentes de las actividades industriales, obedeciendo a una mayor supervisión del cumplimiento de las normas aplicables por parte de las autoridades competentes, esto siendo aplicable con mayor alcance en las industrias grandes. No obstante, las pequeñas y medianas empresas suelen no están tan reguladas en comparación con las grandes empresas, por lo cual estas tienden a verter sus aguas residuales a la red de drenaje municipal o a los cuerpos de agua cercanos, implicando un grado relevante de contaminación y, por consiguiente, de afectaciones al ambiente y a la salud de terceros (Sáenz, 2017).

Estos efluentes suelen contener contaminantes de distintas naturalezas, siendo químicos, físicos o biológicos, por lo que para la disminución de los efectos adversos producidos en el ambiente por los contaminantes presentes en los afluentes de las industrias en México es necesario la implementación de técnicas de tratamiento y sistemas de remoción de contaminantes. Algunas de estas técnicas para la disminución de contaminantes en el agua consta de trenes de tratamiento, los cuales, funcionando en tres etapas (pretratamiento, tratamiento primario y tratamiento secundario) logran la remoción de una importante cantidad de agentes químicos, físicos y biológicos en el agua procedente de procesos industriales, usando cribado, lagunas de sedimentación, procesos de oxidación avanzada, reactores biológicos, desinfectantes químicos, entre otros (GCTratamiento, 2019).

Si bien ya existen procesos con relevante eficiencia usados a nivel industrial, existen algunos contaminantes que no son removibles o degradable en los procesos estándar de los trenes de tratamiento en la mayoría de las PTAR.

1.2 Tintes y pigmentos. El uso de los colorantes

El color es la percepción visual de la forma en la que un material o sustancia es capaz de reflejar la luz al ojo del observador; es radiación en el espectro electromagnético que se encuentra en la región visible (400-700 nm). Este color es causado por los electrones y enlaces de la molécula que da el color (denominada cromóforo). Estas moléculas (principalmente orgánicas) tienen un sistema de

enlaces múltiples que mediante la absorción selectiva de la luz da lugar a la percepción de colores específicos (Marcano, 2018).

Esta cualidad de color está asociada con los colorantes y pigmentos, los primeros son compuestos orgánicos que transfieren un color semipermanente, mientras que los segundos son sustancias insolubles que se dispersan mediante un medio adecuado (se usan principalmente en plásticos, pinturas y tintas de imprenta) (Sanz, s.f.). Bien se conocen las múltiples pinturas rupestres encontradas en diversas cuevas y monolitos alrededor del mundo, pasando por las pinturas renacentistas y los vitrales de las edificaciones eclesiásticas del medievo. Hoy en día, el uso de sustancias para la adición de color a productos y bienes materiales se ha diversificado y aumentado a escalas nunca antes vistas gracias al desarrollo industrial.

A nivel industrial, los colorantes tienen un papel relevante en la producción de consumibles según el giro industrial del que se hable. Por ejemplo, en la industria alimenticia los colorantes son usados para dar mayor atractivo a alimentos y bebidas, como aditivos. Son varios los colorantes usados en la industria alimenticia, como ejemplo de ello tenemos el caramelo en polvo para las bebidas oscuras, pan y cárnicos; el carmín en confiterías y lácteos; natural annato para quesos y margarinas; amarillo natural para platos preparados a base de arroz, entre muchos otros. Estos colorantes son extraídos de fuentes naturales, como es el caso de los carotenoides, las xantofilas, la clorofila, entre otros, o pueden ser producidos por medios artificiales por síntesis química (López A. , 2017), aunque la tendencia actual prefiere aquellos obtenidos por medios vegetales.

Otra rama industrial en la cual los colorantes se ven inmersos es la industria farmacéutica. En esta industria los colorantes son usados para diferentes propósitos, pudiendo ser utilizados como indicadores de mezcla, para impartir color o como un agente o fármaco en sí, ejemplo de esto es la tartrazina, que es un colorante artificial de la familia azo usado en la industria alimentaria, farmacéutica y cosmética, que proporciona un color amarillo al solubilizarse en agua (Ulloa, Zavala, & Sisniegas, 2015). Como se evidencia en lo anterior, al igual que ocurre en la rama alimenticia, los colorantes usados por las farmacéuticas pueden ser naturales o sintéticos y pueden pertenecer a varias familias químicas según su estructura.

Los colorantes en los medicamentos y alimentos pueden ayudar a disminuir los efectos de agentes externos ambientales como la luz o la temperatura sobre los alimentos o medicamentos, aumentando el tiempo de vida de los mismos, aunque estos deben ser primeramente aprobados si cumplen con las características mínimas para ser parte de un medicamento o cosmético, como la inocuidad, el poder de coloración adecuado, facilidad de incorporación al producto, estabilidad frente a la luz y temperatura, entre otras (Suárez, Barbosa, Pinzón, & Barreto, 2007)

Quizá la industria que mayor cantidad de colorantes utiliza es la industria textil, la cual usa una serie de operaciones unitarias para poder impregnar de color a la

materia por trabajar (algodón, lana, fibras sintéticas, entre otras). No solamente la industria textil se destaca en la cantidad de colorante que utiliza en sus procesos, sino que también utiliza una gran variedad de colorantes para agregar diferentes colores a las telas que se elabora. Estos colorantes son de diversas familias, algunas de las más utilizadas son los colorantes de la familia azo, los cuales cuentan con un grupo cromóforo C-N=N-C, siendo el grupo de colorantes más usados a nivel mundial, con un total de elaboración en el mercado cercano al 70% (Zaruma, Proal, Hernández, & Salas, 2018).

Concerniente a los colorantes utilizados en la industria textil y farmacéutica y al tema del presente trabajo, el colorante azul de metileno es un colorante usado principalmente para la tinción de algodón, seda y madera. Si bien no es considerado un compuesto extremadamente tóxico, si puede causar afecciones en los ecosistemas, al cuerpo humano y animales, puesto que cuando se ingiere puede causar náuseas, vómitos, confusión mental, entre otras. Este colorante es usado principalmente por su alta solubilidad, brillo y resistencia de naturaleza catiónica (Moreno, Figueroa, & Hormaza, 2012).

Como este, hay muchos otros colorantes que por sus características químicas son preferibles para determinadas actividades de coloración y tinción en diferentes ramas industriales, haciendo que, aunado al continuo crecimiento económico basado en la industrialización de los países, México incluido, exista un aumento en la demanda, utilización y emisión de colorantes tanto naturales como sintéticos para satisfacer las necesidades de producción de las industrias. Esto implica que, al verse incrementado la cantidad y variedad de colorantes utilizados en la industria, también tendrá una consecuente descarga a los cuerpos de agua y sistema de drenaje para aquellas industrias que utilicen agua como solvente de impregnación de los colorantes y tintes, por lo cual, se sugiere un aumento en la problemática de descargas de contaminantes, específicamente de colorantes, a los cuerpos receptores.

1.3 Contaminación por colorantes. Cambios químicos, físicos y biológicos

La contaminación, a nivel global, ha sido un tema recurrente en el último siglo. Se puede definir a la contaminación ambiental como “la introducción o presencia de sustancias, organismos o formas de energía en ambientes o sustratos a los que no perecen o en cantidades superiores a las propias de dichos sustratos, por un tiempo suficiente, y bajo condiciones tales, que esas sustancias interfieren con la salud u la comodidad de las personas, dañan los recursos naturales o alteran el equilibrio ecológico de la zona” (Albert, 2016). Si bien los casos de contaminación ambiental se originaron a finales de siglo XVIII, durante la revolución industrial, y agravados posteriormente por la segunda guerra mundial, se incrementó de manera sustancial el consumo de energía, extracción de materias primas y producción en masa de

sustancias y productos sintéticos, por lo que la capacidad natural de degradación y normalización de los agentes contaminantes al ambiente se vio rebasado por la cantidad de contaminantes emitidos.

Hoy en día la contaminación es un tema de interés mundial. La OMS ha indicado que más de una cuarta parte de las defunciones de niños menores de 5 años son consecuencia de la contaminación. Aire contaminado en espacios cerrados, insalubridad del agua y de higiene inadecuada causan la muerte de 1.7 millones de niños menores cada año (OMS, 2017). Es apreciable que una gran cantidad de las afecciones que causan la muerte a millones de menores están relacionadas con la baja o nula disponibilidad de agua potable, o en caso de que se tenga acceso a esta, un factor de riesgo es que se accedan a fuentes de agua que se encuentren contaminadas por algún agente derivado de las actividades antrópicas.

Es entonces cuando la contaminación del agua por actividades industriales resulta en un tema de preocupante importancia, ya que las actividades industriales, derivado de sus actividades, liberan efluentes de aguas residuales, los cuales, de no tratarse, ponen en riesgo la salud no solo del ambiente y de la flora y fauna aledaña a las descargas industriales, sino que también es un factor que pone en peligro la vida de seres humanos ajenos a las actividades industriales realizadas. El agua procedente de efluentes textiles contiene altos niveles en la demanda biológica de oxígeno, demanda química de oxígeno, nitrógeno, color, acidez, alto contenido de sólidos suspendidos y sólidos disueltos, surfactantes, metales pesados, entre otros (Masum, 2016).

Si bien existen métodos para el tratado de aguas residuales industriales, no se trata el cien por ciento del agua emitida por las industrias. (Montiel, Vergara, & Torres, 2019) mencionan que, en algunos estados de México, como Morelos, solamente se tratan 65.56 $m^3\ s^{-1}$ de los 211.36 $m^3\ s^{-1}$ de aguas residuales industriales emitidas al alcantarillado, implicando solo un 51.33% de agua tratada, descargando 8.6 millones de toneladas de DBO_5 al año, siendo hasta 7 veces mayor a la DBO_5 descargados en las aguas residuales municipales no tratadas del mismo estado. Sumado a la baja proporción de agua dulce y potable en comparación con el agua salada existente, la contaminación por vertidos industriales es notoriamente un problema tanto ambiental como económico y social.

Retomando a la industria textil, esta es una de las industrias más contaminantes para los cuerpos de agua. Las actividades textiles constan de una serie de operaciones para el tratado de algodón, lana, fibras sintéticas y teñido de las telas. Tras estas actividades, las textilerías descargan efluentes líquidos con una naturaleza contaminante diversa, conteniendo sales inorgánicas, almidón, peróxidos, EDTA, tensoactivos, enzimas, surfactantes y, los de interés para el presente trabajo, tintes y colorantes (Zaruma, Proal, Hernández, & Salas, 2018).

Los tintes emitidos por las actividades industriales son uno de los principales contaminantes presentes en las aguas residuales; industrias como las

farmacéuticas, alimentos, textil (principalmente), entre otras, se caracterizan por ser importantes emisores de tintes en sus efluentes. En el trabajo realizado por (Yaseen & Scholz, 2019) se presenta una extensa investigación sobre los efluentes provenientes de la industria textil, en la cual se presentan las características fisicoquímicas más comunes reportadas por otros investigadores.

Tabla 1. Características típicas de efluentes textiles. Fuente: modificada de (Yaseen & Scholz, 2019)

Fuente de referencia	Temperatura (°C)	pH	Color (Pt-Co)	DQO (mg/L)	DBO (mg/L)	TDS (mg/L)	SST (mg/L)
(Ghaly, Ananthashankar, Alhattab, & Ramakrishnan, 2014)	35-45	6-10	50-2500	150-12000	80-6000	2900-3100	15-8000
(Kehinde & Aziz, 2014)	21-62	6.95-11.8	50-2500	150-30000	100-4000	2900-3100	15-8000
(Hussein, 2013)	33-45	5.5-10.5	-	150-10000	100-4000	1500-6000	100-5000
(Upadhye & Joshi, 2012)	35-45	6-10	50-2500	150-10000	100-4000	100-4000	100-5000
(Kalra, Mohan, Sinha, & Singh, 2011)	35-45	6-10	50-25000	150-12000	80-6000	1800-6000	100-5000
(Al-Kdasi, Idris, Saed, & Guan, 2005)	-	7-9	50-2500	150-12000	80-6000	2900-3100	15-8000
(Eswaramoorthi, Dhanapal, & Chauhan, 2008)	35-45	6-10	-	1000-1500	300-500	8000-12000	200-400

Estas características de los efluentes provenientes de la industria textil representan un daño a los cuerpos de agua receptores, puesto que los parámetros dados para que un agua sea considerada como segura para su uso doméstico y/o potable distan mucho de las presentadas en la tabla anterior, siendo la característica de color la que más se destaca en cuanto a la desviación con los valores límite para su consumo, siendo los valores dados en el común de los efluentes de las industrias textiles de 25 a 1250 veces mayor (Orellana, 2005).

1.4 Tratamiento de aguas residuales

Para lograr la remoción o disminución de la concentración de contaminantes en los efluentes, existen sistemas de tratamiento de agua residual que se utilizan para la reducción de las concentraciones de contaminantes y la eliminación de agentes patológicos en los efluentes municipales y de las industrias.

Estos sistemas suelen tener criterios de selección principalmente basados en parámetros económicos y técnicos, considerando el tipo de agua residual, el caudal que maneja y las variaciones del mismo, la concentración de los contaminantes, criterios para la descarga del efluente tratado a un cuerpo receptor o su potencial uso, entre otras (Noyola, Morgan-Sagastume, & Güereca, 2013).

Si bien ya existen y son usados equipos y sistemas convencionales para la remoción o disminución de la concentración de los contaminantes en las aguas residuales, también existen métodos o alternativas aún en investigación y desarrollo para aumentar el grado de eficiencia de remoción de contaminantes o para la eliminación de contaminantes emergentes que no son comúnmente removidos mediante el uso de métodos convencionales o tradicionales.

1.4.1 Técnicas ampliamente usadas a nivel municipal e industrial

Los métodos más comunes para la remoción de contaminantes en aguas residuales, tanto de origen municipal como industrial, constan de plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) o estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR), estos dos términos hacen referencia a una planta destinada para el tratamiento o depuración de efluentes de actividades industriales o de una población, y eliminar sustancias y agentes contaminantes que vulneren el equilibrio ecológico y puedan ser emitidas a algún cuerpo de agua de manera segura, o bien, ser usada para reutilización directa (Rodríguez, 2020).

Básicamente, los tratamientos convencionales de las EDAR se dividen en 3 o 4 etapas. De acuerdo con (Belzona Inc, 2010), (Rodríguez, 2020) y (Noyola, Morgan-Sagastume, & Güereca, 2013)estas son:

1. Pretratamiento o tratamiento preliminar: Esta etapa consiste en métodos físicos para la separación de material sólido de mayor tamaño, arenas y grasas presentes en el agua. Se suelen usar cribas o rejillas, desarenadores, flotadores o desgrasadores.
2. Tratamiento primario: Consta de procesos fisicoquímicos para remover la mayor cantidad de sólidos disueltos y suspendidos (60%) y reducir la DBO_5 (30%). Algunos de estos procesos involucran tamizado, filtración, sedimentación, flotación, adsorción, absorción, desorción, oxidación química, coagulación y floculación, precipitación e intercambio iónico.
3. Tratamiento secundario: También conocido como tratamiento biológico, su principal objetivo es la remoción de la materia orgánica mediante el uso de microorganismos, pudiendo ser procesos aerobios o anaerobios.
4. Tratamiento terciario: Esta fase se usa principalmente cuando deben cumplirse condiciones de salida especialmente estrictas. Al ser un proceso de “pulido”, puede omitirse esta fase si no es necesario alcanzar un grado de potabilidad en el agua. Por lo general también incluye un proceso de

desinfección para eliminar cualquier organismo patógeno presente en el agua.

Como se especificó anteriormente, la EDAR o PTAR no son siempre iguales y algunos procesos pueden incluir más equipos y tecnologías que otros según el tiempo de agua residual tratada y las características de salida de la misma.

No obstante, la mayoría de las EDAR no están diseñadas para tratar contaminantes específicos, por lo que, si bien se logra reducir levemente la concentración de estos, no alcanzan niveles de remoción importantes. Esto implica un problema posterior a las PTAR, puesto que, si bien se remueven contaminantes y se disminuyen concentraciones de compuestos tóxicos, al no estar específicamente destinadas a tratar un contaminante en específico, resulta en la liberación de compuestos dañinos al corto y largo plazo (como conservantes alimenticios, pesticidas, fármacos, entre otros) (Rodríguez, 2020). Por lo que nuevamente es apreciable la necesidad de aplicar técnicas específicas para remover con eficiencia determinados contaminantes en los efluentes de actividades industriales y poblacionales.

1.4.2 Técnicas alternativas y en desarrollo

Además de las técnicas convencionales de tratamiento de aguas residuales, existen algunas alternativas naturales que buscan la reintegración del agua al ecosistema usando micro y macroorganismos para la atenuación de los contaminantes en el agua.

Una de estas técnicas naturales, mencionadas en el trabajo de (Dávila & Lozada, 2017), es el entramado de raíces, que consiste en la depuración del agua residual mediante el contacto con microrganismos presente sen las raíces de algunas plantas (como tule o carrizos). Este método también es llamado humedales horizontales y es una opción atractiva para el tratamiento de aguas grises domésticas; no obstante, tiene múltiples limitaciones, como la poca selectividad o cantidad de contaminantes que puede eliminar, además de que para el uso de este método se requieren áreas de terreno muy extensas, que para los volúmenes manejados a nivel industrial serian prácticamente insostenibles.

Por lo anterior, las alternativas naturales, aunque buena opción para aguas residuales domésticas, no son una alternativa viable en el caso de tratamiento de contaminantes (específicamente de colorantes) provenientes de la industria, por lo que es necesario indagar otras opciones para la degradación de estos contaminantes.

En continuidad con métodos alternativos para la remoción de contaminantes procedentes de aguas residuales, se han registrado distintos métodos para ello.

(Cavides, Muñoz, Perdomo, Rodríguez, & Sandoval, 2015) hace mención de métodos alternativos para la remoción de contaminantes, específicamente de metales pesados. Algunos de estos métodos alternativos son la fitorremediación (previamente mencionada), el uso de biopolímeros, hidrogeles y cenizas volantes (parecidas al carbón activado). Si bien se han mostrado como métodos atractivos para la remoción de contaminantes, tienen el inconveniente de que son métodos de adsorción, es decir, los contaminantes son retenidos en la superficie de los materiales o sustancias, pero no son degradados ni eliminados en cuanto a su estructura química, por lo que para la degradación de contaminantes se han implementado otras alternativas.

Una de estas alternativas que logran la degradación de los contaminantes son las técnicas electroquímicas. Los métodos electroquímicos para la degradación de contaminantes se fundamentan en la degradación oxidativa de compuestos químicos a través de reacciones anódica (Méndez, Briceño, & Gonzáles, 2009). Como ejemplo del uso de métodos electroquímicos se encuentra la electrocoagulación, la cual consiste en la inducción de una corriente eléctrica en el agua residual para desestabilizar las formas en que los contaminantes se encuentran presentes, suspendidas o en emulsión (Arango, 2005).

Estas técnicas han sido investigadas usando distintos contaminantes y diferentes electrodos para evaluar su grado de eficiencia. (Zhang, Wei, Zhao, Chen, & Yao, 2020) exponen la viabilidad y alta eficiencia de los métodos electroquímicos para la eliminación de colorantes en el agua residual al utilizar un electrodo compuesto de PbO_2-ZrO_2, logrando niveles de degradación del colorante azul bromofenol de hasta el 96.9% después de 90 minutos de electrólisis a una concentración de colorantes de 30 mg/L. No solamente en colorantes, sino que estas técnicas electroquímicas se han mostrado eficientes en la degradación de compuestos químicos como el clorobenceno, logrando remociones del carbono orgánico total en la muestra analizada de hasta 92.6% usando con electrodo conductor de polvo de diamante (Yin, y otros, 2016).

No obstante, la naturaleza de estas técnicas deja en evidencia sus inconvenientes, puesto que requieren de una corriente eléctrica para ser llevados a cabo, de un medio conductor propicio y de que la sustancia a degradar se encuentre aislada de otras sustancias para prevenir reacciones secundarias indeseadas. Por ello, otras alternativas deben ser revisadas que puedan obtener niveles de degradación de contaminantes sin depender de la aplicación de energía eléctrica. Curiosamente, el estudio de las técnicas electroquímicas daría paso al siguiente método de degradación mencionado y al de mayor relevancia para el presente trabajo.

En alternativa a la técnica anteriormente mencionada, se pueden considerar los métodos fotocatalíticos. Estos métodos se caracterizan por un fotocatalizador particulado suspendido en una disolución o puesto en contacto con un sustrato en fase gaseosa u acuosa, irradiado con energía suficiente para producir foto-

excitación. El fundamento de esta técnica yace en la propiedad de un material sólido para producir que los electrones en la banda de valencia de un compuesto se exciten hacia la banda de conducción y dejen huecos de electrones en la primera banda, generando excitones (e^- y h^+). De esta forma, la fotocatálisis suministra los requerimientos energéticos para que las reacciones se lleven a cabo (como la hidrólisis del agua para generar hidrógeno y oxígeno). Las investigaciones sobre esta técnica tienen su origen desde mediados del siglo XX, pero tuvo un incremento exponencial desde 1972 tras el descubrimiento de la hidrólisis electroquímica usando TiO_2 como electrodo y platino como contraelectrodo (Nevárez, Espinoza, Quiroz, & Ohtani, 2017)

Dada la naturaleza de esta técnica degradativa ha sido considerada como un método ambientalmente amigable que atiende a la problemática de la creciente descarga de contaminantes a los cuerpos de agua. Por lo anterior, esta técnica de degradación de contaminantes será el método usado para la evaluación de la degradación del colorante azul de metileno, puesto que esta técnica ha sido continuamente mencionada como eficiente para la remoción de contaminantes en el agua.

1.5 Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea, en la que el semiconductor y el reactante se encuentran en diferentes fases, es considerada una tecnología avanzada de oxidación (TAO), la cual es una tecnología de muy reducida aplicación y difusión en países con economía emergente, como distintos países de América Latina. Estos procesos se basan en fenómenos fisicoquímicos capaces de producir alteración en la estructura química de los contaminantes. Las principales ventajas de las TAOs son mencionadas por (Litter, 2001), los cuales son:

- Transforman químicamente al contaminante (no solo lo cambian de fase)
- Por lo general se consigue la mineralización completa del contaminante
- Por lo general no generan lodos residuales
- Muy útiles para contaminantes refractarios resistentes a otros tipos de degradación, como la biológica
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (ppb)
- No se forman subproductos de reacción o se forman en bajas concentraciones
- Ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos (como la desinfección)
- Por lo general mejoran las propiedades organolépticas del agua
- Pueden consumir mucha menos energía que la implementada en otros métodos
- Tiene principal aplicación como pretratamiento antes de un tratamiento

biológico

De esta forma, los métodos de oxidación avanzada presentan evidentes ventajas ante métodos convencionales.

Como se mencionó previamente, las investigaciones de la fotocatálisis heterogénea se vieron impulsadas con el descubrimiento del uso del TiO_2 como material propicio para llevar a cabo reacciones fotocatalíticas. Desde la segunda mitad del siglo XX se han implementado investigaciones con métodos fotocatalíticos en los que se han variado la fuente de radiación, al material catalizador y los contaminantes a degradar.

Por ejemplo, se han realizado investigaciones en las que se han usado materiales cerámicos como el B_4C/SnO_2 (también llamado carburo de boro sobre dióxido de estaño). En este caso es apreciable como, mediante el uso de un material no metálico montado sobre una superficie de un óxido metálico, es capaz de lograr una degradación de 97.38 y 79.41% en contaminantes como Novacron Huntsman rojo y azul de metileno respectivamente en un lapso de 20 minutos usando solamente radiación solar (Singh, y otros, 2018), evidenciando la flexibilidad de esta tecnología para adaptarse a distintos catalizadores y distintas fuentes de energía.

En el caso de investigaciones usando fuentes fijas de radiación UV-Vis, se ha comprobado la eficiencia de remoción de contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales industriales. Este grado de remoción de contaminantes se efectuó al evaluar el carbono orgánico total (COT) y la Demanda Química de Oxígeno (DQO) del agua analizada. Se encontró que la combinación del óxido de bismuto (III) montado sobre el dióxido de titanio lograron un grado de remoción mayor que el TiO_2 puro bajo una fuente de radiación Xe de 20W a 10 cm de distancia sobre la superficie reaccionante (longitud de onda de 365 nm), teniendo como resultado una disminución de un 47.8% de COT y de 35.2% para la DQO tras 5 horas de tratamiento (López, Almanza, Acosta, & Suárez, 2016).

Algunas investigaciones se han enfocado en la degradación de compuestos plaguicidas como el ácido 2, 4- diclorofenoacético (2,4-D) y el 2,4-diclorofenol (2,4-DCP). En la investigación de (Aziz, y otros, 2017) se comparan tres métodos de mineralización de estos contaminantes: ozonificación, fotocatálisis y plasma no térmico generada en una descarga de barrera dieléctrica (DBD). En esta investigación se determinó que el método más eficiente para la degradación de los contaminantes era la ozonificación, logrando remover 67% de 2,4-D y 73% de 2,4-DCP tras 90 minutos de tratamiento. No obstante, se observó que en la aplicación de ozonificación combinada con fotocatálisis (TiO_2) se alcanzaban niveles de mineralización completa tras 60 minutos de tratamiento, con una remoción casi total de COT. Esto evidencia que los procesos fotocatalíticos son viables para ser usados con otras técnicas degradativas para mejorar la eficiencia de remoción de contaminantes en aguas residuales.

Retomando el primer catalizador mencionado y del que parte toda la investigación de la fotocatálisis heterogénea, el TiO_2 ha sido, aún hasta el día de hoy, el principal catalizador utilizado, ya sea por sí solo o como soporte de otros materiales metálicos y no metálicos, además de variar en cuanto a la forma y posición del catalizador. Un ejemplo de ello es apreciable en el trabajo de (Zuo, y otros, 2014) en el que se usó un fotocatalizador a base de TiO_2 impregnado con diatomeas para aprovechar los microporos del material. La efectividad de estos materiales para degradar el colorante azul de metileno fue alta, pues a concentraciones de 15 y 35 ppm se observa una degradación completa en 20 y 40 minutos respectivamente. La peculiar desventaja en el uso de estos materiales yace en que los poros del polvo de diatomeas suelen taparse, disminuyendo o evitando los procesos fotocatalíticos.

El uso del dióxido de titanio como catalizador en la fotocatálisis heterogénea es, como se ha podido apreciar con algunos ejemplos anteriores, una propuesta que aun hoy en día es atractiva para la experimentación y uso en la degradación de contaminantes presentes en aguas residuales. Además de ser eficiente y fácil de conseguir y preparar, su intervalo de banda o “band gap” es de 3.03 eV (en forma de rutilo) y 3.2 eV (en forma de anatasa), lo cual lo hace un semiconductor más propenso a promover reacciones fotocatalizadas en comparación con otros materiales, como el ZnO (3.35 eV) o el SnO_2 (3.6 eV) (Delsouz, Saleh, Abdul, & Wan, 2017). Como dato adicional, la longitud de onda de la radiación incidente en el TiO_2 para que se efectúa la fotocatálisis es de 400 nm, es decir, longitudes de UV cercanos al UV-A. En los métodos fotocatalíticos, variables de relevancia en métodos catalíticos como la temperatura se vuelven secundarios, siendo la principal variable la incidencia de luz en el fotocatalizador (Herrmann, 2002)

Para analizar el grado de efectividad del TiO_2 como catalizador es necesario entender los mecanismos de reacción que ocurren en la oxidación fotocatalítica, los cuales son:

1. Transferencia de masa de un contaminante orgánico desde la fase líquida a la superficie del TiO_2.
2. Absorción del contaminante orgánico hacia la el fotón activado en la superficie del TiO_2.
3. Reacción de fotocatálisis en la superficie del TiO_2.
4. Desorción del contaminante orgánico degradado (intermedio/producto mineralizado).
5. Transferencia de masa del contaminante degradado de la región de interface al fluido.

Los pasos más lentos determinan la tasa general de reacciones ejecutadas durante la degradación de los compuestos orgánicos, siendo las etapas más lentas la 2, 3 y 4 en comparación con las etapas 1 y 5. En la mecánica de reacción de los procesos

fotocatalícos, la degradación de los compuestos orgánicos se debe principalmente a la producción del radical OH* el cual tiene un potencial de oxidación mayor a otros oxidantes.

Tabla 2. Potencial redox de agentes oxidantes. Fuente: (Al-Mamun, M, Kader, Islam, & Khan, 2019)

	Potencial de oxidación (V)	Poder de oxidación relativo
Radical OH	2.80	2.06
Ozono	2.07	1.52
Peróxido de hidrógeno	1.77	1.30
Radical perhidroxil	1.70	1.25
Permanganato	1.68	1.24
Dióxido de cloro	1.57	1.15
Cloro	1.36	1
Oxígeno	1.20	0.88

Para la generación de radicales OH*, la radiación UV-Vis incidente en el fotocatalizador genera huecos fotogenerados, los cuales reaccionan con OH^- o H_2O, generando el radical OH*.

Si bien estos mecanismos proveen un método eficiente para la remoción de contaminantes orgánicos, existe una desventaja en la fotocatálisis mediante TiO_2 y es que existe una recombinación entre el electrones fotogenerado por el catalizador (e_{CB-}) y el hueco fotogenerado (h_{VB}^+), es decir, en lugar de que el proceso de electrón hueco fotogenerado de lugar a la formación del radical OH* que eventualmente dará paso a la degradación de los contaminantes orgánicos, este proceso se inhibe naturalmente, aumentando las pérdidas energéticas. Es por ello que, para aumentar la eficiencia del tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos y disminuir la recombinación de e_{CB-} y de h_{VB}^+ se han investigado dos formas principales, el cambio en la morfología del catalizador y el dopaje y co-dopaje con otros metales y no metales (Al-Mamun, M, Kader, Islam, & Khan, 2019).

El dopaje y co-dopaje mediante algunos metales como el V, Zn, Cr, Mn, Al, Co, Fe, Ni, Ag, Au, Pt, Pd, Bi ha sido ampliamente usado para reducir la brecha energética y aumentar la absorción de radiación en la región UV para el TiO_2, aumentando la eficiencia de la fotocatálisis. Como ejemplo de ello (Gao, Zhou, & Yuan, 2015) mostraron que el dopaje de TiO_2 con Zn^{2+} añadido por calcinación a una temperatura de 550°C con una concentración de Zn a 0.372% (másico) mostraba una eficiencia en la remoción del colorante Rhodamina B del 98.7% tras 50 minutos de tratamiento.

1.6 Uso de distintos catalizadores. Énfasis en el ZnO/TiO_2

Siguiendo con el uso de TiO_2 con otros materiales para el mejoramiento de su fotoactividad podemos mencionar el uso de ZnO. La síntesis y utilización de ZnO y TiO_2 en conjunto ha sido evaluada por distintos autores, comprobando que la efectividad del uso de compositos de óxidos de semiconductores posee una mayor actividad fotocatalítica en comparación con los semiconductores por sí solos (Wang, Yang, Li, Li, & Wang, 2010), de los cuales, el ZnO y el TiO_2 son los materiales más atractivos debido a sus propiedades fotocatalíticas (Taghavi, y otros, 2018).

(Upadhyay, Rajput, Pathak, Kumar, & Purohit, 2018) muestran como mediante un composito de ZnO: TiO_2 en una preparación de polvo preparado por el método sol-gel se realizó la evaluación del grado de efectividad de dicho composito usando distintos reactantes, entre ellos el colorante orgánico azul de metileno, mostrando una efectividad de remoción de color de hasta 90% tras una hora de exposición a una fuente de luz proveniente de una lámpara de tungsteno (longitud de onda mayor a 420 nm), esto debido a que el uso en conjunto de estos dos semiconductores proveen un una brecha energética suficientemente baja (definida experimentalmente entre 3.3 y 3.1 eV) logrando propiciar reacciones fotocatalizadas y dificultando la recombinación de electrones libre y hueco, mismos que disminuyen la eficiencia de la reacción.

El ejemplo anterior mostró la efectividad del uso del composito ZnO/TiO_2 como eficiente fotocatalizador usando como fuente energética luz visible proveniente de una lámpara de tungsteno, no obstante, los efectos fotocatalíticos se pueden ver incrementados bajo luz en la región UV-Vis. En su respectiva investigación, (Pant, y otros, 2020) muestran como el composito $ZnO\text{-}TiO_2$, montado sobre nano fibras de carbón, tiene una capacidad de degradar fotocatalíticamente al colorante azul de metileno con una concentración de 10 ppm casi al 100% usando una lámpara ultravioleta (λ=365 nm), mostrando una degradación mayor en comparación con otros semiconductores (TiO_2 NFs y ZnO) con un 66 y 65% de degradación respectivamente. Las nano fibras de carbono sirvieron como soporte y promotor de la adsorción en el fotocatalizador; no obstante, el TiO_2 y el ZnO fueron los materiales que más contribuyeron a las reacciones fotocatalíticas, en especial este último, quien mostro influenciar grandemente la eficiencia de degradación del colorante.

Los ejemplos e investigaciones sobre la efectividad del uso de ZnO con TiO_2 son muy variados, (Takin, Kiziltas, & Ungan, 2020) muestran su efectividad para degradar el colorante Naranja G mediante ZnO/TiO_2 en capa fina, mencionando a su vez que la longitud de onda de la radiación incidente en el composito para lograr una eficiente reacción fotocatalítica está por debajo de 400 nm. De la misma forma, (Amorós, y otros, 2017) también menciona la posible utilización de estos semiconductores en conjunto para la degradación oxidativa de diuron (un plaguicida), siendo otra evidencia del potencial del ZnO/TiO_2 como fotocatalizador también para otras sustancias orgánicas.

1.7 Métodos de caracterización del catalizador

Ahora bien, en la formulación y elaboración de los catalizadores es importante asegurarse que al sintetizar dichos materiales estos posean características morfológicas y una composición adecuada para asegurarse de que se llevará acabo los ensayos degradativos satisfactoriamente sin que existan compuestos contaminantes en el catalizador y que posterior a los ensayos se pueda conocer si su forma o composición fueron efectivamente factores relevantes en la degradación observada. Para ello se usan algunos métodos para la caracterización de los materiales, por ejemplo:

- Difracción de Rayos X (DRX): Este método se basa en la irradiación con rayos X a una muestra, la cual absorbe y emite rayos X exclusivos de la muestra misma, con una longitud de onda y energía característica de cada elemento. Gracias a esta radiación es posible realizar un análisis cuantitativo y cualitativo de una muestra, sin necesidad de llevar a cabo algún ensayo destructivo para la muestra (Gonzáles L. , 2017). Ayuda a comprender la estructura del material

- Microscopia Electrónica de Barrido (MEB): Esta técnica usa un haz de electrones emitido con una aceleración de entre 200 V y 30 keV que viajan en vació a través de una columna, mediante el cual se hace pasar el haz de electrones por diferentes lentes electromagnéticas y, mediante un sistema de deflexión, es posible obtener un barrido superficial de la muestra gracias a los electrones secundarios, retro-dispersados, rayos X, entro otros, cuya señal es captada por distintos detectores que brindan información sobre la morfología y estructura superficial de la muestra analizada (Labrada & Peña, 2017). Permite conocer la morfología superficial del material analizado.

- Espectroscopia Dispersiva de Energía (EDE): Esta técnica se basa en la energía liberada por un material en forma de rayos X al ser excitada por medio de una fuente de energía externa, provocando que el material expulse un electrón de núcleo, el cual tiene un espectro característico basado en su átomo de origen (ThermoFisher, 2021), por lo cual esta técnica permite analizar la composición de un volumen de muestra en específico según sus átomos constituyentes.

1.8 Técnicas de biodegradación

Previamente se hizo mención a una técnica alternativa de remoción de contaminantes en aguas residuales, la fitorremediación, la cual consiste del uso de plantas como los carrizos para retener los contaminantes en las raíces de dichas

plantas y que, eventualmente, estos sean degradados. No obstante, esta es solo una de las técnicas de biodegradación existentes.

Primero que nada, la biodegradación se puede definir como el resultado de algún proceso o conjunto de procesos de un compuesto orgánico llevado a cabo por un organismo vivo, como bacterias, hongos, protozoos, entre otros. Estos procesos son de especial importancia debido a que de esta forma se pueden eliminar compuestos nocivos y tóxicos para el ambiente en donde se encuentren, además de permitir la restitución de elementos esenciales para la formación y crecimiento de distintos organismos. En otras palabras, la biodegradación involucra ventajas considerables, ya que, mediante procesos naturales relacionados con el metabolismo de distintos organismos, es posible recuperar elementos de importancia biológica al medio ambiente, como nitrógeno, carbono orgánico, etc (Branco, 1984).

Métodos físicos y químicos han sido usados a través del desarrollo de la ciencia y tecnologías de remoción de contaminantes, pero estos se han mostrado limitados por la eficiencia de sus procesos, costos y los productos resultantes del intento de eliminación de contaminantes. No obstante, el tratamiento de efluentes textiles mediante el uso de microorganismos, enzimas procedentes de microbios o una combinación de ambos has sido métodos que ofrecen mejores resultados en comparación con otros meramente físicos o químicos, destacándose por sus procesos no tóxicos, su muy bajo costo de instalación y su amigabilidad con el medio ambiente (Jamee & Siddique, 2019). Si bien es cierto que varios autores han reconocido las limitaciones de los procesos biológicos para la eliminación de contaminantes en aguas por decoloración o mineralización, los métodos biotecnológicos son considerados éticos y han sido posicionados como procesos eficientes y prometedores para su desarrollo y utilización en el futuro (Lellis, Fávaro, Pamphile, & Polonio, 2019).

Como ejemplo de lo anterior, se han desarrollado distintas técnicas para lograr la degradación de compuestos contaminantes como son los bifenilos policlorados (PCB), los cuales son contaminantes orgánicos persistentes (COP) que comprometen la salud del ecosistema en el que se encuentren. En su investigación, (Arbeli, 2019) describe los problemas de estos contaminantes, pues si bien la producción de estos fue prohibida en el Convenio de Estocolmo el 23 de mayo de 2001, aún existen muchos sitios contaminados alrededor del mundo dadas las características recalcitrantes de los COPs.

Las investigaciones en cuanto al uso de sistemas biológicos no se limitan solamente a los COPs; la degradación de otros contaminantes, como los colorantes, usando microorganismos ha sido un tema frecuentemente investigado, especialmente al tratarse de consorcios bacterianos. La ventaja del uso de consorcios de microorganismos frente a los monocultivos es el aumento de la tasa de eliminación de colorante, esto debido a que los consorcios tienen una mayor producción de las enzimas degradativas, así como la mayor generación de distintas isoformas en las

enzimas, teniendo como ejemplo la producción de lacasas, las cuales aunque son producidas por una gran cantidad de organismos como plantas, hongos, bacterias y cianobacterias, se ven mayormente producidas en consorcios, comparando la misma producción con monocultivo (Gonzáles, Villagómez, Madariaga, Castro, & Gonzáles, 2019).

La degradación de colorantes también se ha visto diversificada en cuanto al uso de distintos organismos y distintas técnicas para su degradación. Considerando las limitantes de los procesos biológicos para la degradación de colorantes contaminantes, es posible el emplear reactores empacados para la obtención de mejores niveles de degradación. (Castellanos & Gonzáles, 2017) mostraron que el colorante Rojo Reactivo 272 puede ser degradado usando consorcios bacterianos, principalmente pseudomonas, en un biorreactor empacado con carbón activado, con resultados de degradación superiores al 80% tras 4 horas de tratamiento.

De la misma forma, se han realizado investigaciones referentes a la degradación del colorante azul de metileno mediante el uso de microorganismos. Como ejemplo de ello podemos considerar el trabajo realizado por (Bharti, y otros, 2019), en el cual se exponen distintos métodos para lograr la degradación del azul de metileno utilizando bacterias procedentes de muestras de agua rica en colorantes de una industria que produce alfombras en Varanasi, India. Las técnicas utilizadas fueron uso de células libres, batch inmovilizado y biorreactor de cama empacado, siendo este último el que mostró una mayor eficiencia. En su investigación se mostró que, usando el método de biorreactor de cama empacado se obtenían niveles de remoción del azul de metileno de hasta 87% a concentraciones de 500 ppm tras 10 horas de experimentación, encontrando que el organismo más factible para la degradación es la especie *Alcaligenes faecalis* (A. *faecalis*). Esta investigación evidencia que los bioprocesos no solamente son amigables con el medio ambiente, sino que también son capaces de lograr niveles de degradación equiparables a aquellos métodos fisicoquímicos previamente mencionados.

Si bien es cierto que los procesos de degradación que involucran a organismos biológicos y sus derivados muestran notorias ventajas como sus bajos costos de operación, repercusiones ambientalmente positivas y su facilidad de operación, operativamente presentan dos limitantes que dificultan su uso a gran escala. Los tiempos de operación y la potencialidad de subproductos más tóxicos que los contaminantes originales.

En cuanto al tiempo de degradación, es evidente que, en los ejemplos previamente mencionados, los tiempos necesarios para que mediante los bioprocesos se alcancen niveles de degradación comparables con procesos como los fotocatáliticos y electroquímicos, que suelen durar horas, se requieren de varios días de operación, pudiendo ser hasta 30 días (Ortíz, Sánchez, Castrejón, Dantan, & Popoca, 2013), manteniendo condiciones controladas de nutrientes, temperatura, pH, presión, entre otros, para que la degradación se alcance con niveles aceptables. Sumado a ello,

(Silva, Dall'Oglio, Vasconcelos, & Morals, 2021) mostraron con su investigación sobre la degradación del colorante Rojo Congo mediante la cepa *Shieanella xiamenensis G5-03* que se pueden alcanzar niveles de decolorización del agua contaminada con el colorante después de tan solo 10 horas de tratamiento; no obstante, se mostraba la aparición de compuestos tóxicos (bencidinas), las cuales para efectos de la experimentación, dificultaba el crecimiento de semillas de *Ocimum basilicum* y *Eruca sativa*, por lo que para la disminución de la concentración de este y otros compuestos aromáticos, era necesario aumentar el tiempo de experimentación 12 veces más (ahora 120 horas) para reducir la concentración del compuesto a casi un tercio de su valor original (de 17.2 mg L^{-1} a 5.3 mg L^{-1}).

1.9 Enfoque del uso de las cepas

Para el presente trabajo se consideró la posibilidad de la degradación del colorante azul de metileno mediante el uso de consorcios bacterianos usando diferentes cepas. Las cepas que a continuación se mencionarán fueron elegidas con base a los trabajos presentados por (Mendoza, Perea, Arriola, Martínez, & Pérez, 2016) y (Mendoza, Vega, Silveti, Arriola, & Pérez, 2015), en los que se mostró el potencial de dichos microorganismos para la degradación de contaminantes mediante bacterias del género *Pseudomonas y Serratia* respectivamente.

- *Pseudomona B03*: La *Pseudomona putida* es una bacteria tipo gran-negativas, con capacidad de secretar enzimas que permiten la degradación de compuestos contaminantes en el medio ambiente. Con anterioridad se ha demostrado que estas bacterias son eficientes para la degradación de hidrocarburos, como en el trabajo de (Izmalkova, y otros, 2013) en el que se evidenció el potencial de algunas cepas de la bacteria *Pseudomona* para la degradación de naftaleno. Es por la capacidad de estos microorganismos de degradar hidrocarburos por lo cual esta bacteria fue aislada de un sitio contaminado con hidrocarburos. De igual forma, (Mendoza, Vega, Silveti, Arriola, & Pérez, 2015) demostraron que estas bacterias son capaces de, mediante biopelículas, retener y degradar compuestos plaguicidas, como la permetrina y la cipermetrina, por lo cual se demuestra que esta bacteria tiene un alto potencial para ser usados en distintos procesos de biorremediación.

- *Pseudomona putida B44*: De la misma forma que la B03, esta bacteria posee un alto potencial de degradación de contaminantes, como hidrocarburos, pesticidas y colorantes, además de ser uno de los géneros más abundantes en la presencia de lodos activados y para la degradación de compuestos fenólicos, siendo efectivo en su uso como cepa individual o en consorcios microbianos (Gonzáles R. , 2016)

- *Serratia K120*: Las bacterias del tipo *Serratia* son parte de la familia de las Enterobacterias. Hasta ahora se conoces 14 especias de bacterias *Serratia*,

de las cuales ocho están relacionadas con infecciones en humanos (Herra & Falkiner, 2017). El potencial de este género de bacterias en biorremediación ha sido puesto a prueba por distintos autores; (Mendoza, y otros, 2019) muestran que son promotores en la fitoestabilización de metales, ayudando al crecimiento de plantas en sitios contaminados. De la misma forma (Verma, 2003) muestran que bacterias del género *Serratia* son capaces de decolorizar químicamente los colorantes Ranocid Fast Blue y Procion Brilliant Blue, los cuales alcanzan una decoloración de hasta el 90% tras 8 y 5 días de tratamiento, esto debido a la producción de enzimas extracelulares como lacasas y manganeso peroxidasas.

- *Serratia MC 156*: Este género ha sido identificado y utilizado en la remediación de contaminantes derivados de actividades mineras, demostrando su efectividad para la reducción de concentraciones de metales como aluminio, plomo, cadmio y hierro al ser utilizado conjuntamente con procesos de fitoremediación mediante *Brassica juncea* L. (mostaza india), junto con otras cepas promotoras de crecimiento vegetal como *Serratia K120, Enterobacter K125, Serratia MC107, Serratia MC119 y Enterobacter MC156* (Mendoza, y otros, 2019)

- *Serratia MIC 107:* De la misma forma, este género se ha identificado como un promotor de crecimiento bacteriano en sitios contaminados con metales pesados. Además de ello, estas bacterias aumentan la actividad enzimática (por ejemplo, de ureasa e hidrogenasa) en sitios contaminados con hidrocarburos (Brutti, Beltrán, & García, 2018), por lo que su habilidad biodegradativa también puede deberse principalmente a su actividad enzimática extracelular.

1.10 Cuantificación de la degradación

Para la cuantificación de la degradación después de cada etapa se usará la técnica de espectrofotometría de UV-Vis; si bien, esta técnica posee algunas limitantes, como la necesidad de utilizar únicamente luz monocromática y soluciones diluidas, resulta un método analítico de utilidad para encontrar las concentraciones del colorante a degradar durante el transcurso de las pruebas degradativas.

Posterior a la cuantificación de la concentración del analito de interés, es posible determinar la eficiencia de remoción del colorante en términos porcentuales, para lo cual se puede utilizar la formula presentada en (Upadhyay, Rajput, Pathak, Kumar, & Purohit, 2018) y (Pant, y otros, 2020) la cual es:

$$D(\%)\left[\frac{Co-Ct}{Co}\right]*100 \qquad \text{(ecuación 1)}$$

Capítulo 2.
Metodología

2.1 Síntesis del catalizador

Se obtuvo un catalizador ZnO/TiO_2(3.36% ZnO), mediante una impregnación a TiO_2 comercial con una solución 1 M de etanol con nitrato de zinc hexahidratado $Zn(NO_3)_2 6H_2O$ de 500 ml, de acuerdo al procedimiento indicado en la figura 1. (Moradi, Aberoomand-Azar, Raels-Farchid, Abedini-Khorrami, & Hadí, 2016)

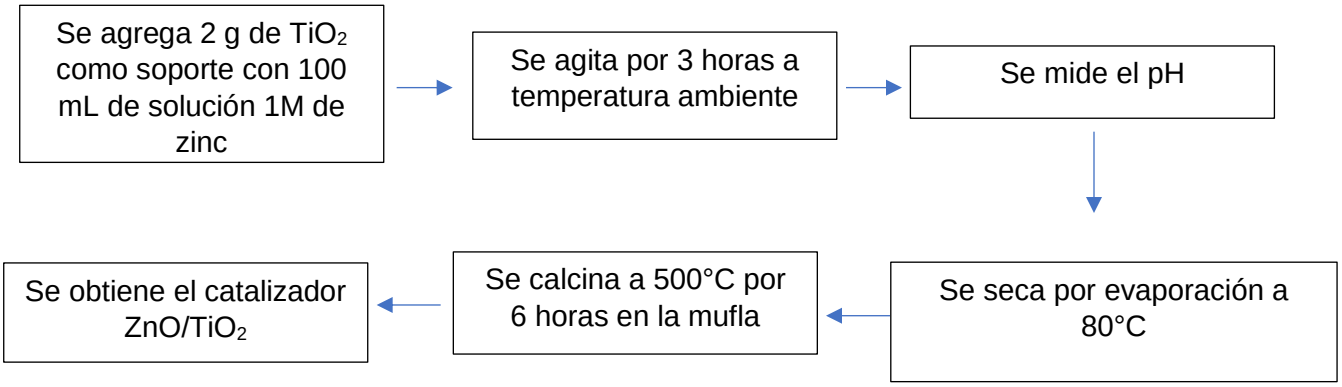

Figura 1. Obtención de ZnO/TiO_2(3.36% ZnO). Procedimiento de impregnación.

2.2 Caracterización del catalizador

2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Los patrones de difracción de rayos-X de los diferentes catalizadores, se pudieron obtener con un difractómetro Bruker modelo D8 Discover, utilizando como fuente Cu Kα 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, entre otras, por la base de datos del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD por sus siglas en inglés). Esta técnica fue usada para analizar aspectos relacionados con la estructura cristalina del soporte que poseen el catalizador sintetizado.

2.2.2 Microscopia 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 pudo obtener las imágenes de la morfología superficial (tanto de electrones secundarios como electrones retrodispersados).

2.2.3 Espectroscopia 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. Esto sirvió para analizar la composición de un volumen de muestra en específico según sus átomos constituyentes.

2.3 Pruebas fotocatalíticas

El estudio de la degradación de este compuesto (azul de metileno) se hizo a partir de un reactor solar no concentrado, del tipo Cilindro Parabólico Compuesto (CPC), el cual se diseñó a partir de los siguientes componentes:

- 2 tubos (reactor) de Pyrex-BoroSilicato de 1.5 pulgadas de diámetro y 1 metro de longitud
- Aireadores (ELITE 799) con el fin de mantener disperso al catalizador por todo el reactor y así tener más contacto con la muestra 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.
- Conexiones para los tubos utilizados
- 2 condensadores o enfriadores para evitar la evaporación de las muestras
- Bombas de recirculación de agua

El colector solar se colocó con orientación de norte a sur (ángulo de 19°, latitud que corresponde a la ciudad de Puebla) para asegurar la máxima incidencia de luz solar. Este colector solar fue montado en la facultad de Ingeniería Química de la BUAP. La radiación solar se monitoreó con ayuda de los datos del meteorológico nacional (CONAGUA, s.f.)

2.4 Procedimiento para la prueba fotocatalítica

1. Se la solución de colorante azul de metileno de 50 ppm
2. Se pesó 0.08 g del catalizador ZnO/TiO_2 (3.36% de ZnO)
3. Se colocó el colector solar en un área donde la incidencia de rayos de sol no

tuviera interferencia, con una orientación norte sur.
4. Se colocaron 800 mL de la solución de azul de metileno en los reactores
5. Se añadió el catalizador en uno de los reactores, dejando el segundo libre para que se maneje como blanco.
6. Se encendió el flujo de aire de la bomba de circulación. Desde ese momento se registró la hora de inicio de las mediciones.
7. Se tomó una alícuota de 10 ml cada dos horas para su posterior evaluación mediante la técnica de espectrofotometría de UV-VIS.
8. Una vez terminado el proceso fotocatalítico, aproximadamente a las 15:00 horas, se recolectó la muestra sobrante y se almacenó a temperatura ambiente sin incidencia solar

2.5 Pruebas de degradación bacteriana

Para las pruebas de degradación bacteriana, se utilizaron 5 cepas diferentes, de las cuales 3 de ellas provienen de jales mineros y se caracterizan por ser promotoras del crecimiento vegetal. (Mendoza, Perea, Arriola, Martínez, & Pérez, 2016); mientras que los dos restantes se aislaron de un sitio con derrame de hidrocarburos (Mendoza, Vega, Silveti, Arriola, & Pérez, 2015). La siguiente tabla muestra las cepas, género y lugar de aislamiento de las cepas utilizadas. Las cepas se mantuvieron en caldo Luria Bertani (LB) hasta su utilización, siguiendo las pautas para la inoculación de cepas bacterianas descritas en (Pérez, Hernández, Arriola, Castillo, & Mendoza, 2020).

Tabla 3. Cepas bacterianas utilizadas. Fuente: Elaboración propia

Cepa	Género	Lugar de aislamiento
B03	*Pseudomonas*	Sitio contaminado con hidrocarburos
B44	*Pseudomonas*	Sitio contaminado con hidrocarburos
K120	*Serratia*	Jales mineros
MC107	*Serratia*	Jales mineros
MC156	*Serratia*	Jales mineros

2.6 Propagación

Se utilizó 200µL de cada una de las cepas en tubos de ensayo con 10 mL de caldo LB por 96 horas en horno de incubación a 30°C con una agitación de 80

revoluciones por minuto. 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 inoculo de las cepas ya aisladas. Esta propagación tuvo una duración de 120 horas bajo las mismas condiciones.

2.7 Obtención del inóculo

Una vez hecha la propagación, se utilizó 5 tubos Falcon con el fin de obtener la masa celular de cada cepa. Se pesó el tubo Falcon antes de esta actividad para poder obtener al final el peso neto de las bacterias.

Para la obtención del inóculo se realizó lo siguiente:

1. Limpieza y activación de la campana biológica de luz UV para poder comenzar la actividad
2. Se colocó dentro de la campana los 5 matraces Erlenmeyer que contenían las bacterias y los 5 tubos Falcon, donde se agregaron los 5 tipos de bacterias respectivamente.
3. Se añadió 50 mL de caldo LB de cada cepa a cada tubo Falcon correspondientemente etiquetado
4. Se colocó en la centrifuga a 8000 rpm por 8 minutos
5. Se sacaron los tubos de la centrífuga y se vació el sobrante en un vaso de precipitado para su desecho
6. Se repitió desde el paso 3 hasta terminar con los 200 mL de muestra en cada matraz
7. Se pesaron los 5 tubos Falcon con la masa celular obtenida

2.8 Preparación de buffer de fosfatos

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

2.9 Preparación del medio mínimo mineral

Se preparó el medio mínimo mineral sobre la solución de azul de metileno que sobró del proceso de fotocatálisis. De las muestras sobrantes de la fotocatálisis, se tomó 300 mL a los cuales se le añadieron las cantidades de minerales mostradas en la siguiente tabla.

Tabla 4. Preparación de medio mínimo mineral. Fuente: (Belimov, y otros, 2005)

	Compuesto	No. Inventario	Gramos necesarios para 1 L	Gramos necesarios para 300 mL
1	KH_2PO_4	37	0.04 g	0.12 g
2	K_2HPO_4	38	2 g	0.6 g
3	$MgSO_4$	61	0.2 g	0.06 g
4	$CaCl_2$	18	0.1 g	0.01 g
5	$FeSO_4$	58	5 mg	0.0015 g
6	H_3BO_3	3	2 mg	0.0006 g
7	$ZnSO_4$	67	5 mg	0.0015 g
8	Na_2MoO_4	45	1 mg	0.0003 g
9	$MnSO_4$	59	3 mg	0.0009 g
10	$CoSO_4$	55	1 mg	0.0003 g
11	$CuSO_4$	56	1 mg	0.0003 g
12	$NiSO_4$	63	1 mg	0.0003 g

2.10 Preparación de los consorcios

Los consorcios se conformaron dividiendo las bacterias en las muestras presentes por duplicado. Estos consorcios se formaron de la siguiente manera.

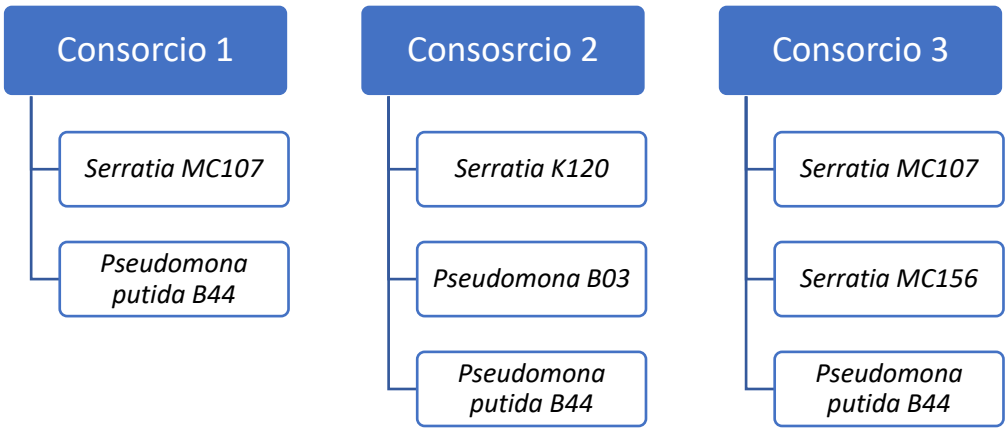

Figura 2. Consorcios bacterianos

2.11 Ensayos de degradación bacteriana

Estos ensayos se llevaron a cabo a partir de la solución coloreada obtenida al final del proceso fotocatalítico, identificando 2 muestras de acuerdo al proceso de origen,

una con el catalizador y otra con el blanco. Estas muestras se procesaron por duplicado (30 mL por muestra) por lo que en total fueron 12 muestras.

Una vez seleccionado los consorcios, se procedió al ensayo de la degradación bacteriana. A cada uno de los 12 ensayos se les colocó un medio mínimo mineral para que se tuviera los nutrimentos necesarios para que las bacterias sobrevivan.

Las 12 muestras se colocaron en el horno de incubación a 30°C sin agitación durante 5 días. A cada uno de los ensayos se les 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.

2.12 Prueba de oscuridad

Para una comprobación previa de la fiabilidad de la experimentación con respecto a los resultados obtenibles, se realiza una prueba de oscuridad, la cual consiste someter los reactivos bajo las mismas condiciones, incluyendo el bombeo y el blanco, con la excepción de que se nulifica la exposición a la luz. Esto se lleva a cabo para comprobar que la cantidad final del colorante tras la degradación es respectiva al proceso de fotocatálisis y que no existen adsorbancias del colorante sobre el fotocatalizador, implicando resultados erróneos.

2.13 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, se procedió a medir la absorbancia de todas las muestras obtenidas en las pruebas de degradación con ayuda de un fotómetro ESPECTRONIC® 20 GENESYS. Se utilizó como referencia una longitud de onda para el azul de metileno de 660 nm (Chaparro, Cabanzo, & Mejía, 2013).

Con los resultados, se pudo obtener las concentraciones de las diferentes muestras en el espectro adecuado. Estos datos se pudieron usar para calcular el porcentaje de degradación. La fórmula usada para evaluar el porcentaje de degradación es la siguiente:

$$\% = \frac{\boldsymbol{C_0 - C}}{\boldsymbol{C_0}} * \mathbf{100}$$

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

2.14 Cinética de reacción

Este estudio se realizó con el fin de evaluar la velocidad de reacción y los factores que influyen, y explicar las causas de la magnitud de dicha velocidad. La realización de este estudio permite ciertas ventajas, como:

Profundizar la naturaleza de los sistemas reaccionantes, como se forman y se rompen los enlaces químicos, así como estimar sus energías y estabilidades.

Proporciona información sobre la fuerza relativa de los diferentes enlaces químicos y la estructura molecular de los compuestos que intervienen en la reacción.

Las expresiones de velocidad que definen el orden de reacción se dan por las siguientes ecuaciones:

Cinética de orden 0:

$$-\frac{dC}{dt} = k_0 \qquad \text{ecuación (1)}$$

Ecuación integrada: $$C = C_0 - k_0 t \qquad \text{ecuación (2)}$$

Cinética de orden 1:

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C \qquad \text{ecuación (3)}$$

Ecuación integrada: $$lnC = lnC_0 - k_1 t \qquad \text{ecuación (4)}$$

Cinética de orden 2:

$$-\frac{dC}{dt} = k_2 C^2 \qquad \text{ecuación (5)}$$

Ecuación integrada: $$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k_2 t \qquad \text{ecuación (6)}$$

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

Con esto se puede analizar la cinética de la reacción para poder comprender que factores son los más relevantes en la remoción del colorante azul de metileno en los procesos fotocatalíticos y biodegradativos con consorcios bacterianos.

Capítulo 3.
Resultados y Discusión

A continuación, se presentan los resultados tras la realización de las pruebas de síntesis del catalizador y de los ensayos sobre degradación, tanto fotocatalíticos como los de biodegradación por consorcios bacterianos.

3.1 Identificación de las características generales del catalizador

3.1.1 Morfología superficial

Con la utilización de MEB, se obtuvo la figura 3, en la cual es posible observar a 500 amplificaciones que el catalizador de óxido de zinc sobre dióxido de titanio posee una morfología que asemeja a una capa semi-uniforme de partículas esféricas con forma de gránulos. Esto es más evidente en la imagen en la que a 2000 amplificaciones es posible observar las partículas granuladas con mayor detalle, observando que si bien la forma de los gránulos similar entre ellos, el tamaño de los mismos puede varias, en un intervalo de 10 a 1 µm. La figura 4 muestra con 10000 amplificaciones, a escala de 1 µm, un mayor detalle de la forma real de dichos gránulos, los cuales a dicha escala asemejan a pequeños cúmulos de materia sin una forma específica.

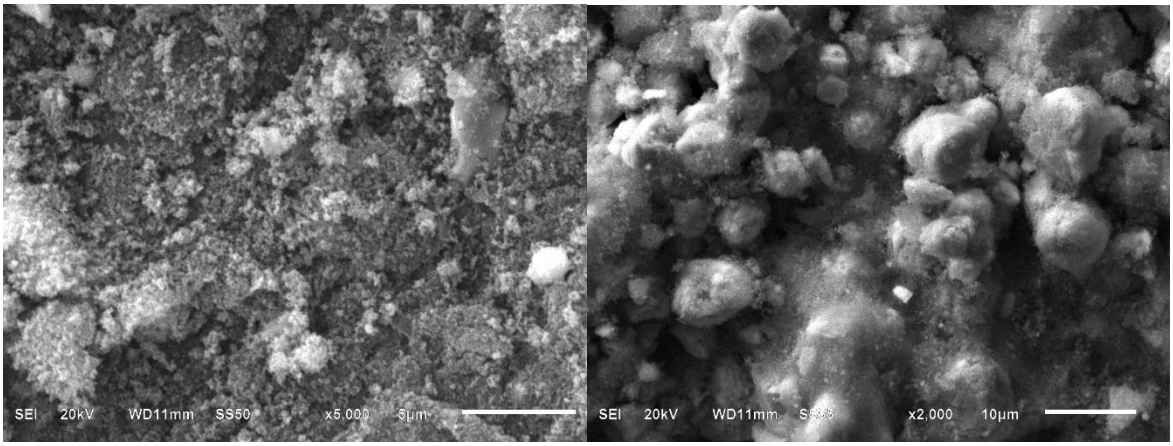

Figura 3. Imágenes obtenidas mediante MEB a 500 y 2000 amplificaciones de ZnO/TiO_2.

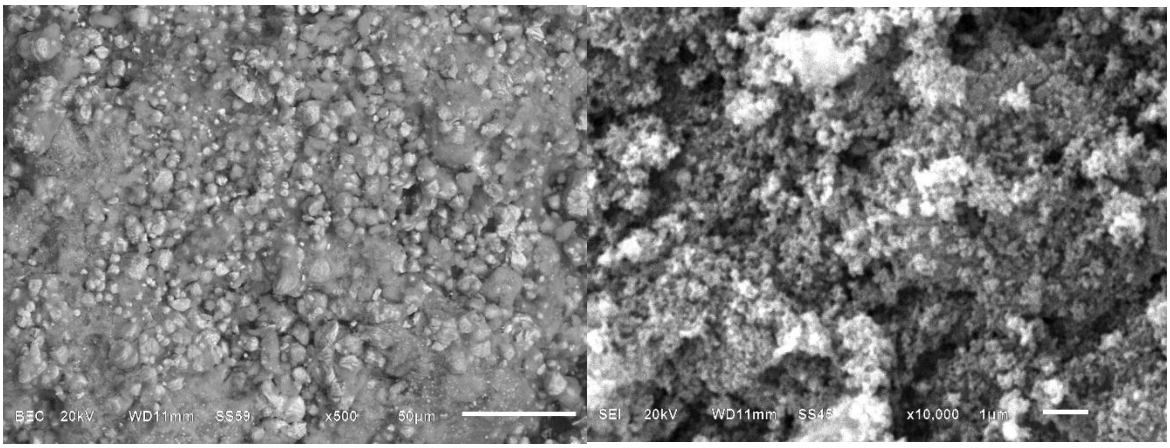

Figura 4. Imágenes obtenidas mediante MEB a 5000 y 10000 amplificaciones de ZnO/TiO_2.

3.1.2. Composición química elemental

Mediante el uso de EDE fue posible determinar la composición elemental del catalizador. La figura 5 muestra cómo se determinó el porcentaje de cada elemento que constituye al catalizador. El porcentaje peso de la muestra mostró que el Ti constituía un 29.85, el Zn un 40.34 y el oxígeno un 29.81 (Tabla 3) con lo que se confirma la pureza del catalizador.

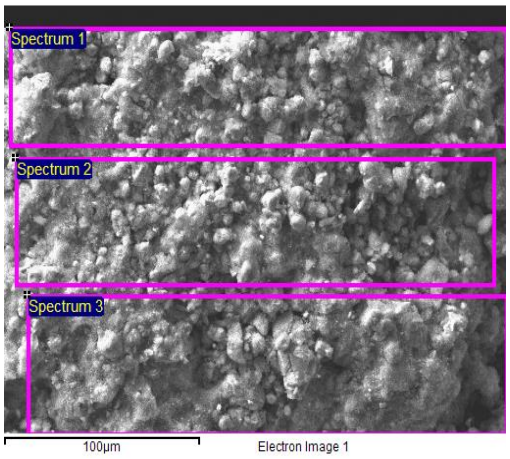

Figura 5. División de espectros para el análisis EDE del catalizador ZnO/TiO_2

Tabla 5. Promedio de la composición de los elementos químicos expresada en porcentaje peso del catalizador ZnO/TiO_2. Fuente: Elaboración propia

Espectro	Ti	Zn	O	Total
Promedio	29.85	40.34	29.81	100.00

3.1.3 Estructura cristalina del catalizador

La DRX mostró que, tras la síntesis del catalizador, se alcanzó un alto grado de cristalización. Se encontraron dos fases distintas de TiO_2, anatasa y rutilo. Los picos más altos corresponden a la síntesis del ZnO, como se muestra en la figura 6.

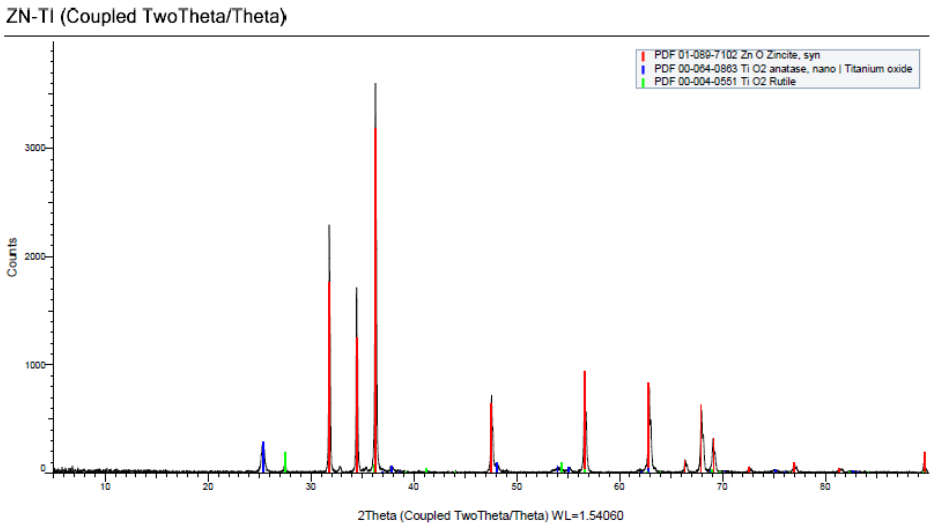

Figura 6. Patrones de DRX del catalizador sintetizado ZnO/TiO_2.

Con la información anterior, podemos afirmar que el catalizador fue sintetizado de forma satisfactoria con un alto grado de cristalinidad, especialmente en el ZnO. Por lo que este catalizador puede ser usado para las posteriores pruebas fotocatalíticas.

3.2 Pruebas fotocatalíticas

Las pruebas fotocatalíticas se realizaron de la manera especificada en la metodología. Se llevó a cabo un blanco (medio sin el catalizador), se mantuvo un flujo de aire en el reactor CPC con el catalizador y, tras la realización de las pruebas, se realizó una curva de calibración usando parámetros de concentración conocida de agua con colorante, a 10, 20, 30, 40 y 50 ppm, esto para conocer si los datos obtenidos mediante la espectroscopia UV-VIS son confiables y, de esta manera,

estimar correctamente el grado de degradación porcentual de las muestras tras las pruebas. Se obtuvo la siguiente curva de calibración.

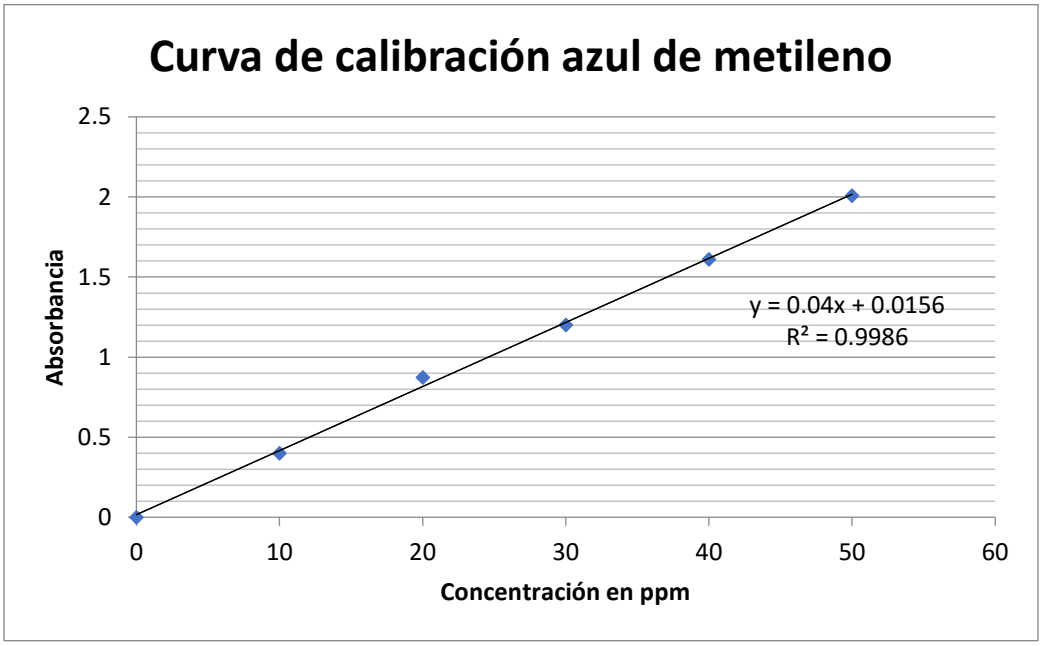

Figura 7. Curva de calibración del colorante azul de metileno en las muestras acuosas.

Esta curva de calibración nos permite observar que los datos de la concentración en ppm (para esta curva se consideraron concentraciones de 10, 20, 30, 40 y 50 ppm) del colorante en cada muestra se relacionan de manera lineal con la absorbancia característica de cada concentración, por lo que para la evaluación de la concentración de las muestras procedentes de los ensayos fotocataliticos y de biodegradación bacteriana, la aplicación de la espectrometría UV-Vis resultará confiable y adecuada, puesto que su coeficiente de determinación (R^2) es de 0.9986, considerado como aceptable según se describe en (Dosal & Villanueva, 2008).

Para verificar si la reacción no obtuvo resultados variables debido a la absorción del colorante en el catalizador, se realizó una prueba de oscuridad, en la que se repitió el experimento, pero restringiendo la incidencia de luz solar en el catalizador y el blanco, al ser puestos bajo las mismas condiciones, pero en oscuridad. El siguiente gráfico y tabla muestran los resultados de dicha prueba.

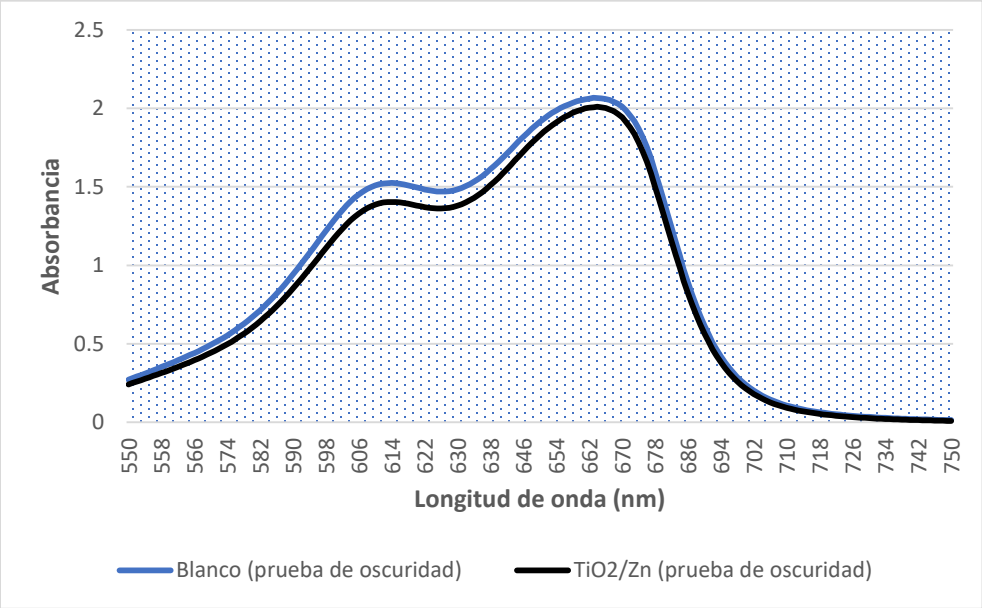

Figura 8. Absorbancia del azul de metileno en blanco y con catalizador tras prueba de oscuridad.

Tras la prueba de oscuridad, las curvas obtenidas mediante la espectrometría de UV-Vis reflejan que las diferencias después del tiempo del periodo de oscuridad entre el blanco y el medio en contacto con el catalizador son muy bajas y las diferencias se deben a las reacciones catalizadas por el ZnO/TiO_2. La baja diferencia en cuanto a su concentración es más apreciable en la siguiente tabla.

Tabla 6. Concentración del colorante azul de metileno tras la prueba de oscuridad.

	Absorbancia (a 660 nm)	**Concentración del colorante (ppm)**
Blanco	2.0649	51.3308
TiO_2/Zn (ppm)	2.0099	49.9419

Por lo anterior, podemos inferir que el catalizador no propicia la adsorción del colorante en su superficie, por lo que la experimentación es confiable.

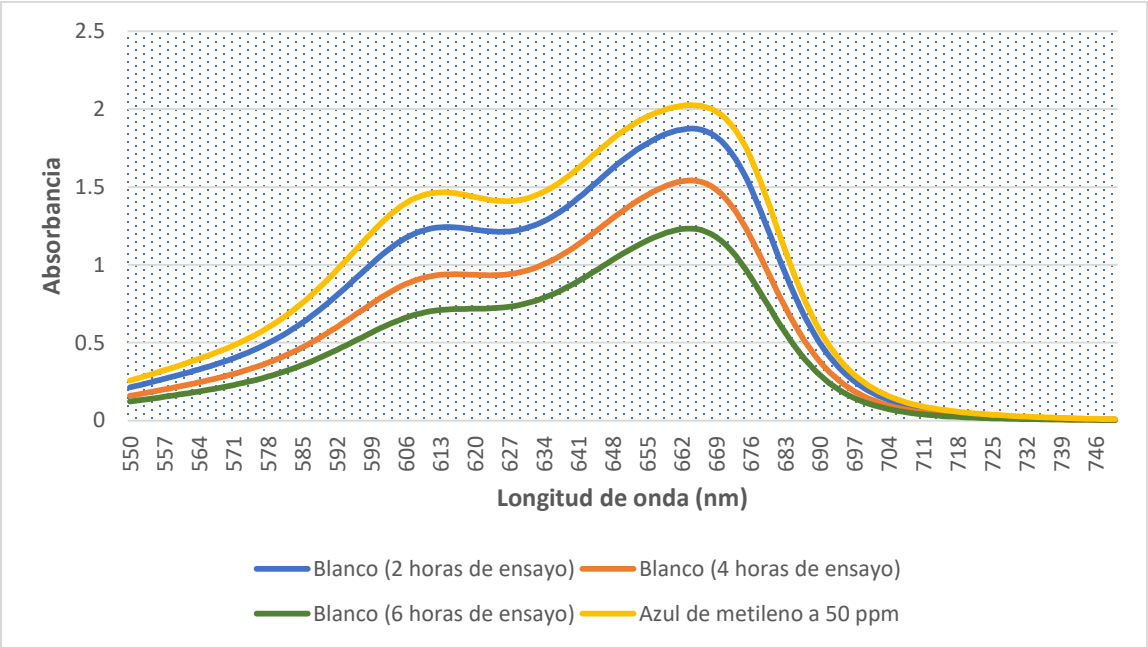

Figura 9. Espectros de absorción UV-Vis del proceso fotocatalítico para azul de metileno sin catalizador (blanco).

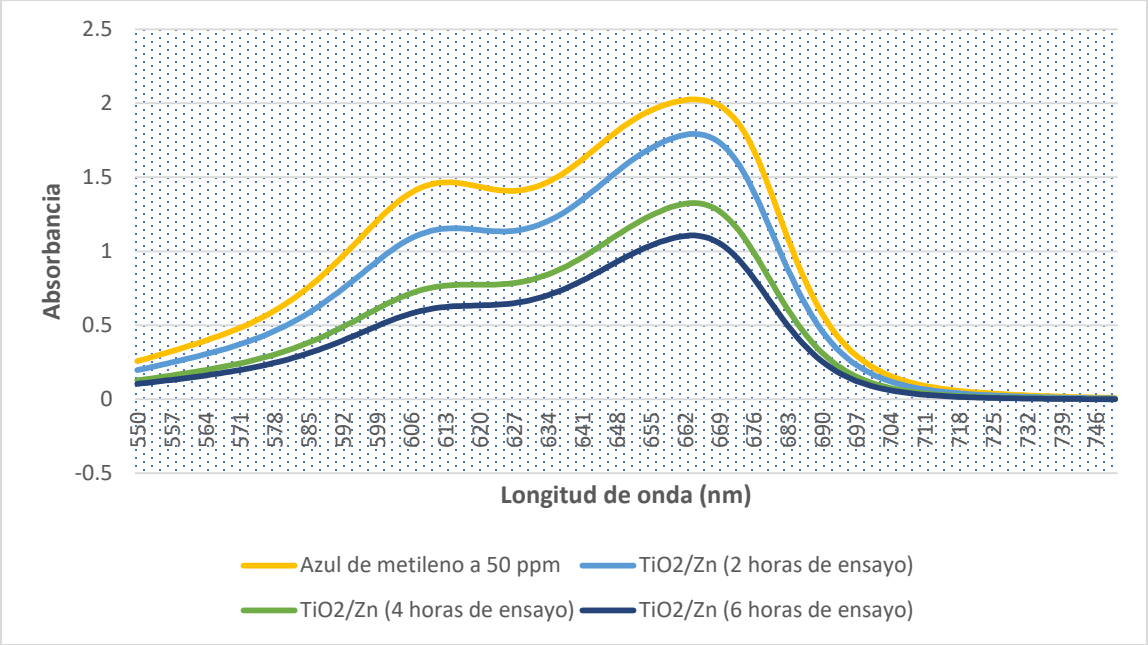

Figura 10. Espectros de absorción UV-Vis del proceso fotocatalítico para azul de metileno con el catalizador ZnO/TiO_2.

En estos gráficos podemos observar la progresión de la disminución de la absorbancia en las distintas muestras mientras trascurría el tiempo de experimentación. El espectro de absorción UV-Vis del azul de metileno presenta dos bandas de absorción características, a 664 y 660 nm, siendo esta última la utilizada para evaluar el proceso de degradación.

Las gráficas 1 y 2 muestran cómo, con forme transcurría el tiempo de la prueba, la concentración del colorante fue disminuyendo, sin presentar alteraciones o picos anormales.

La disminución de la absorbancia se traduce en disminución de la concentración, el cual es fácilmente calculable con la curva de calibración previamente obtenida. Los resultados anteriores permiten conocer la concentración del azul de metileno durante el proceso fotocatalítico, cuyos valores y tendencia se muestran en la tabla 7 y figura 11.

Tabla 7. Concentraciones de Azul de metileno en tratamiento fotocatalítico.

	Concentración blanco (ppm)	**Concentración ZnO/TiO_2 (ppm)**
Azul de metileno a 50 ppm	50.356	50.356
2 horas	48.523	44.485
4 horas	46.139	37.682
6 horas	43.316	35.519

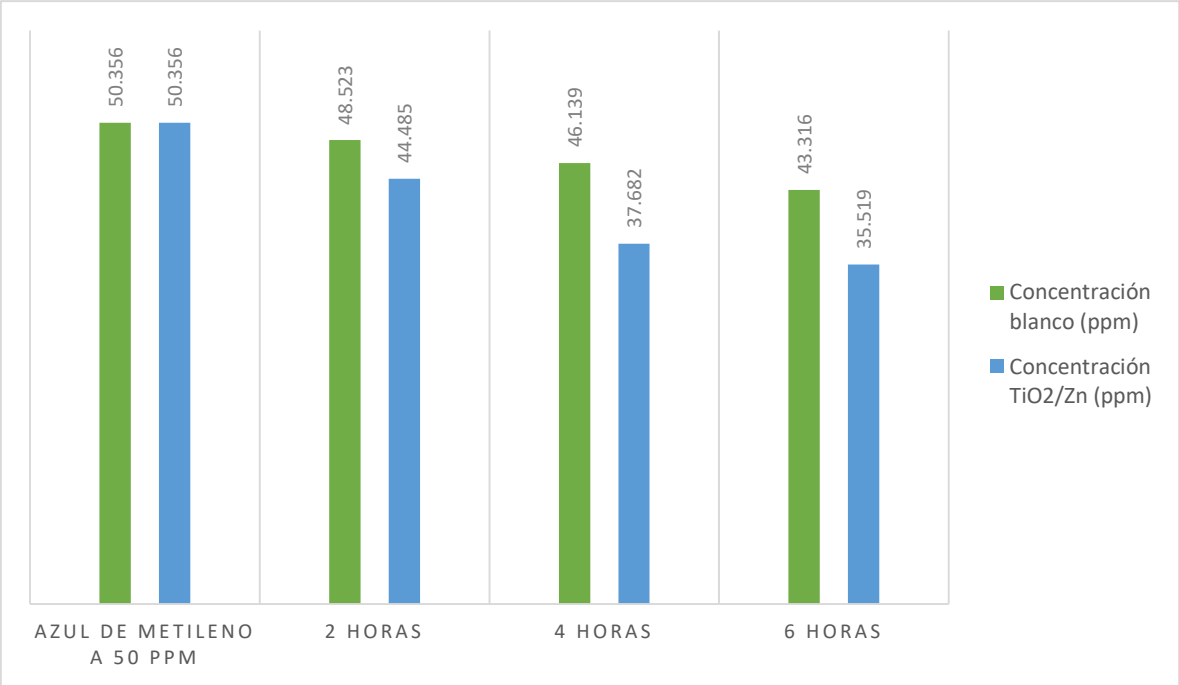

Figura 11. Disminución de concentración de Azul de metileno en reactor blanco y con catalizador.

Las concentraciones se obtuvieron con base en la curva de calibración, cuya absorbancia considerada fue aquella que presentaba el mayor pico en las gráficas de absorbancia contra longitud de onda, es decir, donde la absorbancia fue mayor (a 660 nm)

En la tabla 17 se muestran las concentraciones del colorante durante la prueba fotocatalítica por cada alícuota tomada y se compara la degradación del colorante en el blanco con las muestras procedentes del ensayo fotocatalítico con el catalizador ZnO/TiO_2. Es apreciable que la degradación del colorante fue siempre mayor en el condensador solar que contenía el catalizador, puesto que se obtuvieron concentraciones del colorante inferiores a las presentadas en el blanco, mostrando una mayor diferencia en la hora cuarta, pudiéndose explicar por alguna condición atmosférica en la que se la radiación solar tuvo menos obstáculos y más inferencia en el reactor puesto que a la hora indicada eran aproximadamente las 13 horas. La figura 11 muestra de forma más visual lo previamente explicado.

Las diferencias entre las concentraciones del blanco y las muestras expuestas al catalizador evidencian que el uso del ZnO/TiO_2 si tiene una influencia en el aumento de la degradación del colorante bajo la radiación solar.

3.3 Porcentaje de degradación

De los datos obtenidos anteriormente, podemos calcular el porcentaje de degradación obtenida tras cada dos horas, con lo cual podemos obtener la siguiente tabla:

Tabla 8. Absorbancia y porcentaje de degradación del colorante con el catalizador ZnO/TiO_2.

	Concentración	**% de Degradación**
Inicio	50.356	0
2 horas	44.485	11.66
4 horas	37.682	25.17
6 horas	35.519	29.46

Por lo cual, tras las pruebas fotocatalíticas, se alcanzó una remoción del 29.46% usando solamente energía solar.

Si bien se muestra que la mayor reducción de la concentración del colorante con respecto al blanco se debe al catalizador ZnO/TiO_2, es apreciable que, en comparación con otros ensayos degradativos de degradación de contaminantes colorantes usando procesos avanzados de oxidación como la fotocatálisis, el grado de degradación del azul de metileno en esta prueba fue significativamente menor.

Esto podría deberse a que la experimentación se realizó usando únicamente luz solar, por lo que la incidencia de energía electromagnética UV fue menos constante por las variaciones atmosféricas, lo cual no ocurre en otras pruebas fotocatalíticas donde usan lámparas especiales, como es el caso de (Gil, Quintero, Rincón, & Rivera, 2006) en donde se usan lámparas UV de emisión a 252 nm.

Otro factor relevante es la ubicación geográfica, puesto que para (Manrique, Laguna, Osorio, Serna, & Torres, 2017), las pruebas resultantes usando luz solar directa resultaron tener un mayor grado de degradación de colorantes en comparación con el mismo ensayo degradativo usando lámparas UV, adjudicando estos resultados a la alta incidencia de radiación solar en la zona donde se realizó dicha prueba, la ciudad de Florencia-Caqueta en Colombia. (Corzo, 2011) también proponen la concentración del colorante y del catalizador en el reactor CPC como factores de influencia para la degradación del colorante.

No obstante, el uso de energía solar, si bien propicia que se alcance un menor nivel de degradación del colorante en comparación con el uso de lámparas UV, tiene la ventaja de ser un recurso natural cuya fuente energética es la energía del sol, por lo que es menos costosa en cuanto a su operación al no incluir gastos de energía eléctrica por la lampara UV ni el mantenimiento de la misma.

3.4 Degradación con consorcios bacterianos

Posterior al proceso de fotodegradación, y como se explicó en la metodología, la solución colorada se sometió a un posterior proceso de biodegradación con los consorcios preparados para evaluar el grado de remoción del colorante. Recordando que se contó con tres consorcios bacterianos, se colectó una alícuota de 10 mL de cada muestra correspondiente al día durante los 5 días de ensayo. Los resultados obtenidos de la medición de la concentración del colorante en cada consorcio mediante espectrometría UV-VIS se muestran a continuación.

Tabla 9. Resultados de biodegradación en el consorcio 1.

Dia	Consorcio 1 Muestra 1	Consorcio 1 Muestra 2	Consorcio 1 Blanco Muestra 1	Consorcio 1 Blanco Muestra 2
0	35.519	35.519	35.519	35.519
1	30.726	30.934	34.738	35.422
2	29.621	30.494	33.439	34.945
3	29.376	30.493	32.475	34.924
4	29.117	27.121	30.395	33.27
5	25.497	24.81	27.121	27.121

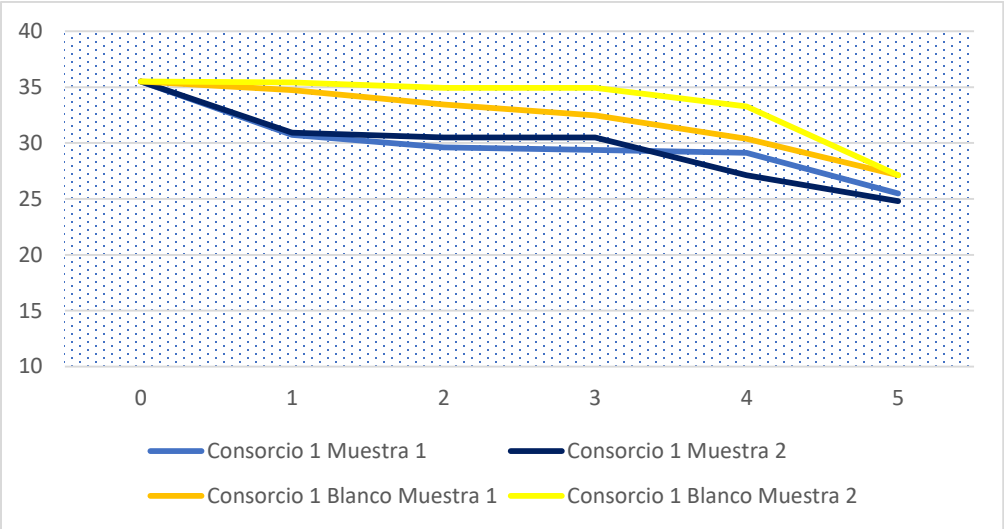

Figura 12. Resultados de la biodegradación con el consorcio 1.

Tabla 10. Resultados de biodegradación en el consorcio 2.

Dia	Consorcio 2 Muestra 1	Consorcio 2 Muestra 2	Consorcio 2 Blanco Muestra 1	Consorcio 2 Blanco Muestra 2
0	35.519	35.519	35.519	35.519
1	25.404	23.822	35.39	34.903
2	23.954	23.406	33.501	34.165
3	23.696	19.415	34.576	31.325
4	19.575	19.331	28.192	31.032
5	18.914	19.219	26.189	28.488

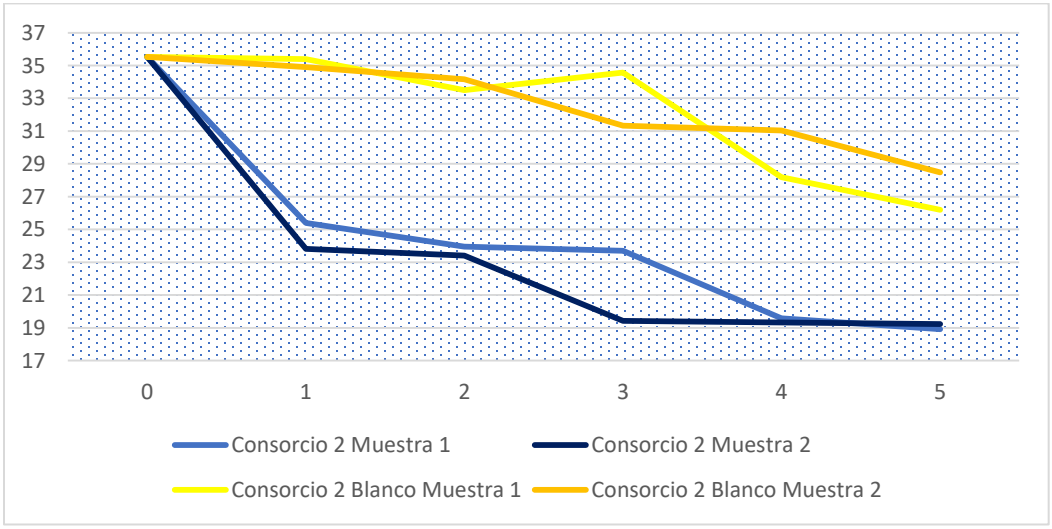

Figura 13. Resultados de biodegradación en el consorcio 2.

Tabla 11. Resultados de biodegradación en el consorcio 3.

Dia	Consorcio 3 Muestra 1	Consorcio 3 Muestra 2	Consorcio 3 Blanco Muestra 1	Consorcio 3 Blanco Muestra 2
0	35.519	35.519	35.519	35.519
1	27.384	25.104	30.581	35.428
2	24.538	24.935	30.492	32.153
3	23.731	23.622	28.955	28.780
4	23.716	23.221	28.862	28.596
5	23.336	23.194	28.204	25.684

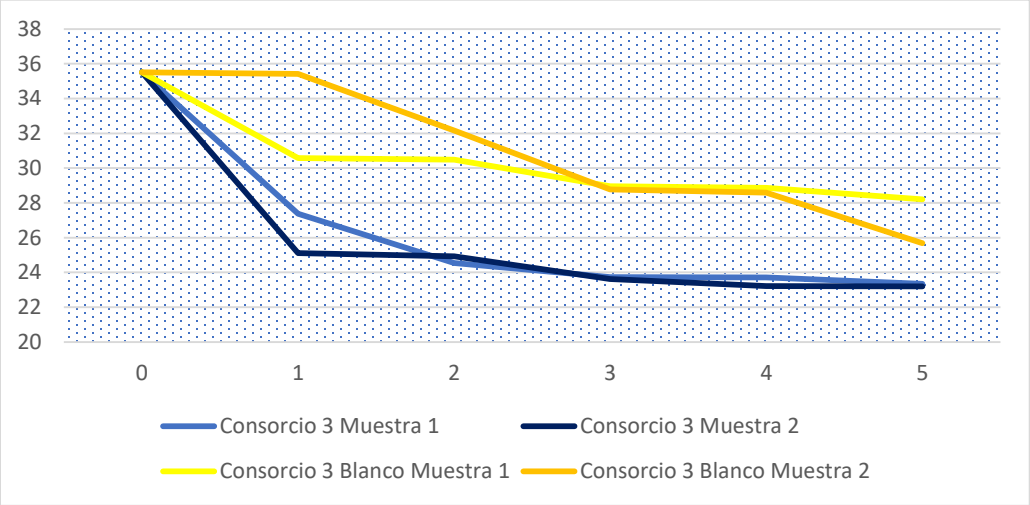

Figura 14. Resultados de biodegradación en el consorcio 3.

Tabla 12. Concentraciones finales de colorante en las muestras.

	Concentración final Muestra 1	Concentración final Muestra 2	Concentración Final Blanco 2	Concentración Final Blanco 3
Consorcio 1	25.497	24.810	27.121	27.121
Consorcio 2	18.914	19.219	26.189	28.488
Consorcio 3	23.336	23.194	28.204	25.684

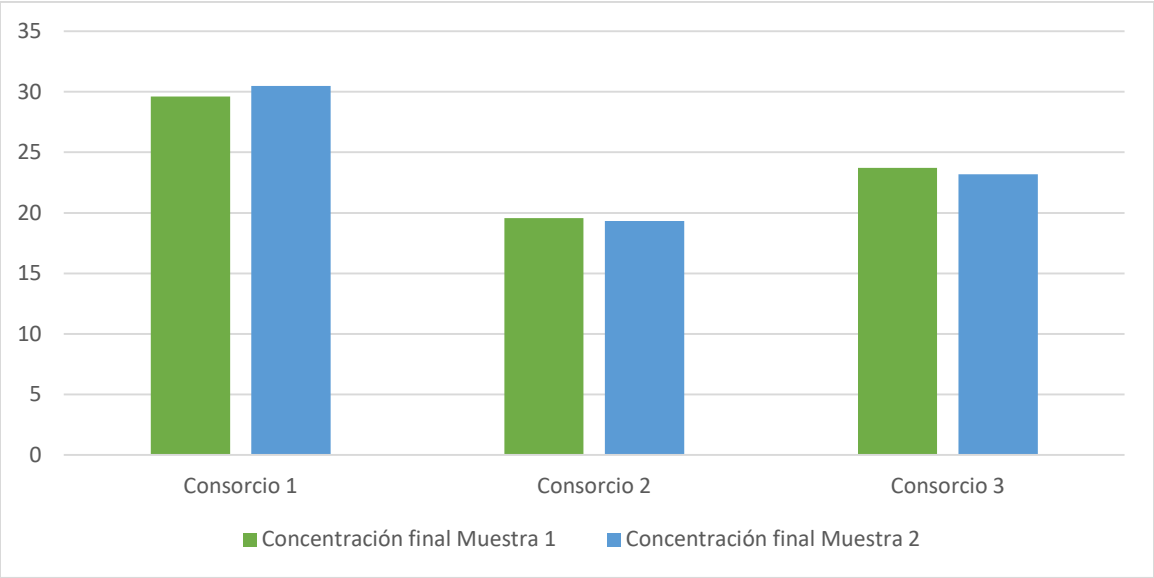

Figura 15. Concentraciones finales de colorante en las muestras acuosas.

Tabla 13. Porcentaje de degradación en cada consorcio bacteriano.

	Concentración	**% de degradación**
Consorcio 1	25.497	5.988
Consorcio 2	19.219	29.136
Consorcio 3	23.194	14.480

Tras la realización de las pruebas degradativas se encontró que el consorcio con un mayor grado de degradación fue el consorcio 2, constituido por las bacterias *Serratia K120, Pseudomona B03* y *Pseudomona putida B44*, mientras que el consorcio con un mejor grado de degradación fue el consorcio 1, constituido por las bacterias *Serratia MC107* y *Pseudonoma putida B44*.

Al considerar los resultados de las pruebas de biodegradación y los constituyentes de los consorcios bacterianos, es posible que las bacterias que degradan más eficientemente el colorante azul de metileno sean las bacterias *Serratia K120* y *Pseudomona B03*.

Tomando en cuenta los resultados del consorcio 2, el cual obtuvo los resultados de degradación más altos, se obtuvieron los datos necesarios para determinar la cinética de la reacción.

Tabla 14. Resultados para la determinación del orden de reacción de degradación en la prueba biodegradativa.

t (h)	Ct	% Degradación	ln(Ct)	ln(%)	1/Ct	1/%
0	35.519	1.000	3.570	0.000	0.028	1.000
24	25.404	28.478	3.235	3.349	0.039	0.035
48	23.954	32.560	3.176	3.483	0.042	0.031
72	23.696	33.286	3.165	3.505	0.042	0.030
96	19.575	44.889	2.974	3.804	0.051	0.022
120	18.914	46.750	2.940	3.845	0.053	0.021

Para la tabla anterior se determinó un porcentaje de degradación de 1 al tiempo inicial (0 horas) para el eventual calculo logarítmico.

Para determinar el orden de la reacción, se obtuvo el coeficiente de correlación respectivo de cada orden, (orden 0, orden 1 y orden 2). Conociendo que los datos de orden 0 corresponden a la columna de Ct, los de orden 1 corresponden a ln(Ct) y los de orden 2 a 1/Ct, se calculó el coeficiente de correlación R^2 de cada caso obteniendo los siguientes resultados:

Tabla 15. Coeficientes de correlación correspondiente a cada orden de reacción.

Coeficiente de correlación (R^2)	Orden 0	Orden 1	Orden 2
Consorcio 1	0.8121	0.9912	0.7474
Consorcio 2	0.8265	0.9995	0.8115
Consorcio 3	0.6491	0.6793	0.8754

Es apreciable que el coeficiente de correlación más alto en el consorcio con mayor grade de degradación, el consorcio 2, es el correspondiente al de primer orden, por lo que la cinética de la reacción es de orden 1, lo que implica que la reacción de biodegradación depende únicamente de la concentración del reactivo, es decir, del azul de metileno (Castillo, 2010). Esto es apreciable en las gráficas de degradación, puesto que la mayor degradación ocurrió en los primeros días del ensayo, en los que la concentración del azul de metileno era mayor.

Al considerar la mayor degradación obtenida en el consorcio 2 y al compararla con el proceso global, incluyendo la fotocatálisis heterogénea, se obtuvo lo siguiente:

Tabla 16. Resultados finales de las pruebas degradativas.

Muestra	Concentración (ppm)	% de Degradación con respecto a la etapa anterior
Inicio	50.356	0.000
Final fotocatálisis / Inicio biodegradación	35.519	29.464
Final biodegradación	19.219	45.891

Es apreciable que la mayor degradación se obtuvo en la biodegradación, con casi un 50% de degradación del colorante con respecto a la etapa anterior, mientras que las pruebas fotocatalíticas fueron menos eficientes, con una remoción de 29.464%.

Capítulo 4.
Conclusiones

El proceso combinado de fotocatálisis heterogénea con biodegradación mediante consorcios bacterianos demostró que es posible la combinación de estas técnicas para la degradación del colorante azul de metileno, alcanzando en conjunto una degradación del 61.88% con respecto a la concentración inicial.

Las pruebas fotocatalíticas mostraron resultados aceptables; si bien no se alcanzaron resultados tan altos como en los expuestos previamente para métodos de oxidación avanzada, esta técnica usó como fuente de energía a la luz solar, la cual es ilimitada y gratis, en contraste con el uso de lámparas UV, las cuales poseen un tiempo de vida limitado y consumen energía eléctrica como fuente. Esta experimentación podría otorgar mejores resultados en zonas geográficas con mayor incidencia de luz solar y menos variabilidad por condiciones atmosféricas. El uso de ZnO/TiO_2, como se encontró en diversas fuentes, fue efectivo para la degradación del colorante.

En cuanto a las pruebas de biodegradación, se evidenció que los consorcios bacterianos pueden ser usados para degradar contaminantes orgánicos como el colorante azul de metileno, en especial si se usan los organismos adecuados, como *Serratia K120* y *Pseudomona B03*, los cuales son presuntamente los mejores degradadores del colorante usado en la presente experimentación. Si bien los niveles de degradación fueron menos altos en comparación con otros ensayos degradativos expuestos en el presente trabajo, los subproductos de degradación tendrían que ser analizados para comprobar si los métodos biológicos de degradación aportan como subproductos de reacción compuestos menos tóxicos al ambiente que los obtenidos por métodos de oxidación avanzada, lo cual los haría más atractivos para su posterior utilización en procesos reales.

Bibliografía

Abril, N., Bparcena, J., Fernández, E., Galván, A., Jorrín, J., Peinado, J., . . . Túnez, I. (2016). *8. Espectrofometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas*. Obtenido de UCO.es: https://www.uco.es/dptos/bioquimica-biol-mol/pdfs/08_ESPECTROFOTOMETRIA.pdf

Albert, L. (2016). Contaminación ambiental. Origen, clases, fuentes y efectos. En L. Albert, *Contaminación ambiental* (págs. 37-52). México: UNAM.

Albertoni, C., Barroso, I., Infantes, A., Rodríguez, E., Storaro, L., Talon, A., & Moretti, E. (2017). Nanoestructuras de ceria-titania para fotodegradar azul de metileno con luz solar simulada. *SECAT 19 Catálisis para el futuro*.

Al-Kdasi, A., Idris, A., Saed, K., & Guan, C. (2005). Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes—a review. *Glob Nest Int J*, 222-230.

Al-Mamun, M, Kader, S., Islam, M., & Khan, M. (2019). Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO_2 photocatalysis in textile wastewater treatment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1-17.

Amorós, A., Cano, L., Gonzáles, S., Peco, C., Lillo, M., Román, M., & Keller, M. (2017). Preparación de fotocatalizadores de TiO_2 y ZnO para la eliminación de contaminantes en medio acuoso. *SECAT´19 Catálisis para el futuro*.

Aragon, Á. (2005). La electrocoagulación: una alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista*, 49-56.

Arango, Á. (2005). LA electrocoagulación: una alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Lesallista de investigación*, 49-56.

Arbeli, Z. (2019). Biodegradación de compuestos orgánicos persistentes (COP): I. El caso de los bifenilos Policlorados. *Acta Biol*, 57-88.

Arce, L. (2018). Síntesis de dióxido de titanio nanoestructurado para la degradación de azul de metileno. Baja California, México: Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California.

Aziz, K., Miessner, H., Mueler, S., Mahyar, A., Kalass, D., Moeller, D., . . . Amin, R. M. (2017). Comparative study on 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 2,4-dichlorophenol removal from aqueous solutions via ozonation, photocatalysis and non-thermal plasma using a planar falling film reactor. *Journal of Hazardous Materials*.

Belimov, A., Hontzeas, N., Safronova, V., Demchinskaya, S., Piluzza, G., Bullita, S., & Glick, B. (2005). Cadmium-tolerant plant growth-promoting bacteria associated with the roots of Indian mustard (Brassica juncea L. Czern.). *Soils Biology & Biochemistry*, 241-250.

Belzona Inc. (2010). *Tratamiento de Aguas Residuales.* Obtenido de Belzona.com: https://www.belzona.com/es/solution_maps/wastewater/money_map.pdf

Bharti, V., Vikrant, K., Goswami, M., Tiwari, H., Sonwani, R., Lee, J., . . . Singh, R. (2019). Biodegradation of methyline blue in batch and continuous mode using biochar as packing media. *Environmental Research*, 356-364.

Branco, S. (1984). *Limnología sanitaria, estudio de la polución de aguas continentales.* OEA. Obtenido de https://www.mendoza.conicet.gov.ar/portal/enciclopedia/terminos/Biodegrada.htm

Brutti, L., Beltrán, M., & García, I. (2018). *Biorremediación de los Recurosos Naturales.* Buenos Aires: INTA Ministerio de Agroindustria.

Carl-Roth. (10 de diciembre de 2018). Azul de metileno.

Castellanos, R., & Gonzáles, L. (2017). Estudio de la biodegradación del colorante rojo reactivo 272 en un biorreactor empacado con flujo ascendete. *Tercer Congreso Nacional AMICA*.

Castillo, S. (2010). *Facultad de Quimica UNAM*. Obtenido de Cinética Química: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/CQ1_348.pdf

Cavides, D., Muñoz, R., Perdomo, A., Rodríguez, D., & Sandoval, I. (2015). Tratamiento para la remoción de metales pesados comunmente presentes en aguas residuales industriales. Una revisión. *Revista Ingeniería y Región*, 73-90.

Chaparro, C., Cabanzo, R., & Mejía, E. (2013). Estudio de la adsorción de azul de metileno sobre óxido de grafeno. *Revista Colombiana de Materiales*, 131-139.

Clavijo, J. (2013). Sobre las reacciones de eliminación de compuestos contaminantes de aguas por fotocatálisis con TiO_2/UV: caso azul de metileno. *Elementos*, 149-156.

CONAGUA. (09 de octubre de 2019). *Usos del Agua*. Obtenido de gob.mx/conagua: https://www.gob.mx/conagua/acciones-y-programas/usos-del-agua

CONAGUA. (s.f.). *Estaciones MeteorológicasAutomáticas (EMAS)*. Obtenido de Servicio Meteorológico Nacional: https://smn.conagua.gob.mx/es/observando-el-tiempo/estaciones-meteorologicas-automaticas-ema-s

Cortazar, A., Olivares, C., Escalante, A., & Gonzáles, C. (2014). Contaminación generada por colorantes de la industria textil. *Vida Científica*.

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.

Dávila, S., & Lozada, R. (2017). *Tratamiento de aguas residuales domésticas por métodos naturales: una propuesta para las zonas rurales.* Veracruz: UVserva.

de Mello, R., Mantey, P., & Caprioli, T. (2018). Photocatalytic degradation of methylene blue using TiO_2 supported in ceramic material. *Eclética Química*.

Delsouz, M., Saleh, M., Abdul, A., & Wan, W. (2017). Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation- A review. *Journal of Environmental Management*, 79-87. doi:https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.04.099

Dosal, M., & Villanueva, M. (marzo de 2008). *Introducción a la metrología química*. Obtenido de Departamento de fisicoquímica. UNAM: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/CURVASDECALIBRACION_23498.pdf

Eswaramoorthi, S., Dhanapal, K., & Chauhan, D. (2008). Advances in textile wastewater treatment: the case for UV-Ozonation and membrane bioreactor for common effluent treatment plants in Tirupur, Tamil Nadu, India. *Environmental Technology Awareness Series*.

FundaciónAquae. (s.f.). *La importancia del agua y sus funciones en los seres vivos*. Obtenido de Fundación Aquae: https://www.fundacionaquae.org/importancia-del-agua/

Gao, X., Zhou, B., & Yuan, R. (2015). Doping a metal (Ag, Al, Mn, Ni and Zn) on TiO_2 nanotubes and its effect on Rhodamine B photocatalytic oxidation. *Environmental Engineering Research*, 329-335. doi:https://doi.org/10.4491/eer.2015.062

Garcés, L., Mejpia, E., & Santamaría, J. (2004). La fotocatálisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista*, 83-92.

GCTratamiento. (2019). *Tratamiento de agua residual industrial*. Obtenido de GCTratamiento: https://gctratamiento.mx/agua-residual-industrial/?gclid=Cj0KCQjwxJqHBhC4ARIsAChq4ave0yK1czETG6T_Om_z1Jn3HgtTyevtvx-OPSoHZrTRn__ZdUPJcKYaAkDREALw_wcB

Ghaly, A., Ananthashankar, R., Alhattab, M., & Ramakrishnan, V. (2014). Production, characterization and treatment of textile effluents: a critical review. *J Chem Eng Proc Technol*, 1-18.

Gil, E., Quintero, L., Rincón, M., & Rivera, D. (2006). Degradación de colorantes de aguas residuales empleando UV/ $TiO_2/H_{22}O_2/Fe^{2+}$. *Universidad EAFIT*, 80-101.

Gonzáles, L. (25 de octubre de 2017). *Fluorescencia De Rayos X (XRF); Fundamentos y Sus Usos*. Obtenido de Analitek: http://blog.analitek.com/fluorescencia-de-rayos-x-fundamento-0-0

Gonzáles, R. (Marzo de 2016). Salicylic acid biodegradation by Pseudomonas putida: Effect of particulate materials, microorganisms and other substrates. Oviedo: Departamento de ingeniería química y ambiental. Obtenido de https://digibuo.uniovi.es/dspace/bitstream/handle/10651/38783/TD_RosanaGonzalezCombarros.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Gonzáles, R., Villagómez, R., Madariaga, A., Castro, J., & Gonzáles, C. (2019). Consorcios biólogicos diseñados para la producción de lacasas y eliminación de colorantes. *Revista Iberoamericana de Ciencias*, 27-46.

Herra, C., & Falkiner, F. (2017). *Serratia Marcescens*. Obtenido de Antimicrobe: http://www.antimicrobe.org/b26.asp

Herrmann, J. (2002). Destrucción de contaminnates orgánicos por fotocatálisis heterogénea. En J. Herrmann, *Destrucción de contaminnates orgánicos por fotocatálisis heterogénea* (págs. 153-169). Villeurbanne, Francia: Université Claude Bernard Lyon. Obtenido de https://www.psa.es/es/projects/solarsafewater/documents/libro/10_Capitulo_10.pdf

Hussein, F. (2013). Chemical properties of treated textile dyeing wastewater. *Asian J Chem*, 9393-9400.

ISO. (13 de mayo de 2019). *La importancia de la gestión del agua en la industria*. Obtenido de Nueva ISO 14001:2015: https://www.nueva-iso-14001.com/2019/05/gestion-del-agua-en-la-industria/

Izmalkova, T., Sazonova, O., Nagornih, M., Sokolov, S., Kosheleva, I., & Boronin, A. (2013). The organization of naphthalene degradation genes in Pseudomonas putida strain AK5. *Research in Microbiology*, 244-253.

Jamee, R., & Siddique, R. (2019). Biodegradation of Synthetic Dyes of Textile Effluent by Microorganisms: An Environmentally and Economically Sustainable Approach. *European Journal of Microbiology and Inmunology*, 114-118.

Kalra, S., Mohan, S., Sinha, A., & Singh, G. (2011). Advanced oxidation processes for treatment of textile and dye wastewater: a review. . *2nd International conference on environmental science and development IPCBEE 4 IACSIT Press*.

Kehinde, F., & Aziz, H. (2014). Textile waste water and the advanced oxidative treatment process, an overview. *Int J Innovat Res Sci Eng Technol*, 15310-15317.

Labrada, G., & Peña, A. (2017). *Microscopios Electrónicos de Barrido*. Obtenido de Lina-IPICYT: http://www.linan-ipicyt.mx/Microscopio_de_Barrido.html

Lellis, B., Fávaro, C., Pamphile, J., & Polonio, J. (2019). Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research & Innovation*, 275-290.

Litter, M. (2001). *Tecnologías avanzadas de oxidación: tecnologías solares.* San Martín, Argentina: Universidad Nacional de General San Martín.

López, A. (31 de agosto de 2017). *Colorantes más utilizados en la industria*. Obtenido de IAlimentos: https://www.revistaialimentos.com/colorantes-utilizados-en-la-industria/

López, A., Almanza, O., Acosta, M., & Suárez, A. (2016). Degradación Fotocatalítica de Contaminantes Orgánicos Presentes en Agua Residual de la Industria Litográfica mediante Oxido de Bismuto(III)/Oxido de Titanio (Bi_2O_3/TiO_2). *Información Tecnológica*, 147-158.

Maldonado, I. (2000). Descontaminación de aguas de lavado de envases de plaguicidas mediante fotocatálisis solar. Almería, España: Universidad de Almería.

Manrique, L., Laguna, E., Osorio, E., Serna, E., & Torres, R. (2017). Tratamiento de aguas contaminadas con colorantes mediante fotocatalisis con TiO_2 usando luz artificial y solar. *Produccion + Limpia*, 50-60.

Marcano, D. (2018). *Introducción a la química de los colorantes.* Caracas: Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales.

Margarita, M., Arrieta, R., & Colina, J. (2019). Modeling of Solar Heterogeneous Photocatalytic Reactor with TiO_2 for Treatment of Wastewater Contaminated by Albendazole. *Ingeniería y competitividad, 21(2)*. doi:https://doi.org/10.25100/iyc.v22i2i.8105

Masum, M. (2016). The Bangladesh Textile-Clothing Industry: A Demand-Supply Review. *Ritsumeikan Research Repository*, 109-139.

Méndez, M., Briceño, J., & Gonzáles, A. (2009). Oxidación electroquímica de compuestos orgánicos de un efluente proveniente de una planta procesadora de productos lácteos. *Rev Fac Ing UCV*.

Mendoza, J., Perea, Y., Arriola, J., Martínez, S., & Pérez, G. (2016). Assessing the effects of heavy metals in ACC deaminase and IAA production on plant

growth-promotion bacteria. *Microbiological Research, 188-189*, 53-61. doi:https://doi.org/10.1016/j.micres.2016.05.001

Mendoza, J., Vázquez, O., Morales, M., Varela, J., Santamaría, J., Olivares, O., . . . Pérez, G. (2019). Phytoremediation of mine tailings by Brassica juncea inoculated with plant growth-promoting bacteria. *Microbiological Research*, 1-8.

Mendoza, J., Vega, M., Silveti, A., Arriola, J., & Pérez, G. (2015). Estudio de la Estructura de las Biopelículas de Pseudomonas Putida Mediante Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) en Presencia de Permetrina y Cipermetrina. *International Multilingual Journal of Contemporary Research*, 120-130.

Mendoza, J., Vega, M., Silveti, Á., Arriola, J., & Pérez, G. (2015). Estudio de la estructura de las biopelículas de Pseudomonas Putida mediante microscopia de fuerza atómica (AFM) en presencia de permitrina y cipermetrina. *International Multilingual Journal of Contemporary Research*, 120-130.

Montiel, E., Vergara, J., & Torres, C. (2019). Degradación de colorantes en aguas residuales mediante oxidación. *Ciencia y tecnología de la Universidad Autónoma del Estado de México*, 36-42.

Moradi, S., Aberoomand-Azar, P., Raels-Farchid, S., Abedini-Khorrami, S., & Hadí, M. (2016). The effect of different molar ration of ZnO on characterization and photocatalytic activity of TiO_2/ZnO nanocomposite. *Journal of Saudi Chemical Society, 20*, 373-378.

Moreno, A., Figueroa, D., & Hormaza, A. (2012). Adsorción de azul de metileno sobre cascarilla de arroz. *P+L*, 9-18.

Murcia, J., García, J., & Rojas, H. (2019). Photocatalytic degradation of Phenol, Catechol and Hydroquinone over Au-ZnO nanomaterials. *Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 24-32.

Nevárez, M., Espinoza, P., Quiroz, F., & Ohtani, B. (2017). Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO_2. *Avances en Química, 12*, 45-49.

Noyola, A., Morgan-Sagastume, J., & Güereca, L. (2013). *Selección de tecnologías para el tratamiento de aguas residuales municipales.* México: UNAM.

OMS. (6 de marzo de 2017). *Las consecuencias de la contaminación ambiental: 1.7 millones de defunciones infantiles anuales, según la OMS*. Obtenido de WHO: https://www.who.int/es/news/item/06-03-2017-the-cost-of-a-polluted-environment-1-7-million-child-deaths-a-year-says-who

Orellana, J. (2005). *Características del Agua Potable.* Obtenido de Repositorio de la UTN Argentína: https://www.frro.utn.edu.ar/repositorio/catedras/civil/ing_sanitaria/Ingenieria_Sanitaria_A4_Capitulo_03_Caracteristicas_del_Agua_Potable.pdf

Ortíz, L., Sánchez, E., Castrejón, M., Dantan, E., & Popoca, E. (2013). Mechanisms and strategies for pesticide biodegradation: opportunity for waste, soils and water cleaning. *Rev. Int. Contam. Ambie.*, 85-104.

Pant, B., Ojha, G., Kuk, Y.-S., Kwon, O., Park, Y., & Park, M. (2020). Synthesis and Characterization of ZnO- TiO_2/Carbon Fiber Composite with Enhanced Photocatalytic Properties. *Nano materials*, 1-11.

Pérez, G., Hernández, F., Arriola, J., Castillo, M., & Mendoza, J. (2020). Blue dye degradation in an aqueos medium by a combined photocatalytic and bacterial biodegradation process. *Turkish Journal of Chemistry*, 180-193.

QUIMIPUR, S. (24 de abril de 2018). Azul de Metileno. *Ficha de Datos de Seguridad*. QUIMIPUR, S.L.U.

Ramos, F., & Blanco, B. (2017). Decoloración y degradación de azul de metileno presente en agua. Bogóta, Colombia: Universidad Libre de Colombia.

Rodríguez, L. (15 de diciembre de 2020). *El proceso de tratamiento de aguas residuales y eliminación de contaminantes emergentes*. Obtenido de IAgua: https://www.iagua.es/blogs/lander-rodriguez-jorge/proceso-tratamiento-aguas-residuales-y-eliminacion-contaminantes

Rojas, J., & Hormaza, A. (2016). Evaluación de la biodegradación del colorante azul brillante utilizando hongos de la podredumbre blanca y sus consorcios. *U.D.C.A Actualidad y Divulgación Científica*, 179-187.

Sáenz, G. (21 de abril de 2017). *El Agua en la Industria Mexicana*. Obtenido de Domos Agua: https://www.domosagua.com/blog/agua-industria-mexicana

Sanz, A. (s.f.). *La industria d elos colorantes y pigmentos*. Obtenido de Química Orgánica Industrial: https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-11.php

Silva, E., Dall'Oglio, E., Vasconcelos, L., & Morals, E. (2021). Decolorization of the benzidine-based azo dye Congo red by the new strain Shewanella xiamenensis G5-03. *Brazilian Journal of Biology*.

Singh, P., Kaur, G., Singh, K., Kaur, M., Kaur, M., Krishnan, K. M., . . . Kumar, A. (2018). Specially designed B_4C/SnO_2 nanocomposite for photocatalysis: traditional ceramic with unique properties. *Applied Nanoscience*, 1-9.

Suárez, A., Barbosa, H., Pinzón, A., & Barreto, E. (2007). Sistema de información para consulta y selección de colorantes de uso en medicamentos y cosméticos: SINCO. *Colegio de Cincias Químicas y Farmacéuticas*, 23-43.

Taghavi, M., Tabatabaee, M., Ehrampoush, M., Ghaneian, M., Afsharnia, M., Alami, A., & Mardaneh, J. (2018). Synthesis, characterization andphotocatalytic activity of TiO_2/Zn=- supported phosphomolybdic acid nanocomposites. *Academic Journal*, 546-553.

Takin, D., Kiziltas, H., & Ungan, H. (2020). Kinetic evaluation of ZnO/ TiO_2 thin film photocatalyst in photocatalytic degradation of Orange G. *Journal of Molecular Liquids*.

ThermoFisher. (2021). *Espectroscopia de energía dispersiva*. Obtenido de ThermoFisher Science: https://www.thermofisher.com/mx/es/home/materials-science/eds-technology.html

Trejo, I., Ovando, V., & Cervantes, E. (2018). Eliminación de pesticida comercial en fase acuosa por medio de un consorcio bacteriano. *7º SIMPOSIO NACIONAL Y 1ER INTERNACIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOQUÍMICA APLICADA*, 73.

Ulloa, L., Zavala, F., & Sisniegas, M. (2015). Efecto citotóxico de Tartrazina en el índice mitótico de células meristemáticas de Allium cepa. *REBIOL*, 43-48.

Universidad de la Plata. (2020). *ESPECTROFOTOMETRÍA*. Obtenido de Univerisdad de la Plata: https://aulavirtual.agro.unlp.edu.ar/pluginfile.php/43546/mod_resource/content/3/Espectrofotometr%C3%ADa%202019%20versi%C3%B3n%20final.pdf

Universidad Pablo de Olavide de Sevilla. (2007). *Práctica 4. Espectrofotometría*. Obtenido de UPO: https://www.upo.es/depa/webdex/quimfis/docencia/quimbiotec/FQpractica4.pdf

Upadhyay, G., Rajput, J., Pathak, T., Kumar, V., & Purohit, L. (2018). Synthesis of ZnO: TiO_2 nanocomposites for photocatalyst application in visible light. *Vacuum*.

Upadhye, V., & Joshi, S. (2012). Advances in wastewater treatment—a review. *Int J Chem Sci Appl*, 264-268.

Upendar, G., Dutta, S., Bhattacharya, P., & Dutta, A. (2017). Bioremediation of methylene blue dye using Bacillus subtilis MTCC 441. *Water Schience and Technology*, 1572-1583.

Verma, P. (2003). Decolorization of Synthetic Dyes by a Newly Isolated Strain of Serratia marcescens. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 615-618.

Wang, H., Yang, Y., Li, X., Li, J., & Wang, G. (2010). Preparation and characterization of porous TiO_2/ZnO composite. *Chinese Chemistry Letter*, 1119-1123.

Willard, P. (2001). *Secrets od Saffron: The Vagabond Life od the World´s Most Seductive Spice.* Beacon Press.

Yaseen, D., & Scholz, M. (2019). Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 1193-1226.

Yin, J., Zhang, W., Zhang, D., Hou, M., Zhang, Q., & Xie, J. (2016). Electrochemical degradation of chlorobenzene on conductive-diamond electrode. *Damond and Related Materials*, 71-77.

Zaruma, P., Proal, J., Hernández, I., & Salas, H. (2018). Los colorantes textiles industriales y tratamientos óptimos de sus efluentes de agua residual: una breve revisión. *Facultad de Ciencias Químicas IPN*, 38-47.

Zhang, L., Wei, F., Zhao, Q., Chen, X., & Yao, Y. (2020). Electrochemical degradation of bromophenol blue on porous PbO_2-ZrO_2 composite electrodes. *Research of Chemical Intermediates*, 389-1404.

Zuo, R., Du, G., Zhang, W., Liu, L., Liu, Y., lefu, M., & Li, Z. (2014). Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Using TiO_2 Impregnated Diatomite. *Hindawi*, 1-7.