



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
(INGENIERÍA AMBIENTAL) – (AGUA)

*MEDICIÓN EN LÍNEA DE CONTAMINANTES EN AGUAS RESIDUALES  
DE LA INDUSTRIA TEXTIL DURANTE SU TRATAMIENTO QUÍMICO*

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
CARLOS EDUARDO CUANDO CERÓN

TUTOR:  
ALEJANDRO VARGAS CASILLAS, INSTITUTO DE INGENIERÍA

COMITÉ TUTOR  
ALFONSO DURÁN MORENO, FACULTAD DE QUÍMICA  
GENOVEVA HERNÁNDEZ PADRÓN, CFATA

MÉXICO, D. F. MAYO 2013



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **JURADO ASIGNADO:**

|              |                                |
|--------------|--------------------------------|
| Presidente   | Dra. Rosa María Ramírez Zamora |
| Secretario   | Dr. Alejandro Vargas Casillas  |
| Vocal        | Dra. Genoveva Hernández Padrón |
| 1er Suplente | Dra. Gabriela Moeller Chávez   |
| 2do Suplente | Dr. Alfonso Durán Moreno       |

Lugar donde se llevó a cabo la tesis:

INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM,

Laboratorio de investigación en Procesos Avanzados de Tratamiento de Aguas.

Unidad Académica del Instituto de Ingeniería, Campus Juriquilla, Qro., UNAM.

## **TUTOR DE TESIS:**

---

Dr. Alejandro Vargas Casillas

**Este proyecto fue patrocinado por la Dirección General de Asuntos  
del Personal Académico – UNAM (DGAPA-PAPIIT) a través del  
proyecto IN-116209**

## *Agradecimientos*

*Al señor Dios del universo, creador del cosmos, esplendor y respiración de la vida, El verbo, La acción sin palabras, canción que se renueva en cada era, El ser inefable, La serenidad de los mundos, al Dios triúnico, El perpetuador del hombre... A nuestro Padre, gracias por todas tus bendiciones, por hacerte sentir en una brisa de viento en los momentos difíciles, gracias por el regalo más grande que nos das... La vida.*

*A mis papás, por ser mis primeros maestros, por mostrarme la manera más noble de aprender: la experiencia, por enseñarme el camino y permitirme que fuese yo quien lo recorriera. ¡Gracias! Especialmente a mi mamá porque hemos sido compañeros desde el inicio de los tiempos, hemos crecido, tropezado y evolucionado juntos y porque en silencio mantenemos la promesa de encontrarnos en cada vida.*

*A mi hermana por andar en este camino llamado existencia juntos, aprendamos a transitar por él de la mejor manera y así poder seguir creciendo como lo hemos hecho a través de las eras. Mi mamá y tú son mi motor para seguir adelante.*

*A todos los miembros de mi familia, porque de ellos he tomado lo mejor que tienen como seres humanos y trato de hacerlo parte de mí, día con día, porque la decisión de conocernos, es y será para nuestro crecimiento interior.*

*Al Dr. Alejandro Vargas Casillas por la dirección en este trabajo, por su infinita paciencia, sus comentarios y su ayuda. Doc., tiene mi admiración y respeto por la calidad de ser humano que demuestra, me llevo un excelente recuerdo y ejemplo de su parte, ¡Muchas gracias!*

*A mis sinodales, la Dra. Genoveva Hernández, por su colaboración y asesoría en este proyecto; al Dr. Alfonso Durán por las observaciones y puntos de vista; a la Dra. Rosa Ma. Ramírez por sus valiosos comentarios que hicieron que mejorara este trabajo y a la Dra. Gabriela Moeller por su apoyo y las atenciones recibidas en el IMTA, a todos ustedes, ¡Gracias!*

*Al M. en C Jaime Pérez por la amistad brindada y por siempre hacernos sonreír en el laboratorio, CHATO te voy a extrañar, eres una gran persona Jaime... a la M. en C. Gloria Moreno por la ayuda en el laboratorio, por las charlas en la hora de la comida...*

*A mis amigos universitarios, con quienes compartí parte de mi vida y que a pesar de tiempo y distancia continuamos siendo amigos; todos y cada uno de nosotros ya forma parte de la vida de cada uno. Elsa y Martín, dimos inicio a una aventura hace ya casi nueve años y*

*aunque la vida nos ha llevado por distintos caminos, quiero expresarles mi cariño y agradecimiento por todos esos momentos vividos, han sido de los mejores años que tengo memoria... Elsa, me siento muy orgulloso de ti por lo que has logrado, porque ha sido fruto de tu esfuerzo, constancia y dedicación, te lo mereces, gracias por esas largas pláticas que tuvimos y seguiremos teniendo... Martín, que te puedo decir, gracias por tu gran paciencia y tolerancia conmigo por estar ahí y por decir lo exacto en el momento oportuno... Monse, está de más decirte lo que significas, has sido más que mi amiga, mi consejera, mi apoyo, mi cómplice, no hay palabras para expresar lo que al momento de escribir estas líneas siento... Iván, canijo gracias por la amistad en estos años, por mostrarme que es posible alcanzar una meta a base de lucha y esfuerzos. Porque los amigos son la familia que elegimos, ¡Gracias!*

*A Jorge por escuchar en un momento difícil, por las lecciones enseñadas, las fiestas y los buenos momentos, ¡amigo muchas gracias!*

*Dorian gracias por tus consejos dentro y fuera del laboratorio, un gusto coincidir contigo... Xitlalli (quien de maligna no tiene nada) mis agradecimientos por los buenos momentos en el laboratorio... Ivonne, por el apoyo, por escuchar, por la amistad brindada, porque el mejor momento del día con ustedes tres era al tomar el pumabús... Ceci, después de muchos años y la vida nos reúne una vez más, gracias por tu amistad... Almendra gracias por el tiempo compartido...*

*A quienes fueron parte del cubículo de becarios, Gama, Carlos, Toño, Christian, Javier, Victor y Vianney fueron momentos muy agradables durante mi estancia en Querétaro con todos ustedes...*

*A mi compañero de generación Gerardo, por los buenos momentos en el laboratorio. Espero sigamos siendo amigos ahora que este capítulo se cierra...*

*A Azucena y Esperanza por las largas horas de conversación de todo y nada a la vez, las quiero mucho...*

*Porque cada vez que veo a los ojos a personas como Elsa y Gerardo siento deseos de volver a tener fe y creer en las personas...*

**¡¡¡POR NUESTRA RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU!!!**

## *Resumen*

El fin de este trabajo de investigación fue proponer un método para seguir en tiempo real la degradación química de contaminantes que simula el agua residual de industrias textiles.

El principio de medición se basó en el hecho que el tipo de contaminantes estudiados (compuestos azoicos), presentan coloración y por tanto absorben energía radiante en la zona visible y ultravioleta. El equipo utilizado fue un espectrofotómetro Ocean Optics USB 4000, una bomba de tipo pistón para extraer la muestra y retornarla al reactor así como una computadora de escritorio para el procesamiento de los datos.

Anteriormente ya se contaba con herramientas numéricas (software) desarrolladas por el grupo de investigación con el que se realizó el trabajo. Esta herramienta fue mejorada haciéndola más robusta, puesto que no sólo se proporciona el porcentaje de decoloración, sino que además se puede estimar de una manera global la concentración por compuestos orgánicos aromáticos que absorben luz en la zona UV. La presencia de compuestos intermediarios como productos del rompimiento de moléculas tan complejas como los colorantes se corroboró mediante cromatografía líquida HPLC y de intercambio iónico, comprobando lo que ya está señalado en la literatura.

Cabe señalar que este tipo de reacciones son efectuadas en procesos por lotes, donde se adiciona el reactivo al inicio del proceso. Si bien es posible llevar a cabo una mineralización casi total de los colorantes mediante un proceso químico o fotoquímico, con el fin de hacer el proceso más económico resulta conveniente adicionar la dosis exacta de reactivo para alcanzar la mayor decoloración posible con el mínimo de reactivo. Un paso posterior en un reactor biológico podría terminar la mineralización de los intermediarios. Contar con un método de cuantificación en línea de la degradación de los colorantes y la aparición de compuestos intermediarios resulta muy útil para realizar cinéticas de decoloración.

El método planteado hace una estimación de la concentración de cada componente a partir del espectro de absorbancia en el rango UV/Vis mediante la técnica de quimiometría PLS, soportada en un modelo matemático que a pesar de ser sencillo, fue de gran utilidad. Se

propone también una técnica para estimar también un indicador de la presencia de intermediarios aromáticos usando los mismos datos.

Con esto es posible ahorrar tiempo y costos pues estos resultados se obtienen solamente con la medición por espectrofotometría.

Los colorantes utilizados durante esta investigación fueron Naranja Ácido 7 (NA7), Azul Ácido 113 (AA113) y Rojo Ácido 151 (RA151)

## *Abstract*

The objective of this research was to propose a method for real-time monitoring of chemical degradation of pollutants which simulates textile wastewater.

The measuring principle is based on the fact that the type of pollutants studied (azo compounds), have coloration and therefore absorb radiant energy in the visible and ultraviolet. The equipment used was an Ocean Optics USB 4000, a piston-type pump to draw the sample and return it to the reactor as well as a desktop computer for data processing.

Previously, there were numerical tool (software) developed by the research group with which the work was performed. This tool was improved by making it more robust, not only because of the percentage proportion of discoloration but also can be estimated in a comprehensive manner by concentration aromatic organic compounds which absorb light in the UV region. The presence of intermediates and products of the breakdown of molecules as complex as the dyes was confirmed by liquid chromatography and ion exchange HPLC, checking what is already stated in the literature.

It should be noted that these reactions are conducted in batch processes where the reagent is added early in the process. While it is possible to carry out an almost complete mineralization of the dyes by chemical or photochemical process, in order to make the process economical it is convenient to add the right amount of reagent to achieve the highest possible with minimal discoloration of reagent. A further step in a biological reactor could end intermediaries mineralization. Having an online method of quantification of the degradation of the dye and the emergence of very useful intermediates for discoloration kinetics.

The proposed method makes an estimate of the concentration of each component from the absorbance spectrum in the UV / Vis using the technique of chemometrics PLS, supported on a mathematical model that despite being simple, was very useful. It also proposes a

technique for estimating also an indicator of the presence of aromatic intermediates using the same data.

This can save time and costs as these results are obtained only by measuring spectrophotometrically.

The dyes used in this research were Acid Orange 7 (NA7), Acid Blue 113 (AA113) and Acid Red 151 (RA151)

# *Tabla de Contenido*

|  |           |
|--|-----------|
| Resumen .....  | I         |
| Abstract .....   | III       |
| Tabla de contenido .....   | V         |
| Índice de figuras .....  | VII       |
| Índice de tablas.....  | X         |
| <b>Capítulo 1. Introducción. Aguas residuales de la industria textil.....</b>      | <b>1</b>  |
| 1.1 Proceso de la industria textil .....   | 1         |
| 1.2 Tratamiento de las aguas textiles.....   | 2         |
| 1.3 Procesos de Oxidación Avanzada (POA's) .....                                   | 6         |
| 1.4 Tecnologías híbridas como trenes de tratamiento para aguas residuales .....    | 8         |
| <b>Capítulo 2. Técnicas analíticas y quimiométricas .....</b>                      | <b>14</b> |
| 2.1 Espectrofotometría.....  | 14        |
| 2.2 Técnicas de instrumentación analítica para la determinación de colorantes..... | 18        |
| 2.3 Medición en línea .....  | 21        |
| 2.4Técnicas de quimiometría .....  | 23        |
| 2.4.1PLS, mínimos cuadrados parciales .....  | 24        |
| 2.5 Carbono Orgánico Total e Índice Específico UltraVioleta .....                  | 26        |
| 2.5.1 COT .....  | 26        |
| 2.5.2 Índice SUVA.....   | 27        |
| <b>Capítulo 3. Objetivos .....</b>   | <b>29</b> |
| 3.1 Objetivo General .....   | 29        |
| 3.2 Justificación .....  | 30        |
| 3.3 Alcances .....   | 31        |
| <b>Caítulo 4. Metodología.....</b>   | <b>32</b> |
| 4.1 Seguimiento en línea .....   | 36        |
| 4.1.1Curvas de calibración.....  | 38        |
| 4.1.2 Pruebas de decoloración.....   | 40        |
| 4.2 Análisis de intermediarios por HPLC .....                                      | 41        |
| 4.3 Análisis de Carbono Orgánico Total.....  | 43        |
| <b>Capítulo 5. Resultados .....</b>  | <b>45</b> |
| 5.1 Obtención de espectros de absorbancia .....                                    | 45        |

|  |           |
|--|-----------|
| 5.2 Pruebas experimentales.....                      | 50        |
| 5.2.1 Dosificación.....                              | 50        |
| 5.2.2 HPLC .....                                     | 52        |
| 5.2.3 COT y SUVA.....                                | 56        |
| 5.3 Obtención de información de la zona UV/Vis. .... | 61        |
| 5.4 Aplicación del modelo matemático. ....           | 67        |
| <b>Capítulo 6. Conclusiones</b> .....                | <b>71</b> |
| 6.1 Conclusiones .....                               | 71        |
| <b>Referencias</b> .....                             | <b>73</b> |
| <b>Anexos</b> .....                                  | <b>78</b> |

## *Índice de figuras*

|  |    |
|--|----|
| Figura 1-1. Estructura química de un compuesto azo .....   | 3  |
| Figura 1-2. Representación de la degradación de NA7 en presencia del radical ·OH.....  | 9  |
| Figura 1-3. Representación de la degradación del AA 113 en presencia del radical OH..  | 10 |
| Figura 1-4. Representación de la degradación del RA 151 en presencia del radical OH..  | 11 |
| Figura 2-1. Espectro electromagnetico .....  | 14 |
| Figura 4-1. Diagrama de flujo de la metodología que se llevó a cabo durante la experimentación .....   | 32 |
| Figura 4-2a) Imagen del espectrofotómetro Ocean Optics .....   | 37 |
| Figura 4-2b) Imagen de la tarjeta de adquisición de datos por fibra óptica.....  | 37 |
| Figura 4-3. Imagen del espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 25.....   | 38 |
| Figura 4-4a) Imagen del cromatógrafo líquido HP Series 1100.....   | 42 |
| Figura 4-4b) Cromatógrafo líquido por intercambio iónico Dionex ICS-1500.....  | 42 |
| Figura 4-5. Imagen del analizador de Carbono Orgánico Total TOC-5050 SHIMADZU ...  | 44 |
| Figura 5-1. Espectros de absorción de la decoloración de los tres colorantes (25 ppm) y la mezcla de los tres en la misma proporción (25ppm) ..... | 47 |
| Figura 5-2. Espectros de decoloración de la especie NA7 .....  | 48 |
| Figura 5-3. Espectros de decoloración de la especie AA113 .....  | 49 |
| Figura 5-4. Espectros de decoloración de la especie RA151 .....  | 49 |
| Figura 5-5. Porcentaje de decoloración de acuerdo a la proporción de la dosis de reactivos añadida durante el proceso de decoloración.....         | 51 |
| Figura 5-6. Evolución de los espectros en diferentes tiempos. A) 5 min; B) 10 min; C) 20 min y D) 60 min.....                                      | 55 |
| Figura 5-7. Porcentaje de remoción de carbono y color para la prueba con la especie NA7 .....  | 58 |
| Figura 5-8. Análisis dinámico mediante el análisis SUVA para el grado de contaminación por intermediarios de la especie NA7 .....                  | 58 |
| Figura 5-9. Porcentaje de remoción de carbono y color para la prueba con la especie AA113.....   | 59 |
| Figura 5-10. Análisis dinámico mediante el análisis SUVA para el grado de contaminación por intermediarios de la especie AA113 .....               | 59 |
| Figura 5-11. Porcentaje de remoción de carbono y color para la prueba con la especie RA151 .....   | 60 |
| Figura 5-12. Análisis dinámico mediante el análisis SUVA para el grado de contaminación por intermediarios de la especie RA15 .....                | 60 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 5-13. Análisis cinético para los tres colorantes en relación a su máximo valor de absorbancia .....   | 62 |
| Figura 5-14. Análisis dinámico para el grado de conversión cinético de la degradación de NA7 y compuestos orgánicos que absorben en la zona UV .....   | 69 |
| Figura 5-15. Análisis dinámico para el grado de conversión cinético de la degradación de AA113 y compuestos orgánicos que absorben en la zona UV ..... | 69 |
| Figura 5-16. Análisis dinámico para el grado de conversión cinético de la degradación de RA151 y compuestos orgánicos que absorben en la zona UV ..... | 70 |
| Figura 7-1. Curva de calibración NA7 pureza desconocida a 485 nm .....   | 79 |
| Figura 7-2. Comparativo de medición de absorbancias entre los equipos Perkin Elmer y OceanOptics para la especie NA7 a 485 nm .....                    | 79 |
| Figura 7-3. Curva de calibración AA113 pureza 50% a 549 nm .....   | 81 |
| Figura 7-4. Comparativo de medición de absorbancias entre los equipos Perkin Elmer y OceanOptics para la especie AA113 a 549 nm .....                  | 81 |
| Figura 7-5. Curva de calibración RA151 pureza desconocida a 516 nm .....   | 83 |
| Figura 7-6. Comparativo de medición de absorbancias entre los equipos Perkin Elmer y OceanOptics para la especie RA151 a 516 nm .....                  | 83 |
| Figura 7-7. Curva de calibración NA7 pureza 85% a 485 nm .....   | 84 |
| Figura 7-8. Espectros de decoloración para la especie NA7 con la mitad de reactivos Fenton .....   | 84 |
| Figura 7-9. Espectros de decoloración para la especie NA7 con el doble de reactivos Fenton .....   | 85 |
| Figura 7-10. Espectros de decoloración para la especie AA113 con la mitad de reactivos Fenton .....  | 85 |
| Figura 7-11. Espectros de decoloración para la especie AA113 con el doble de reactivos Fenton .....  | 89 |
| Figura 7-12. Espectros de decoloración para la especie RA151 con la mitad de reactivos Fenton .....  | 86 |
| Figura 7-13. Espectros de decoloración para la especie RA151 con el doble de reactivos Fenton .....  | 87 |
| Figura 7-14. Cromatograma para el reactivo p-Benzoquinona .....  | 87 |
| Figura 7-15. Cromatograma para el reactivo Hidroquinona .....  | 88 |
| Figura 7-16. Cromatograma para el reactivo NA7 y ácido sulfanílico .....   | 88 |
| Figura 7-17. Cromatograma para el reactivo AA113 .....   | 89 |
| Figura 7-18. Cromatograma para el reactivo RA151 .....   | 89 |
| Figura 7-19. Cromatograma para los reactivos ácido succínico, hidroquinona, benzoquinona, ácido oxálico, ácido láctico y anhídrido ftálico .....       | 90 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 7-20. Cromatograma para el colorante NA7 después de 5 minutos de la reacción Fenton .....    | 90 |
| Figura 7-21. Cromatograma para el colorante NA7 después de 10 minutos de la reacción Fenton .....   | 91 |
| Figura 7-22. Cromatograma para el colorante NA7 después de 20 minutos de la reacción Fenton .....   | 91 |
| Figura 7-23. Cromatograma para el colorante NA7 después de 60 minutos de la reacción Fenton .....   | 92 |
| Figura 7-24. Cromatograma para el colorante AA113 después de 5 minutos de la reacción Fenton .....  | 92 |
| Figura 7-25. Cromatograma para el colorante AA113 después de 20 minutos de la reacción Fenton ..... | 93 |
| Figura 7-26. Cromatograma para el colorante AA113 después de 60 minutos de la reacción Fenton ..... | 93 |
| Figura 7-27. Cromatograma para el colorante RA151 después de 5 minutos de la reacción Fenton .....  | 94 |
| Figura 7-28. Cromatograma para el colorante RA151 después de 10 minutos de la reacción Fenton ..... | 94 |
| Figura 7-29. Cromatograma para el colorante RA151 después de 20 minutos de la reacción Fenton ..... | 95 |
| Figura 7-30. Cromatograma para el colorante RA151 después de 60 minutos de la reacción Fenton ..... | 95 |
| Figura 7-31. Curva de calibración de COTNP .....  | 96 |

## Índice de tablas

|  |    |
|--|----|
| Tabla 1-1. Límites máximos permisibles de descarga de carga orgánica para aguas textiles en México .....   | 6  |
| Tabla 1-2. Aminas aromáticas conocidas que son potencialmente dañinas al ser humano y al ambiente .....  | 12 |
| Tabla 2-1. Características de absorción de algunos compuestos cromóforos comunes...  | 16 |
| Tabla 2-2. Técnicas analíticas para medir aminas aromáticas en efluentes textiles .....  | 20 |
| Tabla 2-3. Métodos más utilizados para análisis <i>in-line</i> y <i>on-line</i> en aguas residuales.....   | 23 |
| Tabla 4-1. Estructuras químicas de los colorantes utilizados .....   | 34 |
| Tabla 4-2. Equipo y reactivos utilizados .....   | 35 |
| Tabla 4-3. Especificaciones del espectrofotómetro USB 400 Ocean Optics .....   | 36 |
| Tabla 4-4. Especificaciones del espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 25 .....   | 37 |
| Tabla 4-5. Preparación de las curvas de calibración para NA 7, RA, 151 y AA 113 a partir de soluciones de concentración 100 mg/L .....           | 39 |
| Tabla 4-6. Relación de dosis de reactivos Fenton.....  | 40 |
| Tabla 5-1. Ecuaciones obtenidas para la curva de calibración por cada colorante.....   | 45 |
| Tabla 5-2. Relación entre las mediciones por ambos espectrofotómetros.....   | 46 |
| Tabla 5-3. Tiempos de retención para los estándares utilizados durante las pruebas de HPLC .....   | 52 |
| Tabla 5-4. Estándares que aparecen en los cromatogramas a diferentes tiempos para la especie NA7 .....   | 53 |
| Tabla 5-5. Estándares que aparecen en los cromatogramas a diferentes tiempos para la especie AA113.....  | 54 |
| Tabla 5-6. Estándares que aparecen en los cromatogramas a diferentes tiempos para la especie RA151 .....   | 54 |
| Tabla 5-7. Relación masa de carbono – masa de colorante.....   | 56 |
| Tabla 5-8. Relación de constantes cinéticas para la degradación de colorantes ( $\alpha$ ) y la formación de sus intermediarios ( $\beta$ )..... | 70 |
| Tabla 7-1. Valores de absorbancia a 485 nm para la especie NA7 medido en los espectrofotómetros .....  | 78 |
| Tabla 7-2. Valores de absorbancia a 516 nm para la especie RA151 medido en los espectrofotómetros .....  | 80 |
| Tabla 7-3. Valores de absorbancia a 549 nm para la especie AA 113 medido en los espectrofotómetros .....   | 82 |
| Tabla 7-4. Curva de calibración para la medición de COTNP .....  | 96 |

# *Capítulo 1. Introducción*

## **1. Aguas residuales de la industria textil**

### *1.1 Proceso de la industria textil*

La industria textil utiliza agua de manera intensa. El volumen que se requiere para limpiar la materia prima y para muchos otros pasos de limpieza es cuantioso durante toda la producción. Esta cantidad, depende del proceso en que se utilice, siendo los principales los siguientes:

1. Cardado, estirado, peinado, hilado, y enconado
2. Urdido y tejido
3. Blanqueo
4. Teñido
5. Acabado
6. Lavado

El teñido es el proceso que puede generar más contaminación debido a que requiere el uso no solamente de colorantes y químicos, sino también de varios productos especiales conocidos como auxiliares de teñido. Estos materiales constituyen una parte integral de los procesos de teñido (por ejemplo, agentes reductores para el teñido con colorantes de tina) incrementando las propiedades de los productos terminados y mejorando la calidad del teñido, la suavidad, la firmeza, la textura, la estabilidad dimensional, la resistencia a la luz, al lavado, etc.

Los auxiliares del teñido forman un grupo muy heterogéneo de compuestos químicos, pero, generalmente son surfactantes, compuestos inorgánicos, polímeros y oligómeros solubles en agua y agentes solubilizantes. Los auxiliares comerciales son preparaciones que contienen varios de estos compuestos.

Los agentes auxiliares que se emplean pueden clasificarse de acuerdo a sus funciones, por ejemplo:

- Agentes hidrotrópicos y solubilizantes del color
- Agentes protectores por la reducción por calor
- Agentes humectantes

# Capítulo 1. Introducción

- a) Dispersantes y coloides de protección
- b) Oligo- y polielectrolíticos solubles en agua
- Agentes complejos
- Agentes de nivelación
- Reguladores de pH
- Aceleradores del teñido

Los colorantes utilizados en el proceso de teñido pueden ser naturales o artificiales, en donde los últimos poseen una amplia variedad. Muchos de ellos proceden de aislar en laboratorio las sustancias correspondientes a los mismos colorantes en estado natural y proceder posteriormente a sintetizar químicamente colorantes idénticos a sus correspondientes naturales. La obtención química de colorantes da ocasión a que en tales procedimientos se busquen y consigan productos colorantes con cualidades apropiadas a los fines textiles que se les va a dar, constituidos en su mayoría por compuestos tipo azo (caracterizados por un doble enlace  $N=N$ ) en su forma ácida o básica (Karmaskar, *et al.*, 1999).

Los colorantes se pueden clasificar de varias maneras (de acuerdo a su constitución química, clase de aplicación, uso final). La clasificación primaria de los colorantes se basa en las fibras a las que pueden ser aplicadas y la naturaleza química de cada tinte.

Los más usados actualmente son los ácidos, básicos, directos, dispersos, reactivos, de tina, antraquinonas, trifenil metano y compuestos azoicos (Tunç, *et al.*, 2012)

## 1.2 Tratamiento de aguas residuales textiles y su tratamiento

La descarga de aguas textiles en los últimos años ha sido motivo de investigación debido a los problemas que estos efluentes ocasionan en los cuerpos receptores de agua. Aunado a la mala apariencia que causa teñir el cuerpo receptor con todos los componentes que estas aguas tienen, este tipo de efluentes no permiten el paso de la radiación solar y por lo tanto imposibilitan el proceso de fotosíntesis,

# Capítulo 1. Introducción

amenazando la vida acuática y acelerando el proceso de eutroficación. (Cervantes, 2006).

Las concentraciones reportadas en términos de DQO para aguas residuales textiles van desde los 150 – 10 000 mg/L, así como valores de pH de 4 – 13, siendo ésta una matriz compleja (Cervantes, 2006, Hosseini *et al.*, 2011) Los colorantes artificiales prácticamente se usan en todo tipo de industria (cosmética, papel, alimenticia, plásticos y textil, etc.). Anualmente se producen 100,000 toneladas de colorantes en todo el mundo, de los cuales casi el 70% son compuestos de tipo azo y prácticamente hasta el 20% de estas sustancias son liberadas directamente al ambiente.

La estructura química de este tipo de colorantes, se caracteriza por la presencia del grupo azo (-N=N-) y constituyen el grupo más extenso, de todos los colorantes orgánicos disponibles en el mercado. (Fox, 2000; McMurry, 1994)

En la Figura 1-1 se puede observar la estructura usual de los azocompuestos, en donde su principal característica, como se mencionó anteriormente, es el doble enlace N=N, cada uno unido a un anillo aromático que puede contener más grupos funcionales ligados a éste, los cuales pueden ser el grupo carbonil (-C=O), metino (-C=H), nitro (-NO<sub>2</sub>) y algunas sales derivadas del ácido sulfanílico (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

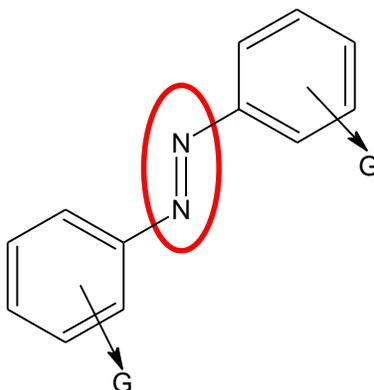


Figura 1-1. Estructura de un compuesto azoico.

# *Capítulo 1. Introducción*

El agua residual producida tiene que ser tratada para remover los colorantes y otros productos químicos que son usados durante el teñido de telas.

El tratamiento de aguas textiles puede efectuarse mediante los siguientes procesos:

1. Biológicos aerobios.

Las enzimas mono y dioxigenasa catalizan la incorporación del  $O_2$  al anillo aromático antes de romperlo, aunque los sustituyentes nitro ( $-NO_2$ ) y sulfonato ( $-SO_3H$ ) convierten a los azocompuestos en recalcitrantes.

2. Biológicos anaerobios.

Esta degradación es una combinación de un mecanismo biológico y uno químico. La contribución biológica se debe a enzimas llamadas azoreductasa que usan los azocompuestos como única fuente de carbono. Además se lleva a cabo una reacción de co-metabolismo contando con donadores secundarios de electrones (NADH, NADPH). La aportación química se puede deber a agentes reductores como el sulfuro, el radical ascorbato o la cisteína.

3. Anaerobio – aerobio.

Este tipo de tecnologías aporta las ventajas de los procesos aerobios y anaerobios, puesto que en un sólo reactor se puede contar con ambas zonas. En este caso en la zona anaerobia es más fácil degradar el enlace  $N=N$  y los subproductos que se generan (aminas aromáticas) son fácilmente degradadas por las bacterias aerobias.

4. Métodos fisicoquímicos.

a. Floculación – coagulación.

Las sales de hierro o aluminio forman flóculos con los colorantes y se separan por sedimentación.

b. Adsorción.

Se fundamentan en la afinidad de los colorantes por cierto tipo de materiales adsorbentes. Sin embargo, aunque a simple vista en el agua residual puede parecer que el color ha sido removido, no

# Capítulo 1. Introducción

significa que no haya contaminantes que lleguen a los cuerpos receptores de agua.

c. Proceso de oxidación avanzada.

Se basan en el alto grado de reactividad que tienen los radicales libres ( $OH\cdot$ ) para romper moléculas, en especial aquellas que posean enlaces electrofílicos.

5. Métodos híbridos fisicoquímicos – biológicos.

Con el fin de incrementar la remoción de contaminantes en este tipo de aguas y poder descargar de acuerdo a las normas vigentes, en los últimos años se han presentado casos de estudio en donde hay una fusión entre tratamientos, se establece un tren de tratamiento que combina varias tecnologías (Buitrón *et al.*, 2006, Brosillon *et al.*, 2008, Prato, 2010).

El enlace azoico, la aromaticidad y los grupos funcionales que estén enlazados al anillo aromático con la que cuentan estas moléculas, da gran estabilidad a los colorantes, lo cual proporciona un carácter persistente en el ambiente para su degradación por métodos biológicos, y en consecuencia hace difícil el tratamiento de efluentes de aguas residuales que contengan estos compuestos químicos (Prato, 2010)

Los procesos que resultan más efectivos son los fotoquímicos pero son relativamente caros, por la cantidad de reactivos, y asimismo por el hecho de que la degradación de azocompuestos origina aminas aromáticas que pueden ser incluso más tóxicas que los colorantes mismos (Pinheiro *et al.*, 2004; Garrigós *et al.*, 2006).

La normatividad en México establece parámetros para la descarga de aguas residuales que provienen de industrias textiles; los límites máximos permisibles se presentan en la tabla 1-1.

# Capítulo 1. Introducción

Tabla 1-1. Límites máximos permisibles de descarga de carga orgánica para aguas textiles en México <sup>1</sup>.

| Parámetro                              | Rango permisible | Unidades |
|--|------------------|----------|
| <b>pH</b>                              | 6 – 9            | NA       |
| <b>DBO</b>                             | 100 – 120        | mg/L     |
| <b>DQO</b>                             | 200 – 240        | mg/L     |
| <b>Sólidos sedimentables</b>           | 1.0 – 1.2        | mg/L     |
| <b>Sólidos suspendidos<br/>totales</b> | 100 – 120        | mL/L     |
| <b>Cromo total</b>                     | 1.0 – 1.2        | mg/L     |
| <b>Fenoles</b>                         | 0.1 – 0.2        | mg/L     |

## 1.3 Procesos de oxidación avanzada

Estas nuevas tecnologías se basan en el uso de especies altamente oxidantes (radicales libres *OH*) y la capacidad que estos tienen para reaccionar y degradar contaminantes orgánicos con alto grado de persistencia en el ambiente como lo son los diferentes tipos de compuestos coloridos utilizados en la industria textil (Prato, 2010).

Frente a los tratamientos biológicos ofrece una amplia gama de ventajas. Sin embargo los costos para una operación a nivel industrial pueden llegar a ser excesivamente altos. Por este motivo la mayoría de las veces suelen ser usados como pre-tratamiento para únicamente transformar los contaminantes recalcitrantes en compuestos que si puedan ser tratados por medios biológicos (García-Montaña *et al.*, 2008).

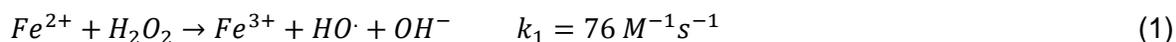
Una de las variantes de estos procesos es el tratamiento Fenton, el cual utiliza soluciones de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) y sales de hierro como catalizador en un medio ácido (pH: 2 – 3).

<sup>1</sup> NOM-CCA-014-ECOL/1993

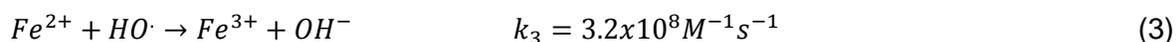
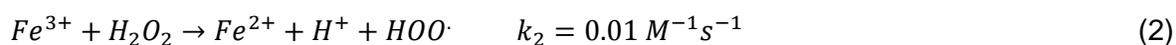
# Capítulo 1. Introducción

El proceso Fenton es efectivo para degradar compuestos orgánicos alifáticos y aromáticos clorados, bifenilos policlorados (PCB's), nitroaromáticos, clorobenceno, fenoles, fenoles clorados y colorantes azoicos.

Algunas de las reacciones del proceso Fenton son las siguientes:



El peróxido de hidrógeno reacciona con el ion Fe (II) y genera el radical  $HO\cdot$  (1)



A  $pH < 3$ , la reacción es autocatalítica, ya que el Fe (III) descompone  $H_2O_2$  en  $O_2$  y  $H_2O$  a través de un mecanismo en cadena representado por las ecuaciones (2) y (3)



De los radicales libres generados por el peróxido de hidrógeno y el Fe (II), el  $HO\cdot$  es la especie más reactiva y es el que ataca al compuesto orgánico.

Este tipo de reacciones cinéticas tienen órdenes de reacción complejos debido a los radicales libres generados. La cinética química está determinada por las concentraciones de radicales  $OH\cdot$ , del catalizador y del componente a degradar, por lo que se convierte en una reacción de tercer orden. Además se encuentra el hecho que el mismo catalizador consume peróxido de hidrógeno para su propia autoregeneración, y su velocidad de reacción no es lo suficientemente rápida en relación a su consumo. Esto se puede interpretar en las reacciones químicas planteadas anteriormente (1) y (2).

Sin embargo para fines prácticos en la literatura se reporta que siguen una reacción de orden similar a una de orden uno, es decir se consideran reacciones de pseudo orden uno (Torrades *et al.*, 2004, Xu *et al.*, 2008)

# *Capítulo 1. Introducción*

## *1.4 Tecnologías híbridas como trenes de tratamiento para aguas industriales textiles*

En investigaciones anteriores se realizaron pruebas de un sistema híbrido fisicoquímico – biológico, en donde el proceso Fenton fue utilizado como un pre-tratamiento. En ese trabajo, el principal objetivo fue determinar la cantidad de reactivos óptima para alcanzar la máxima decoloración pero sin llegar a una completa mineralización. Posteriormente se ensayó la posibilidad de completar la mineralización de los intermediarios que se originaron del proceso de decoloración mediante un proceso biológico. Así se tiene un tren de tratamiento viable, que por una parte acelera el proceso mediante una decoloración fisicoquímica, pero dosificando la cantidad de reactivos Fenton, optimizando recursos y tiempo (Prato, 2010; León, 2011).

En este caso particular de estudio los colorantes empleados fueron el naranja ácido 7 (NA7), el azul ácido 113 (AA113) y el rojo ácido 151 (RA151). Las reacciones que ocurren se esquematizan en la figura 1-2 para el caso del NA7.

Antes de llegar a la mineralización los intermediarios generados en el caso del NA7 son el anhídrido ftálico para el doble anillo y la p-benzoquinona y la hidroquinona para el anillo sencillo.

Siguiendo al NA7 como referencia en la ruta que ocurre para la formación de intermediarios, las figuras 1-3 y 1-4 muestran la degradación del azul ácido 113 (AA113) y del rojo ácido 151 (RA151), los cuales también son generadores de benzoquinona, anhídrido ftálico y ácido sulfanílico.

# Capítulo 1. Introducción

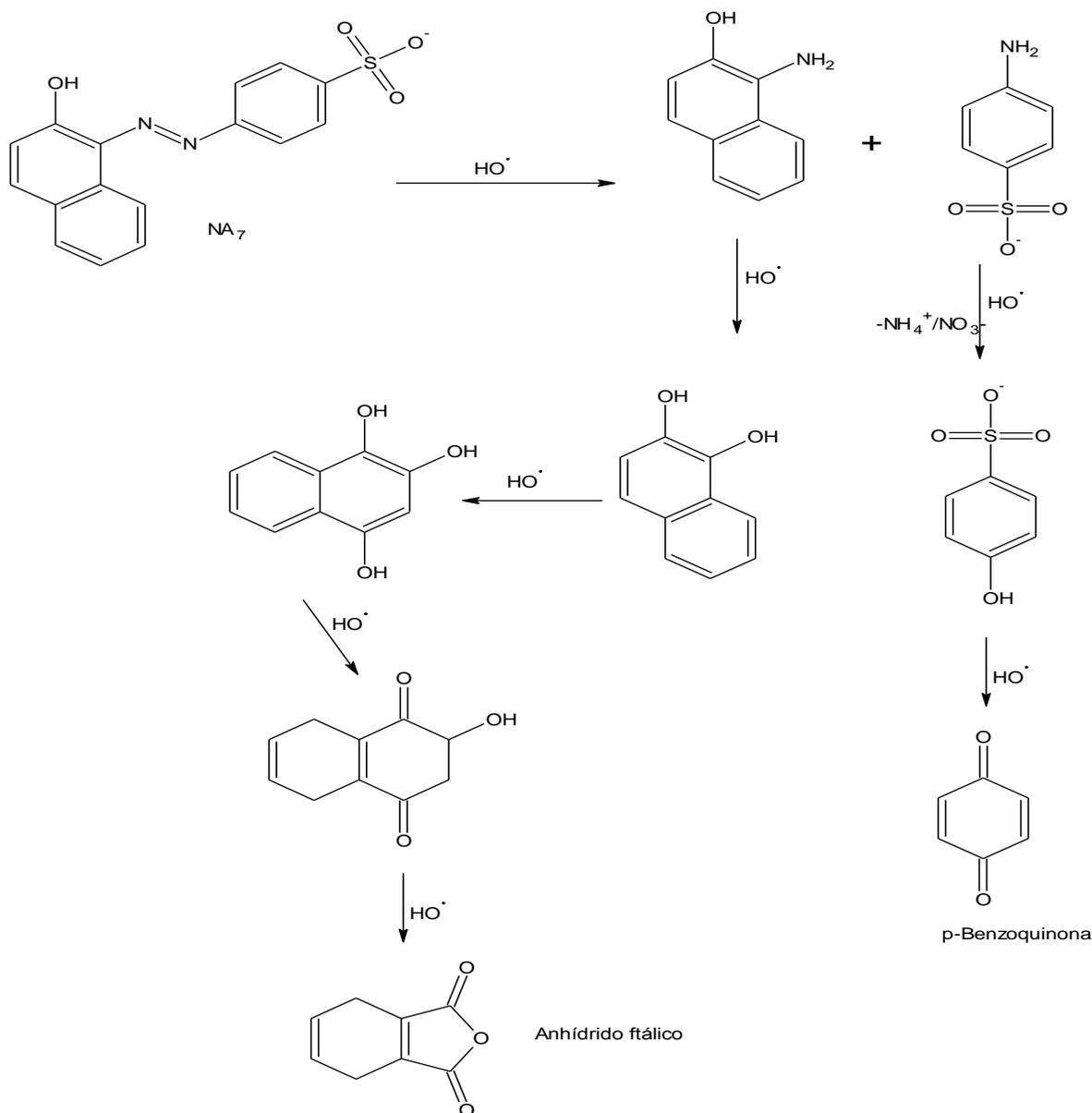


Figura 1-2. Representación de la degradación del colorante naranja ácido 7 (NA7) en presencia del radical  $\cdot\text{OH}$  (Samiha *et al*, 2008)

Resulta de interés cuantificar los intermediarios o productos de la ruptura del enlace azóico porque de esta manera puede buscarse la dosis mínima de reactivos para lograr una degradación inicial sin llegar a la mineralización. Existen otros métodos mucho más económicos e igual de efectivos que podrían finalizar la mineralización de los intermediarios, por ejemplo los biológicos. Al combinarlos se lograría mejorar significativamente el tratamiento de este tipo de aguas residuales.

# Capítulo 1. Introducción

Este tipo de reacciones pueden ser analizadas por espectrofotometría UV/Vis debido al tipo de enlaces que presentan estas moléculas complejas.

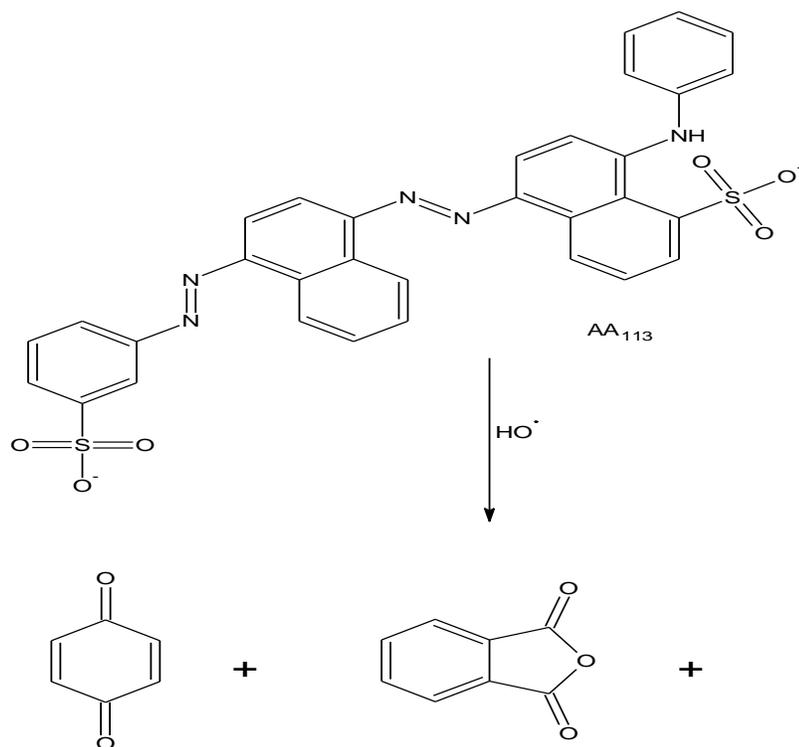


Figura 1-3. Representación de la degradación del AA 113 en presencia del radical OH

# Capítulo 1. Introducción

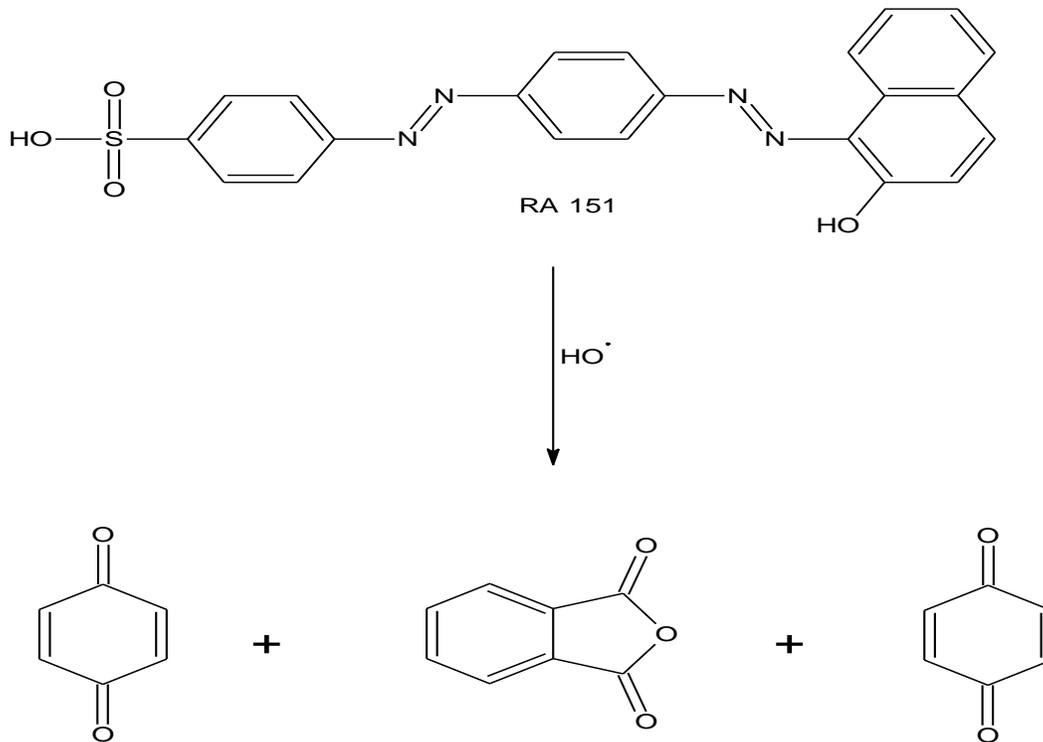


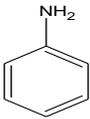
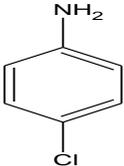
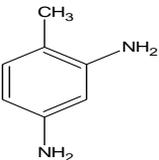
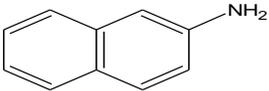
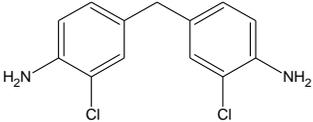
Figura 1-4. Representación de la degradación del RA 151 en presencia del radical OH

A pesar de que hay una transformación en los contaminantes en las aguas residuales textiles a simple vista (el color desaparece) la generación de los subproductos o intermediarios como las aminas aromáticas provoca mayor daño ecológico; en los últimos años varios estudios muestran que son cancerígenos (Pinheiro *et al.*, 2004).

En la tabla 1-2 se pueden apreciar algunos ejemplos de las aminas aromáticas de mayor uso en el sector industrial, así como su impacto al ambiente.

# Capítulo 1. Introducción

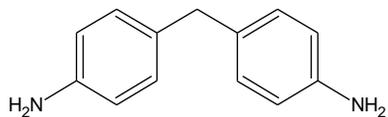
Tabla 1-2. Ejemplos de aminas aromáticas que son potencialmente dañinas al ser humano y al ambiente (Pinheiro et al., 2004)

| Nombre                                  | Estructura  | Principal fuente   | Impacto potencial  |
|---|---|--|--|
| <b>Anilina</b>                          |    | Manufactura de isocianatos, gomas, colorantes, explosivos, pesticidas y farmacéuticos. | COV, tóxico para la vida acuática. Posiblemente genotóxico y cancerígeno |
| <b>4-Cloroanilina</b>                   |    | Manufactura de colorantes, pesticidas y varios químicos.                               | Tóxico para los humanos. Cancerígeno y genotóxico                        |
| <b>2,4-diaminotolueno</b>               |    | Manufactura de tolueno, elastómeros, colorantes, resinas, fungicidas.                  | COV, dañino para la vida acuática. Posiblemente cancerígeno y tóxico     |
| <b>2-naftilamina</b>                    |  | Manufactura de colorantes  | Cancerígeno  |
| <b>4,4'-Metilenebis(2-cloroanilina)</b> |  | Manufactura de poliuretanos  | Compuestos orgánicos volátiles. Posiblemente cancerígeno y tóxico        |

# Capítulo 1. Introducción

4-

**Metilendianilina**

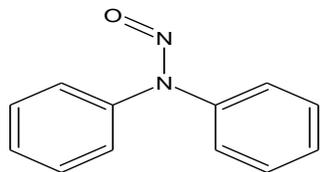


Manufactura de colorantes, poliuretanos y resinas epóxicas

COV

Recalcitrante, cancerígeno y tóxico

**N-Nitroso difenilamina**



Manufactura de colorantes, farmacéuticos y gomas

Perjudicial, cancerígeno

# Capítulo 2. Técnicas analíticas y quimiométricas

## 2.1 Espectrofotometría

La espectroscopía aprovecha la interacción entre la luz y la materia y la capacidad que tiene esta última para absorber, difractar, reflejar, refractar y/o dispersar la radiación electromagnética. El espectro electromagnético es muy extenso como se observa en la figura 2-1, así que en función del intervalo que se decida estudiar será la técnica analítica para la cualificación y/o cuantificación de un analito o sustancia dada. En particular la espectrofotometría estudia la región visible (400 – 700 nm) y la región UV (190 – 400 nm) (Skoog, 2008).

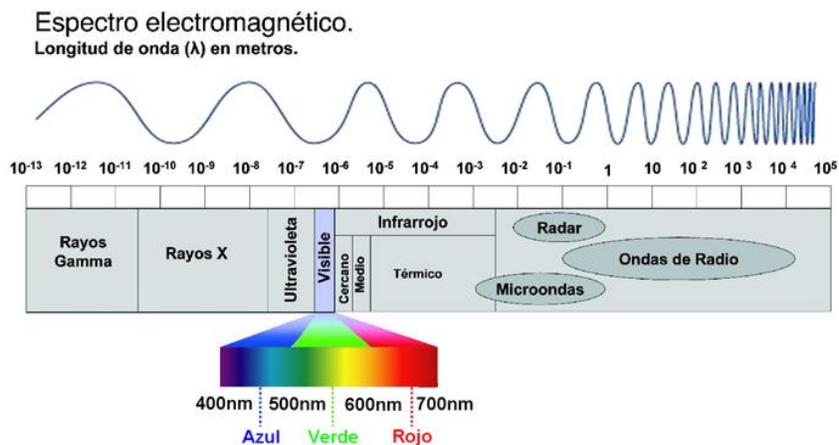


Figura 2-1. Espectro electromagnético

La espectrofotometría a diferencia de otras técnicas analíticas, no destruye la muestra a analizar, es de costo relativamente bajo, confiable y rápida (Skoog, 2008).

La absorción UV/Vis se debe a tres tipos de transiciones electrónicas (1) electrones  $\pi$ ,  $\sigma$  y  $n$ , (2) electrones  $d$  y  $f$ , (3) electrones de transferencia de carga.

Hay especies (cromóforos) que restringen la absorción de la radiación visible y UV que contienen electrones de valencia con energías de excitación relativamente bajas.

## *Capítulo 2. Técnicas analíticas y quimiométricas*

En este caso particular los contaminantes son colorantes y por tanto absorben luz visible y UV debido a los enlaces que presentan los anillos aromáticos enlazados al grupo azoico.

En un espectrofotómetro cuando la muestra absorbe luz, la potencia radiante del haz de luz disminuye. La luz se hace pasar a través de un monocromador, para seleccionar una longitud de onda. La luz monocromática de potencia  $P_0$  incide en la muestra y la atraviesa, la potencia que emerge por el lado opuesto es  $P$ .

Debido a que la muestra absorbe luz se tiene que  $P \leq P_0$ .

Al logaritmo de la relación entre  $P_0$  y  $P$  se le conoce como absorbancia ( $A$ ) y es una medida que indica el grado de absorción de luz que tiene un analito:

$$A = \log \frac{P_0}{P}$$

La ley de Lambert-Beer describe la relación lineal entre la absorbancia y la concentración de un analito, en donde  $\epsilon$  es el coeficiente de extinción molar.

$$A = \epsilon bc$$

Cabe mencionar que si el compuesto a cuantificar absorbe una cantidad considerable de radiación electromagnética el valor de  $\epsilon$  será muy alto y las concentraciones utilizadas en este caso deben ser muy pequeñas (0.001M) para que la ley de Lambert-Beer se cumpla y se tenga garantizado que en un intervalo conocido de concentración la respuesta de la absorbancia en función de la concentración sea lineal. Además se puede dar el caso en que no se tenga un sólo compuesto que tenga la capacidad de absorber energía radiante, sino que sea una mezcla de dos o más sustancias, por lo que la ley de Lambert-Beer, se convierte en:

$$A_T = A_1 + A_2 + \dots + A_n = \epsilon_1 bc_1 + \epsilon_2 bc_2 + \dots + \epsilon_n bc_n$$

## *Capítulo 2. Técnicas analíticas y quimiométricas*

En donde:

$A_T$  = Absorbancia total del sistema

$A_i$  = Absorbancia del compuesto  $i$

$c_i$  = Concentración del compuesto  $i$

$\epsilon_i$  = Coeficiente de extinción molar del compuesto  $i$  (Harris, 1991; Skoog, 2008).

Si la ley de Lambert-Beer es aditiva, entonces se puede suponer que a medida que la mezcla de colorantes se va degradando y, por consiguiente va perdiendo color, la absorbancia en la zona del espectro visible disminuye y aumenta en la zona UV, que básicamente es la región en donde las aminas aromáticas absorben.

La tabla 2-1 muestra grupos el estudio por espectroscopía UV/Vis de distintas sustancias, su principal grupo funcional, el disolvente en el que se analiza, la longitud de onda en la cual se obtiene el mayor valor de absorbancia, su coeficiente de extinción molar y el tipo de transición en los enlaces.

Tabla 2-1. Características de absorción de algunos compuestos cromóforos comunes.

| <b>Cromóforo</b> | <b>Ejemplo</b>            | <b>Disolvente</b> | $\lambda_{\max}$ (nm) | $\epsilon_{\max}$ | <b>Transición</b>       |
|------------------|---------------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|-------------------------|
| <b>Alqueno</b>   | $C_6H_{13}CH=CH_2$        | n-Heptano         | 177                   | 13 000            | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| <b>Alquino</b>   | $C_5H_{11}C\equiv C-CH_3$ | n-Heptano         | 178                   | 10 000            | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| <b>Carbonilo</b> | $CH_3COCH_3$              | n-Hexano          | 186                   | 1 000             | $n \rightarrow \pi^*$   |
| <b>Carboxilo</b> | $CH_3COOH$                | Etanol            | 204                   | 41                | $\pi \rightarrow \pi^*$ |
| <b>Amido</b>     | $CH_3CONH_2$              | Agua              | 214                   | 60                | $n \rightarrow \pi^*$   |
| <b>Azo</b>       | $CH_3N=NCH_3$             | <b>Etanol</b>     | <b>339</b>            | <b>5</b>          | $n \rightarrow \pi^*$   |

*Fuente. Principios de Análisis Instrumental (2008). Quinta edición. Skoog., Douglas A.*

## *Capítulo 2. Técnicas analíticas y quimiométricas*

Los espectros UV de los compuestos aromáticos se caracterizan por tres grupos de bandas cuyo origen son las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$ . En el caso del benceno hay un pico de absorción intenso en 184 nm, una banda débil a 204 nm y un pico aún más débil a 256 nm. Las bandas son afectadas por los grupos funcionales que pueda presentar el anillo (Skoog, 2008).

En un trabajo anterior (León, 2011) se propuso emplear la espectrofotometría para cuantificar de manera global los colorantes en una muestra de agua. Este trabajo busca ampliarlo cuantificando también la contribución de los intermediarios que resultan de la decoloración.

De esta manera, cuando el valor de absorbancia empiece a disminuir en la zona UV, donde los aromáticos absorben, podría continuarse la degradación de los contaminantes pero ya no por medio de un proceso fisicoquímico, sino por un proceso biológico y culminar con un mejor tratamiento (Prato, 2010). De esta manera se estarían acoplando dos tratamientos para aguas residuales textiles, un pretratamiento químico y un postratamiento biológico, obteniendo una alta eficiencia y reduciendo los costos de operación y los tiempos de operación. Para ello es necesario dosificar adecuadamente los reactivos, y una manera de hacerlo es conociendo bien la cinética de degradación fisicoquímica.

En la literatura se encuentran reportadas metodologías y técnicas para la determinación, separación y cuantificación de aminas aromáticas. Sin embargo la matriz es compleja, con varios compuestos intermediarios difíciles de cuantificar.

Esto sucede incluso con el agua residual sintética, donde los intermediarios tienen estructura en forma de benceno y naftaleno con grupos amino y sulfonato como sustituyentes en el anillo aromático. Por lo tanto, en este trabajo solo se busca una estimación de manera global en el contenido de aromáticos.

## *Capítulo 2. Técnicas analíticas y quimiométricas*

En el caso de los efluentes textiles, se sabe que el intervalo del espectro electromagnético va de 200 a 350 nm, lo que podría ser particularmente útil para evitar las interferencias por el color visible (Pinheiro *et al.*, 2004).

### *2.2 Técnicas de instrumentación analítica para la determinación de colorantes*

Se ha demostrado ampliamente que es posible degradar estas moléculas químicas. Asimismo de manera particular se han reportado los productos de la degradación del colorante naranja ácido 7 (ácido sulfanílico y 1-amino-2-naftol) en un reactor biológico rotatorio aerobio, así como la medición para corroborar que las aminos se han biodegradado (Coughlin *et al.*, 2002).

Debido a su importancia en términos de estudios toxicológicos y ecotoxicológicos, y su potencial para la eliminación del color en tintes azoicos, que contienen los efluentes, la decoloración biológicamente – mediada de los colorantes azoicos a través de la reducción del enlace azo ha sido ampliamente investigada en los últimos 20 años.

Por lo tanto, la persistencia y probablemente en gran medida el efecto desconocido de colorantes azo derivados y las aminos aromáticas en el medio ambiente, los convierte en un objetivo para el seguimiento de descarga y los estudios de distribución al medio ambiente (Pinheiro *et al.*, 2004).

Debido a que estas aminos presentan un comportamiento polar, muchas veces es necesario hacer un cambio en su estructura molecular para poder determinar su concentración por diversas vías analíticas, entre las que destaca la cromatografía de gases (GC) y la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Siendo la derivatización del grupo amino la ruta más seguida en GC.

## *Capítulo 2. Técnicas analíticas y quimiométricas*

En cambio sí se usa HPLC con detección UV/Vis para la separación y determinación de aminas se evita la prederivatización y la degradación térmica que se lleva a cabo en cromatografía de gases (Pinheiro *et al.*, 2004).

Además para aminas que tienen el grupo funcional sulfonato se adicionan sales cuaternarias de amonio para HPLC en fase reversa.

Las técnicas en la literatura para determinar aminas aromáticas son:

1. Cromatografía de gases (FID)
2. Espectrometría de masas
3. HPLC
4. HPLC en fase reversa
5. Electroforesis capilar
6. Cromatografía por intercambio iónico
7. Espectrofotometría (Zatar *et al.*, 1998, Sparr *et al.*, 2002; Mehmet *et al.*, 2008, Akyüz *et al.*, 2008)

*Determinación de aminas aromáticas por espectrofotometría UV/Vis con complejos coloridos formados con hierro*

Una investigación sobre aminas aromáticas desarrolló un método analítico por espectrofotometría para su determinación (Nidal *et al.*, 1998).

El proceso se centra en generar complejos con el elemento hierro, que presenten color.

El ion férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) se reduce a su forma ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ), ambos como complejos ferrocina. El complejo Fe(II)-Fz exhibe un color violeta estable y absorbe en la longitud de onda de 562 nm. Esta coloración es directamente proporcional a la concentración de las aminas. También se comprobó que el complejo Fe(III)-Fz no absorbe en esta longitud de onda en específico.

## *Capítulo 2. Técnicas analíticas y quimiométricas*

Los espectros de absorción para las cuatro aminas en estudio se analizaron en un intervalo de 300 – 700 nm (Nidal *et al.*, 1198).

Sin embargo, para analizar a los intermediarios es necesario el uso de otras técnicas para su determinación. Sus ventajas y desventajas se presentan en la tabla 2-2.

*Tabla 2-2. Técnicas analíticas para medir aminas aromáticas en efluentes textiles  
(Pinheiro et al., 2004).*

| <b>Factores evaluados</b>             | GC, HPLC, CE                 | Cromóforos basados en espectroscopía, valoración con electrodos selectivos | Espectrofotometría UV directa |
|---------------------------------------|------------------------------|--|-------------------------------|
| Instrumentación                       | Compleja, alto costo         | Simple, bajo costo   | Simple, bajo costo            |
| Reactivos                             | Múltiples, peligrosos, caros | Derivatizantes, estándares, costo moderado                                 | Ninguno                       |
| Tratamiento de la muestra             | Múltiples requerimientos     | Evitar reacciones alternas   | Ninguno                       |
| Velocidad de análisis                 | Baja                         | Moderado   | Alta                          |
| Adaptable a seguir en línea           | Difícil                      | Demostrada para otros parámetros, con preparación en línea                 | Fácil, demostrada             |
| Mantenimiento                         | Alta                         | Moderado   | Bajo                          |
| Límites de detección                  | Baja a muy baja              | Moderada   | Moderada                      |
| Identificación específica del analito | Si                           | No   | No                            |
| Susceptible a interferencias          | Mínima                       | Moderada   | Moderada                      |

## *Capítulo 2. Técnicas analíticas y quimiométricas*

Entre las ventajas que se encuentran para usar espectrofotometría están:

- Simplicidad
- Bajo costo
- Preparación sencilla de la muestra
- Velocidad de análisis alta
- **Adaptable para seguimiento en línea (Pinheiro et al., 2004).**

La limitación de todas las técnicas analíticas anteriores, es que no existen estándares de los compuestos que se produzcan como resultado de la decoloración de los azocompuestos, por lo que no es posible obtener una curva de calibración, para así llevar a cabo la cuantificación de las aminos correspondientes.

### *2.3 Medición en línea*

Los métodos convencionales de análisis fisicoquímicos de muestras son precisos pero prácticamente todos son hechos en retrospectiva, es decir, la muestra es tomada con anterioridad y en algunas ocasiones debe ser preparada para finalmente efectuar su análisis. Bajo esta perspectiva, una alternativa es la medición en línea, la cual se ha convertido en una herramienta muy útil que permite conocer de manera puntual la dinámica en un determinado proceso. Este análisis ofrece un mejor control y es más rápido (Thomas et al., 2005, Bonastre et al., 2005)

Entre las razones que se pueden contar para optar por un estudio de medición en línea se encuentran: (Vanrolleghem et al., 2003 Tunç et al., 2012).

1. Obtener datos continuos del proceso para su control y posterior análisis.
2. Prevenir daños al proceso o al equipo, detectando en forma oportuna los cambios en el proceso.

## *Capítulo 2. Técnicas analíticas y quimiométricas*

3. Proteger contra responsabilidades durante la operación de las plantas de tratamiento de aguas residuales o generadoras de energía.

En cuanto al campo del tratamiento de aguas residuales, los dispositivos para medición en línea más comunes son: sensores de pH, sensores de oxígeno disuelto, conductímetros, termómetros, turbidímetros y espectrómetros IR y UV/Vis.

La medición en línea se puede dividir en dos categorías:

- a) Métodos intermitentes que requieren la inyección de una porción de muestra de flujo al instrumento de medición; a esto también se le conoce como medición *in-line*.
- b) Métodos continuos que permiten a la muestra fluir continuamente a través del instrumento; también conocida como medición *on-line*.

En general, la muestra es entregada de manera automática al instrumento que se encuentra en el entorno del proceso que está siendo monitoreado.

Las tendencias en el campo de los sensores ópticos basados en espectroscopía es muy probable que sigan prevaleciendo por encima de otras, aunque es factible que comiencen a unificar los métodos fluorimétricos UV/Vis/IR.

## *Capítulo 2. Técnicas analíticas y quimiométricas*

La tabla 2-3 muestra el tipo de análisis que se efectúa, la técnica analítica instrumental para los estudios que se realizan en el tratamiento de aguas residuales.

Tabla 2-3. Métodos más utilizados para análisis *in-line* y *on-line* en aguas residuales (Bonastre et al., 2005).

| Método/técnica                       | Principio  |
|--------------------------------------|--|
| <b><i>On – line</i></b>              |  |
| Electrodos selectivos de iones (ESI) | <b>Potenciometría</b>  |
| Efecto de campo sensible a iones     | <b>Intercambio iónico y amperometría</b>   |
| Transistores (ISFET)                 | <b>Ohmetría</b>  |
| Análisis de inyección de flujo       | <b>Espectrometría</b> <span style="float: right;"><b>UV/Vis,</b></span>                          |
| Sensores                             | <b>Conductimetría,</b> <span style="float: right;"><b>temperatura,</b></span><br><b>turbidez</b> |
| <b><i>In – line</i></b>              |  |
| Biosensores                          | <b>Efectos sobre microorganismos</b>   |
| Sensores ópticos                     | <b>Interacción luz – muestra</b>   |
| Redes de sensores                    | <b>Caracterización de olor de tapas</b>  |
| Sensores virtuales                   | <b>Cálculos usando señales medidas</b>   |

### *2.4 Técnicas de quimiometría*

Los métodos instrumentales de análisis químico hacen uso de las relaciones entre la señal obtenida y una propiedad del sistema estudiado (generalmente, una concentración). La aplicación de diversos métodos matemáticos al cálculo de concentraciones y otras propiedades a partir de datos instrumentales se conoce como **quimiometría** y es un área de intensa actividad, por sus amplias aplicaciones en la industria química, de procesos y en estudios ambientales.

## Capítulo 2. Técnicas analíticas y quimiométricas

Una técnica ampliamente usada en quimiometría son los mínimos cuadrados parciales (PLS por sus siglas en inglés). En este trabajo se usa PLS.

### 2.4.1 PLS, mínimos cuadrados parciales

La técnica de mínimos cuadrados (PLS) es una técnica muy útil para extraer información de vectores de grandes volúmenes de datos.

Durante la reacción de degradación, la medición en línea brinda una gran cantidad de información por medio de los espectros de absorción, por lo que es necesario “depurar” y obtener una mayor utilidad de los datos, por esta razón se utiliza la técnica de mínimos cuadrados parciales, la cual, consiste en otorgar “pesos” al intervalo en donde el colorante azo presente una mayor absorción de energía radiante y así generar una base de datos con los suficientes valores para predecir valores de absorbancia sin llevar a cabo una separación de los compuestos.

Su uso es para encontrar las relaciones entre las matrices ( $X$  y  $Y$ ), es decir una variable latente enfocada para modelar las estructuras de covarianza entre estos dos espacios. PLS encontrará la mejor dirección multidimensional en el espacio  $X$  que explique la máxima varianza multidimensional en la dirección del espacio  $Y$  (Dahlén et al., 2000, Yeniy et al., 2002, Alciaturi et al., 2003, Hervé, 2007, Randall, León, 2011).

En términos prácticos lo que hace el método de mínimos cuadrados parciales es hallar una matriz de pesos  $A$ , de tamaño  $n \times m$ , y un vector de compensación  $b$ , de tamaño  $n \times 1$ , con los cuales se obtiene el vector de concentraciones,  $y$ , directamente a partir del vector del espectro medido,  $x$ , de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$y = Ax + b \dots \dots \dots ec. 1$$

## *Capítulo 2. Técnicas analíticas y quimiométricas*

El vector  $y$  contiene las concentraciones de los  $m$  compuestos a medir, mientras que el vector  $x$  corresponde al vector de absorbancias medidas en  $n$  longitudes de onda.

Para hallar tanto  $A$  como  $b$  se construye una matriz  $Y$  de datos de concentraciones conocidas con varios vectores  $y$  como columnas, y una matriz  $X$  de los espectros de absorbancia correspondientes como columnas. Estas matrices se normalizan y se centran. La técnica de PLS entonces busca la matriz  $W$  que relacione  $X$  con  $Y$ , de tal manera que en el espacio  $X$  se explique la máxima varianza multidimensional en la dirección del espacio  $Y$  (Dahlén et al., 2000, Yeniyay et al., 2002, Alciaturi et al., 2003, Hervé, 2007, Randall, León, 2011).

### *Ventajas y desventajas de PLS*

Esto se hace buscando progresivamente una matriz  $T$  cuyas columnas son vectores linealmente independientes y ortogonales entre sí. Por lo tanto es posible usar los vectores  $t$  de manera que se puedan ajustar aproximaciones. Por otro lado, si el número es considerablemente grande en cuanto a las variables independientes, el modelo de PLS se reduce. Si llega a haber una colinealidad entre las variables, ésta se usa para reducir el ruido aleatorio y así minimizar el riesgo de cometer un error estadístico de Tipo II.

Una desventaja es que el modelo es correlativo y no causal. Por lo tanto, no se ofrece información fundamental acerca del fenómeno estudiado. Además si se estudia desde el punto de vista de la teoría estadística, PLS no se considera un método óptimo (Alciaturi et al., 2003).

## *Capítulo 2. Técnicas analíticas y quimiométricas*

### *2.5 Carbono orgánico total (COT) e Índice Específico UltraVioleta (SUVA)*

El parámetro de carbono orgánico total es importante debido a que determina el grado de contaminación orgánica global en aguas residuales, mientras que el índice específico UV (*SUVA* por sus siglas en inglés) lo que aporta es establecer una estimación de los contaminantes que tengan la capacidad de absorber energía UV.

#### *2.5.1 COT*

El COT es la cantidad de carbono unido a un compuesto orgánico y se usa frecuentemente como un indicador no específico de calidad del agua, Se mide por la cantidad de CO<sub>2</sub> que se genera al oxidar la materia orgánica en condiciones especiales.

Un análisis típico del COT mide tanto el carbono total (CT) presente como el carbono inorgánico total (CIT). Restando el CIT del CT se obtiene el COT (Thomas *et al.*, 2007).

$$COT = CT - CIT$$

Esto se logra llevando a cabo la siguiente metodología:

1. Acidificación. Es la acidificación del agua con el fin de formar el radical bicarbonato, posterior a esto a la matriz se le aplica calor para liberar al carbono inorgánico como CO<sub>2</sub>.
2. Oxidación. La muestra se somete a reacciones de combustión u oxidación para transformar completamente al carbono orgánico. Puede ser por vía húmeda o por vía seca
  - a. Húmeda. Se adiciona Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la radiación UV promueve la oxidación de la materia orgánica

## *Capítulo 2. Técnicas analíticas y quimiométricas*

- b. Seca. Se realiza a altas temperaturas, el agua se evapora y la materia orgánica se transforma mediante combustión a CO<sub>2</sub>.
3. Detección y cuantificación. Se efectúa mediante un equipo infrarrojo en una región del espectro infrarrojo.

El carbono orgánico disuelto, es el remanente en una muestra después de filtrar la misma, típicamente usando un filtro de 0.45 micras. Además, utilizar el COD en lugar del COT ayuda a prevenir el aglutinamiento y que la prueba no contenga errores en la medición.

Si bien la medición de COT requiere de instrumentos de medición especializados, e incluso es posible realizar esta medición en línea, puede resultar costosa. Por ello se han propuesto también técnicas espectrofotométricas para cuantificar el COT (Escalas *et al.*, 2003). Sin embargo la correlación no es tan buena como en la medición de otros parámetros como la DQO y esto sólo ha sido aplicado a aguas residuales municipales, con bajo contenido en sólidos.

### *2.5.2 Índice SUVA*

Estudios previos indican que existe una correlación (SUVA) entre la absorción UV y la materia orgánica disuelta en aguas residuales en una longitud de onda de 254 nm, siempre y cuando la turbidez no exceda un valor límite (Potter *et al.*, 2005; Bertrand *et al.*, 2007).

El índice SUVA es una medida de la cantidad de aromáticos presentes en una matriz de agua residual y su análisis es utilizado para establecer la calidad en el agua potable e industrias que manufacturan agua para beber (Potter *et al.*, 2005).

En un trabajo de laboratorio previo se reportan condiciones de operación y tratamiento de las muestras, así como resultados sobre la medición de compuestos aromáticos mediante un análisis SUVA (Prato, 2010).

## *Capítulo 2. Técnicas analíticas y quimiométricas*

Para medir el índice SUVA es necesario medir el COD y la absorbancia a ciertas longitudes de onda particulares. Se calcula de la siguiente manera. Para determinar el índice SUVA se usa la relación

$$SUVA = \frac{(Abs)(100)}{COT}$$

donde:

SUVA: Índice específico UV en L/mg m

Abs: Absorbancia en la región UV

COT: Concentración de carbono en mg C/L

Dado que los aromáticos presentan cromóforos en la zona UV, al relacionar la absorbancia con la cantidad de carbono en una muestra, esto puede indicar si esta manifestación en el espectro se debe a la presencia de aromáticos o bien a otro tipo de compuesto.

Inicialmente este trabajo buscaba deducir el valor del índice SUVA a partir solamente de los datos espectrofotométricos, con el fin de evitar la destrucción de la muestra que implica un análisis de COT o COD. Sin embargo, el análisis del SUVA permitió verificar que prácticamente no hay mineralización durante el tratamiento fotoquímico y por lo tanto el uso de los datos de los espectros de absorbancia pueden ser empleados para no sólo estimar la decoloración, sino también para estimar el incremento en la concentración de intermediarios aromáticos.

Para ello se combinaron la técnica de PLS junto con un procedimiento algebraico y se ha propuesto un modelo de la cinética del proceso.

## *Capítulo 3. Objetivo*

### *3.1 Objetivo*

Optimizar una técnica basada en espectroscopia UV/Visible y la técnica de mínimos cuadrados parciales (PLS) apoyada en un modelo matemático sencillo que permita la medición en línea de las concentraciones de tres colorantes tipo azo, así como una estimación de los subproductos, en muestras de un reactor químico empleado para la degradación parcial de estos colorantes.

## *Capítulo 3. Objetivo*

### *3.2 Justificación*

Para la medición espectrofotométrica en línea se optó por utilizar el método de mínimos cuadrados parciales como método numérico, para obtener valores de absorbancia confiables, que se han contrastado con la medición usual (fuera de línea), obteniéndose valores que demuestran que no hay diferencia significativa entre al menos dos colorantes (rojo y naranja ácido) y que el método es confiable para la mezcla de los tres colorantes (León, 2011).

A pesar de que esta técnica de análisis químico resulta ser bastante efectiva, tiene la desventaja de que se necesitan datos medidos con alguna otra técnica confiable para calibrarla. Por lo tanto no resulta adecuada para estimar los intermediarios de decoloración. Por ello se optó por analizar los resultados experimentales mediante un modelo matemático, que facilita obtener porcentajes de degradación sin importar la concentración inicial de colorante siempre y cuando se cumpla la ley de Lambert-Beer.

El proyecto busca ampliar la medición en línea del proceso químico para considerar además de la concentración de los colorantes, el contenido de compuestos orgánicos aromáticos en la mezcla, ya que se ha observado que no sólo la decoloración es importante, sino también una reducción en el contenido aromático parece favorecer la biodegradación y mineralización en el pos-tratamiento biológico. De la misma manera, tampoco sería deseable la completa mineralización y la consecuente eliminación total del contenido aromático si lo que se busca es emplear un pos-tratamiento biológico para reducir los costos de operación del proceso híbrido. Es decir, es importante medir el contenido aromático para determinar cuándo terminar el proceso químico, o bien para decidir la cantidad óptima de reactivo empleado o su tiempo de exposición.

Dado que ya se tiene establecida una técnica para medir en línea hasta la decoloración causada por la reducción del enlace azoico ( $N=N$ ), ahora se plantea la posibilidad de ampliar la medición y cuantificación por espectrofotometría y el carbono orgánico disuelto (COD) de los productos originados por el rompimiento

## *Capítulo 3. Objetivo*

del enlace N=N, que se presume puede generar aminas aromáticas, las cuales son más tóxicas y peligrosas que los mismos colorantes (Prato, 2010).

Al decolorarse la matriz del agua residual sintética, se busca la medición de la materia orgánica, que básicamente tiene estructura en forma de benceno y naftaleno con grupos amino y sulfonato como sustituyentes en el anillo aromático, por lo que se pretende presentar una técnica analítica que permita la cuantificación global de estos compuestos.

En la literatura se encuentran reportadas metodologías y técnicas para la determinación, separación y cuantificación de aminas aromáticas, en donde para los efluentes textiles, se sabe que el rango del espectro electromagnético va de 200 a 350 nm, lo que podría ser particularmente útil para evitar las interferencias por el color visible y limitar lo aplicable para otros métodos espectrofotométricos para análisis de aminas (Pinheiro et al., 2004).

### *3.3 Alcances*

El aporte de este trabajo de investigación consiste en mejorar una técnica de medición en línea para generar mediciones más robustas y que aporten una mayor información durante un proceso químico de degradación de tres colorantes ácidos tipo azo. Además, la medición en tiempo real podrá medir contaminantes orgánicos que absorban radiación UV. Asimismo se plantea ajustar un modelo de la cinética de reacción para así poder predecir el grado de conversión alcanzado durante la reacción química.

## Capítulo 4. Metodología

La metodología a seguir durante la experimentación se puede dividir en dos etapas: la primera consistió en el seguimiento por espectrofotometría de la reacción de degradación de los colorantes, mientras que la segunda fue el análisis de los intermediarios que se generaron por la reacción Fenton, así como la cuantificación de carbono remanente en el proceso de transformación de la carga orgánica en el *agua residual sintética*.



Figura 4-1. Diagrama de flujo de la metodología utilizada en la experimentación.

*Agua sintética.* Se considera agua residual sintética a las soluciones de cada colorante o la mezcla de ellos que se degradarán mediante un proceso de oxidación avanzada y se sigue su medición en línea.

En la primera etapa, la cual es la medición mediante espectrofotometría, se prepararon soluciones con concentraciones conocidas para cada colorante. Éstas aún se encuentran en el intervalo en donde la ley de Lambert-Beer se cumple y la absorbancia es una propiedad directamente proporcional a la concentración.

Por lo tanto es posible apoyarse en curvas de calibración y de esta manera conocer la concentración (Skoog, 2008).

## *Capítulo 4. Metodología*

El proceso Fenton y sus variantes (foto-Fenton, electroFenton, etc) requieren de un pH que impida que el catalizador ( $\text{Fe}^{2+}$ ) precipite ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) o exista la formación de hidroxocomplejos ( $\text{Fe}(\text{OH})_n$ ), lo que ocasionaría que la reacción no se lleve a cabo. Por lo tanto se ajusta con una solución ácida para obtener un pH entre 2.8 y 3 (Prato, 2010).

La fase de cuantificación de carbono y el estudio de los subproductos, se enfoca en la toma de muestras a lo largo del tiempo al iniciar la reacción química.

En cambio, el análisis de cromatografía líquida tuvo por objetivo la identificación de los subproductos con estándares conocidos.

Como se ha mencionado anteriormente este tipo de moléculas en extremo complejas son relativamente “nuevas” en relación a otros agentes contaminantes.

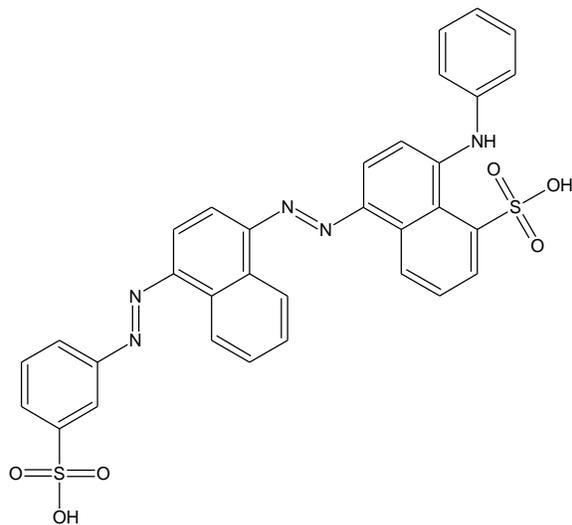
Es por esta razón que su degradación resulta difícil por medio de procesos biológicos convencionales (Pinheiro *et al.*, 2004).

# Capítulo 4. Metodología

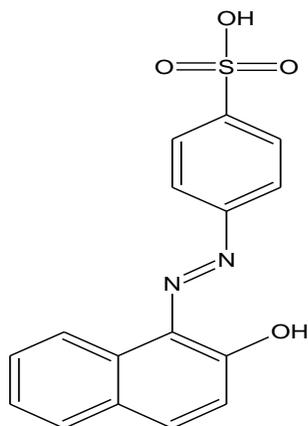
La tabla 4-1 muestra las estructuras químicas de los colorantes usados durante el trabajo de investigación, así como su nombre comercial:

Tabla 4-1. Estructuras químicas de los colorantes utilizados

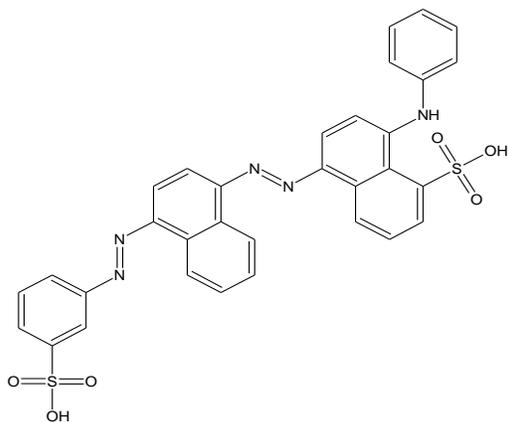
| Estructura | Nombre comercial |
|------------|------------------|
|------------|------------------|



Azul ácido 113  
(AA113)



Naranja ácido 7  
(NA7)



Rojo ácido 151  
(RA151)

## Capítulo 4. Metodología

La metodología para la preparación de las soluciones para las curvas de calibración, medición en línea y estudio de intermediarios se muestran de acuerdo a la técnica instrumental empleada.

Durante el trabajo en laboratorio los reactivos químicos y los equipos utilizados fueron los siguientes:

Tabla 4-2. Equipo y reactivos utilizados

| Equipo   | Reactivos  |
|--|--|
| Espectrofotómetro Ocean Optics USB 400                 | Naranja ácido 7 (NA 7) Sigma – Aldrich 85%                     |
| Celda de flujo continuo Perkin Elmer de cuarzo de 1 cm | Azul ácido 113 (AA 113) Sigma – Aldrich 50%                    |
| Espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 25               | Rojo ácido 151 (RA 151) pureza desconocida                     |
| Analizador de carbono TOC – 5050 SHIMADZU              | Anhídrido ftálico Sigma – Aldrich 99%                          |
| Cromatógrafo líquido de alta resolución HP Series 1100 | Ácido sulfanílico Sigma – Aldrich 99%                          |
| Cromatógrafo de intercambio iónico DIONEX ICS – 1500   | Ácido oxálico Sigma – Aldrich Merck 99.5%                      |
|  | Ácido 4-aminobenzoico Sigma – Aldrich 99%                      |
|  | Ácido láctico Baker 85%  |
|  | Ácido acético Baker 99.9%                                      |
|  | Hidroquinona Sigma – Aldrich 99%                               |
|  | p-Benzoquinona Sigma – Aldrich 99.5%                           |
|  | Sulfato ferroso heptahidratado Sigma – Aldrich 99%             |
|  | Peróxido de hidrógeno.   |
|  | Agua destilada ajustada a pH de 2.8 ±0.2 (Elix 3 – Millipore®) |
|  | Tiosulfato de sodio  |
|  | Hidróxido de sodio Baker 98%                                   |

# Capítulo 4. Metodología

## 4.1 Seguimiento en línea

El espectrofotómetro OceanOptics USB400 es compacto y portátil, tiene una resolución de 0.3 – 10 nm y cuenta con un software desarrollado por el grupo de investigación que permite obtener espectros de absorbancia de muestras tomadas directamente del reactor continuamente a través de una celda de flujo continuo. De esta manera es posible obtener un espectro de absorbancia en un intervalo de 3.8 ms a 10 segundos.

Tabla 4-3. Especificaciones del espectrofotómetro USB 400 Ocean Optics<sup>2</sup>

| <b>Características</b>        |  |
|-------------------------------|--|
| <b>Físicas</b>                |  |
| Dimensiones                   | 89.1 mm x 63.3 mm x 34.4 mm  |
| Peso                          | 190 g  |
| Especificaciones del detector |  |
| Detector                      | Toshiba TCD 1304 AP arreglo lineal<br>CCD  |
| Rango de detección            | 200 – 1100 nm  |
| Píxeles                       | 3648   |
| Linealidad corregida          | >99%   |
| <b>Espectroscopía</b>         |  |
| Rango de longitud de onda     | Dependiendo de la apertura   |
| Resolución óptica             | ≈0.1 – 10 nm   |
| Tiempo de integración         | 3.8 ms – 10 s  |
| Fuente de luz                 | Lámpara de deuterio y tungsteno  |
| Software                      | Desarrollado anteriormente (León, 2011) en lenguaje de programación LabView versión 7.1 y en plataforma Windows XP |

Las mediciones que aporta el espectrofotómetro empleado abarca desde la zona UV (200 nm) hasta la zona Vis (800 nm) en un tiempo de 0.25 min, es decir las mediciones de todo el espectro para cada colorante se toman cada 15 segundos, lo que posibilita aprovechar al máximo la información. El programa empleado tiene

<sup>2</sup> <http://www.oceanoptics.com/products/usb4000.asp>

## Capítulo 4. Metodología

la capacidad para que el usuario pueda ver la evolución del espectro del contaminante en cuestión, así como de la concentración (León, 2011).



Figura 4-2a) Imagen del espectrofotómetro Ocean Optics; 4-2b) Tarjeta de adquisición de datos por fibra óptica

Por otro lado, el espectrofotómetro de referencia Perkin Elmer Lambda 25, ofrece mejor precisión y resolución en las mediciones, pero no puede operarse de forma continua.

Tabla 4-4. Especificaciones del espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 25

| <b>Características</b> |  |
|------------------------|--|
| Longitud de onda       | 200 – 800 nm   |
| Ancho de banda         | 4 nm   |
| Celda                  | Celda de cuarzo de 10 mm   |
| Fuente de luz          | Doble haz de luz de lámparas de deuterio y halógenas de tungsteno con encendido automático |
| Tamaño                 | 65 x 56 x 23.3 cm  |
| Peso                   | 26 kg  |
| Velocidad de barrido   | 240 nm/ min  |
| Software               | UV Winlab  |

## Capítulo 4. Metodología



Figura 4-3. Imagen del espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 25

### 4.1.1 Curvas de calibración

Con el fin de garantizar que las mediciones fueran confiables, se ajustaron las bases de datos que se encontraban resguardadas en el programa utilizado durante el seguimiento en tiempo real, tomando las longitudes de onda en donde la absorbancia era la máxima en la zona visible (400 – 800 nm) que reportó León (2011).

Las longitudes de onda ( $\lambda$ ) para la determinación fueron aquellas en donde se alcanzó el valor máximo de absorbancia:

| Colorante | Longitud de onda<br>(nm) |
|-----------|--------------------------|
| NA 7      | 485                      |
| AA 113    | 549                      |
| RA 151    | 516                      |

Se prepararon soluciones que generaron las curvas de calibración para cada colorante en un intervalo de concentración que va desde 0 hasta 40 mg/L por cada colorante en su longitud de onda específica. Para ello se siguió la siguiente metodología:

## Capítulo 4. Metodología

- Se prepararon por triplicado para cada sistema soluciones de colorantes partiendo de una concentración inicial de 500 mg/L (solución A)
- De esta solución (A) se prepararon tres soluciones de concentración 100 mg/L (B, C, D) en un volumen de 100 mL.
- De las soluciones B,C y D se tomaron las alícuotas reportadas en la tabla 1 y se prepararon los siguientes sistemas para construir las curvas de calibración.

Tabla 4-5. Preparación de las curvas de calibración para NA 7, RA, 151 y AA 113 a partir de soluciones de concentración 100 mg/L

| <b>Sistema</b> | <b>Alícuota<br/>(mL)</b> | <b>Aforo<br/>(mL)</b> | <b>Concentración<br/>(mg/L)</b> |
|----------------|--------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| <b>1(x3)</b>   | 1                        | 50                    | 1                               |
| <b>2(x3)</b>   | 2                        | 50                    | 2                               |
| <b>3(x3)</b>   | 5                        | 50                    | 5                               |
| <b>4(x3)</b>   | 10                       | 50                    | 10                              |
| <b>5(x3)</b>   | 20                       | 50                    | 20                              |
| <b>6(x3)</b>   | 30                       | 50                    | 30                              |

- Se midieron los espectros de absorbancia en el espectrofotómetro Ocean Optics.
- Se midió la concentración y la absorbancia en la longitud de onda máxima para cada colorante en el espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 25.
- Se compararon las absorbancias a la misma longitud de onda determinadas por ambos equipos.

# Capítulo 4. Metodología

## 4.1.2 Pruebas de decoloración

### Dosificación

Se realizaron pruebas de decoloración tomando en cuenta las dosis reportadas por Prato (2010), para cada colorante con el fin de obtener constantes cinéticas y ajustar a un modelo matemático que predijera la velocidad de reacción, además de poder hacer una comparación en el porcentaje de remoción de color. Se encuentra reportado en la literatura (Prato, 2009; Hammami, 2008) que a pesar de que este tipo de reacciones son complejas presentan un comportamiento de pseudo orden uno. En estas reacciones, el consumo del reactivo, en este caso el colorante, tiene un comportamiento de tipo exponencial, por lo que pueden ayudar a la simplificación de modelos matemáticos para que sirva de apoyo, junto con las posibles mediciones en línea de intermediarios, para poder predecir y/o estimar el momento adecuado para detener el pre-tratamiento químico.

Para las pruebas con distintas dosis las concentraciones iniciales para cada colorante fueron de 25 mg/L en un volumen de 500 mL a pH:  $2.8 \pm 0.2$  con ácido sulfúrico 1M.

La medición del espectro fue tomada cada 0.25 min desde el minuto 0 al 10 y posteriormente cada 5 min hasta el min 60.

Tabla 4-6. Relación de dosis de reactivos Fenton con base en datos reportados por Prato, (2010).

| Colorante | Óptima                           |                     | Mitad                            |                     | Doble                            |                     |
|-----------|----------------------------------|---------------------|----------------------------------|---------------------|----------------------------------|---------------------|
|           | mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | mg Fe <sup>2+</sup> | mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | mg Fe <sup>2+</sup> | mg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | mg Fe <sup>2+</sup> |
| NA7       | 1                                | 0.06                | 0.5                              | 0.03                | 2                                | 0.12                |
| AA113     | 2                                | 0.05                | 1                                | 0.025               | 4                                | 0.1                 |
| RA 151    | 1                                | 0.08                | 0.5                              | 0.04                | 2                                | 0.16                |

# *Capítulo 4. Metodología*

## *Incremento de la concentración de los colorantes y estudio de degradación*

Por otro lado, la concentración inicial de los colorantes se incrementó a 40 mg/L de manera que aun sea posible su cuantificación de acuerdo a la ley de Lambert-Beer.

También fue necesario generar una nueva curva de calibración para el NA7 puesto que se compró el colorante grado reactivo analítico, que tiene una pureza conocida y que es más alta que la del colorante con el que se había venido trabajando.

## *4.2 Análisis de intermediarios por HPLC*

Estas pruebas se efectuaron en el cromatógrafo líquido de alta eficiencia (HPLC HP series 1100) y en el cromatógrafo de intercambio iónico con detección de aniones (DIONEX), con el fin de cuantificar los intermediarios con estándares conocidos. La figura 4-4 muestra fotografías de los dos cromatógrafos empleados.

Para detener la reacción se utilizó una solución de metanol 200 mM y se tomaron muestras en cuatro tiempos de reacción distintos: a los 5, 10, 20 y 60 minutos de haber adicionado la dosis. Para ello en todos los casos se tomó una alícuota de 4 mL del reactor y se virió 1 mL de una solución de metanol 200 mM para tener un volumen total de 5 mL.

Previo a su análisis por HPLC, las muestras fueron filtradas con un filtro de 0.45 micras a base de nitrocelulosa.

## Capítulo 4. Metodología

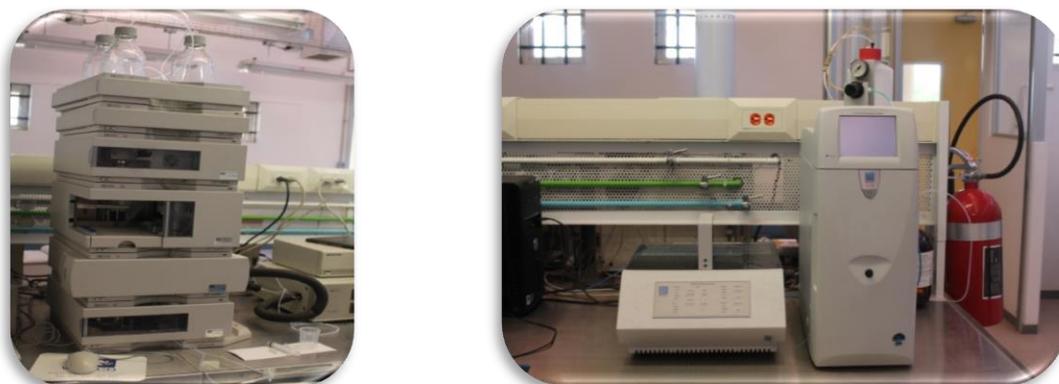


Figura 4-4a) Imagen del cromatógrafo líquido HP Series 1100; 4-4b) Cromatógrafo líquido por intercambio iónico Dionex ICS-1500

Los cromatogramas obtenidos se compararon con estándares internos de ácidos orgánicos (acético, láctico, oxálico, sulfanílico y 4-aminobenzoico) así como de hidroquinona, benzoquinona y anhídrido ftálico para determinar si los intermediarios generados son alguno de estos reactivos primarios.

Las condiciones para las mediciones por HPLC fueron:

- Fase móvil: Buffer de fosfatos 25 mM a pH = 2.5
- Columna C18
- Temperatura de la columna: 40° C
- Flujo: 1.0 mL/min
- Presión: 82 - 86 bar
- Tiempo de análisis: 30 min
- Volumen de inyección: 25µL

El análisis de cromatografía por intercambio iónico tuvo como objetivo identificar nitrógeno en forma de nitritos y nitratos, ( $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$ ), que serían producidos por la oxidación de los grupos azo (-N=N-) después de su oxidación por el radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ).

## *Capítulo 4. Metodología*

La prueba se hizo por duplicado con el colorante NA7 a una concentración inicial de 100 mg/L y con la dosis óptima para su decoloración. Para analizar muestras por HPLC de intercambio iónico se detuvo la reacción con metanol 200 mM (3mL) y con un volumen de muestra de 2 mL. Las muestras fueron tomadas a distintos tiempos: a los 2, 5, 10 y 20 minutos después de haber agregado la dosis del reactivo.

Las condiciones para la medición en el cromatógrafo fueron:

- Pre-columna: IonPac AG23 4x50 mm
- Columna: IonPac AS23 4x250 mm
- Temperatura de la columna: 30° C
- Supresor de iones: ASRS 300 4 mm
- Corriente del supresor: 25mA
- Fase móvil: Carbonato 4.5 mM/bicarbonato 0.8mM
- Flujo: 1mL/min
- Tiempo de análisis: 30 min

### *4.3 Análisis de carbono orgánico total*

Por último se hicieron mediciones de COT para correlacionar con la absorbancia medida en línea, obtener el índice SUVA y la concentración global de contaminantes orgánicos que absorben radiación UV. La figura 4-5 muestra una fotografía del equipo empleado.

Estas mediciones se hicieron con una concentración inicial de 40 mg/L tomando en cuenta la dosis óptima (Prato, 2010) para la decoloración y fue seguida con ayuda del espectrofotómetro OceanOptics midiendo el espectro cada 0.25 min.

En este caso se detuvo la reacción con soluciones de NaOH y  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  y al igual que en las mediciones por HPLC se tomaron muestras a los 5, 10, 20 y 60 minutos después de aplicar la dosis de reactivo. En todos los casos se tomó una alícuota

## *Capítulo 4. Metodología*

de 4 mL del reactor y se adicionaron 0.25 mL de una solución de de NaOH 1M, 0.25 mL de una solución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  a 6 g/Ly 0.5 mL de agua destilada, para tener volúmenes de muestra de 5 mL.

Las muestras fueron filtradas con un tamaño de poro de 0.45 micras a base de nitrocelulosa.



Figura 4-5. Imagen del analizador de Carbono Orgánico Total TOC-5050 SHIMADZU

# Capítulo 5. Resultados

## 5.1 Obtención de espectros de absorbancia

Anteriormente se contaba con una base de datos para cada uno de los colorantes (NA7, AA113 y RA151). Esta calibración fue soportada por las mediciones en el espectrofotómetro de doble haz, Perkin Elmer Lambda 25, de manera que las bases de datos tuvieron que ser sustituidas por nuevas para tener mediciones con un mayor grado de confiabilidad<sup>3</sup>.

En espectrofotometría en condiciones en donde la concentración lo permite, la absorbancia obedece la ley de Lambert-Beer, de modo que la absorbancia será directamente proporcional a la concentración:

$$A = \epsilon bc$$

Donde el término  $\epsilon$  (coeficiente de extinción molar) y  $b$  (longitud que atraviesa el haz de luz, en donde casi siempre es 1 cm) son constantes, por lo tanto no debería haber diferencia entre los valores reportados por los espectrofotómetros.

Midiendo la absorbancia en su longitud de onda máxima para cada colorante y correlacionando este dato con concentraciones conocidas de cada colorante, se puede hacer una curva de calibración. La tabla 5-1 muestra los parámetros de estas curvas para cada colorante. Se verifica entonces que la absorbancia es lineal y proporcional para los tres colorantes, lo cual se confirma al observar los coeficientes de correlación.

Tabla 5-1. Ecuaciones obtenidas para la curva de calibración por cada colorante

|        | Pendiente | Intersección | Coef. Correl.<br>R <sup>2</sup> | Longitud de<br>onda ( $\lambda_{max}$ ) |
|--------|-----------|--------------|---------------------------------|---|
| RA 151 | 0.0246    | 0.0299       | 0.9955                          | 516                                     |
| xNA7   | 0.0592    | 0.0244       | 0.9994                          | 485                                     |
| AA113  | 0.015     | 0.004        | 0.9976                          | 549                                     |

<sup>3</sup> Las curvas de calibración y las tablas en donde se hace un comparativo entre la medición de ambos equipos se encuentran en el apartado de anexos.

## Capítulo 5. Resultados

Por otro lado, la tabla 5-2 indica la relación entre las mediciones para ambos espectrofotómetros. Se comparan las mediciones usando el espectrofotómetro Ocean Optics USB400 y el Perkin Elmer Lambda 25. Los valores arrojados para los valores de la pendiente e intersección para los tres colorantes indican que el equipo empleado para la medición en línea es confiable.

Tabla 5-2. Relación entre las mediciones por ambos espectrofotómetros

|               | Pendiente | Intersección | Coef. Correl.<br>R <sup>2</sup> |
|---------------|-----------|--------------|---------------------------------|
| <b>RA 151</b> | 1.0011    | 0.0067       | 0.9994                          |
| <b>NA7</b>    | 0.9351    | 0.0025       | 0.09997                         |
| <b>AA113</b>  | 0.9783    | -0.0284      | 0.9976                          |

En el caso del componente AA113 la pendiente es cercana a uno (0.978), lo que indica que la diferencia entre espectrofotómetros no es significativa y se puede tener garantía de que las mediciones realizadas por el equipo portátil son aceptables.

Por otro lado, la especie RA151, es la que presenta mejores resultados en concordancia respecto a los valores de absorbancia.

Por último el colorante NA7 es el que presenta mayor discordancia entre los valores del banco de datos y los valores medidos a las concentraciones reportadas en la tabla. Esto obliga a reemplazar la base de datos para tener valores de concentración y absorbancia confiables en tiempo real durante el proceso de tratamiento químico de las soluciones de colorantes.

La figura 5-1 muestra el barrido del espectro de absorción para cada colorante y para la mezcla de ellos. Es interesante notar que si bien existe un pico distintivo en la zona del espectro visible, también cada uno aporta componentes en la zona UV.

# Capítulo 5. Resultados

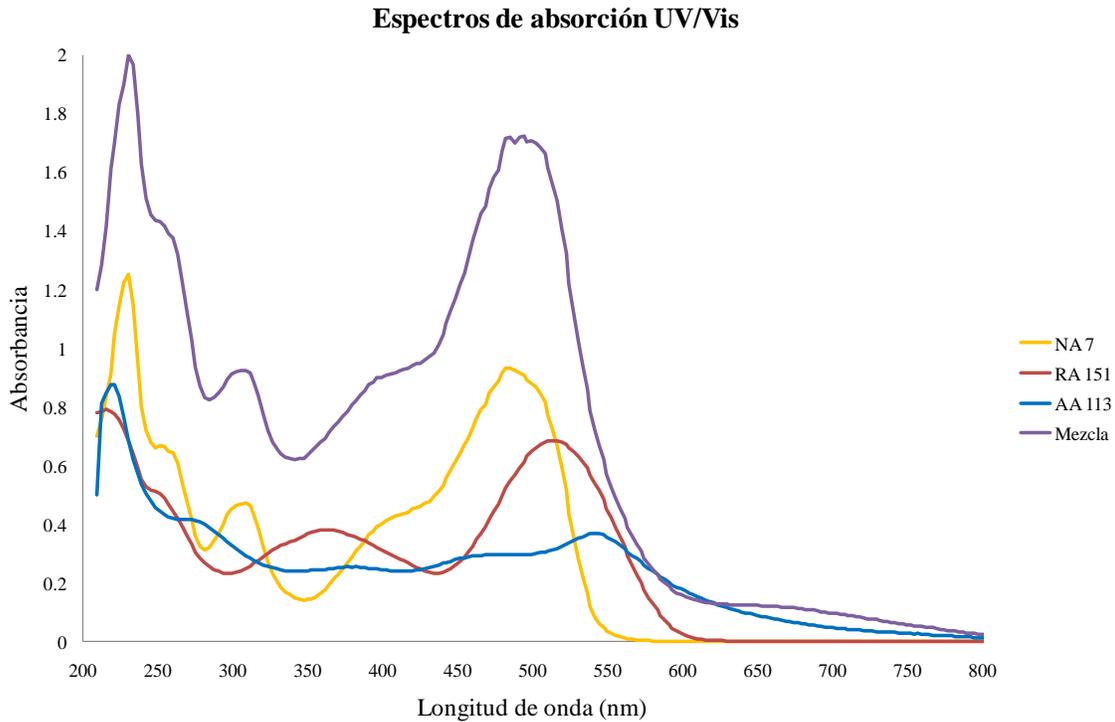


Figura 5-1. Espectros de absorción de la decoloración de los tres colorantes (25 ppm) y la mezcla de los tres en la misma proporción (25ppm)

En cuanto a las pruebas de dosificación se optó por variar las dosis de reactivos Fenton (al doble y mitad) (Prato, 2010); esto con el fin de saber si es que era posible alcanzar un buen porcentaje de decoloración, disminuir la cantidad de reactivos y/o poder llevar a cabo la reacción Fenton mediante pulsos o dosificaciones, las cuales serían hechas cuando se alcanzara una considerable remoción de color. A pesar de efectuarse estas pruebas con diferentes niveles de concentración de los reactivos, sólo se muestran los gráficos con la dosis original, debido a que en todos los casos el comportamiento de degradación es el mismo.

Las figuras 5-2, 5-3 y 5-4 muestran la dinámica de la reacción química en función del tiempo en que es analizada y que se alcanza una transformación de colorante mayor al 90%, además indican a qué longitudes de onda fueron objeto de estudio para cada colorante.

## Capítulo 5. Resultados

Para las tres figuras, existe una disminución en la absorbancia en la zona visible, 485, 549 y 516 nm para las especies NA7, AA113 y RA151 respectivamente, lo cual es de esperarse en una reacción de decoloración.

Sin embargo el comportamiento en la zona UV para los tres colorantes es distinto, en el intervalo de 224 a 254 nm hay un descenso en la absorbancia, pero no es tan acelerado como en la zona visible, esto se debe a la generación de intermediarios que aunque no absorban en la zona visible si lo hacen en la región UV.

Asimismo hay una región UV donde la absorbancia parece incrementarse, este comportamiento puede atribuirse a los subproductos que absorben energía radiante en la zona de 290 a 350 nm. Este aumento se observa a los 281 y 347 nm para la especie NA7; a los 299 y 296 nm para las especies AA113 y RA151 respectivamente.

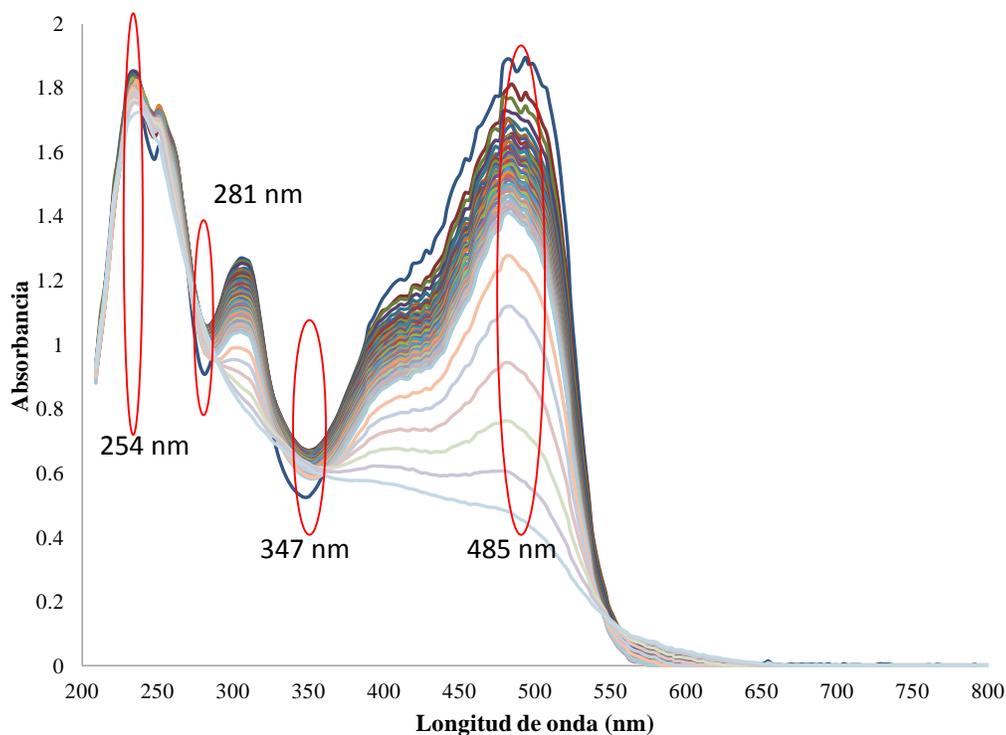


Figura 5-2. Espectros de decoloración de la especie NA7

## Capítulo 5. Resultados

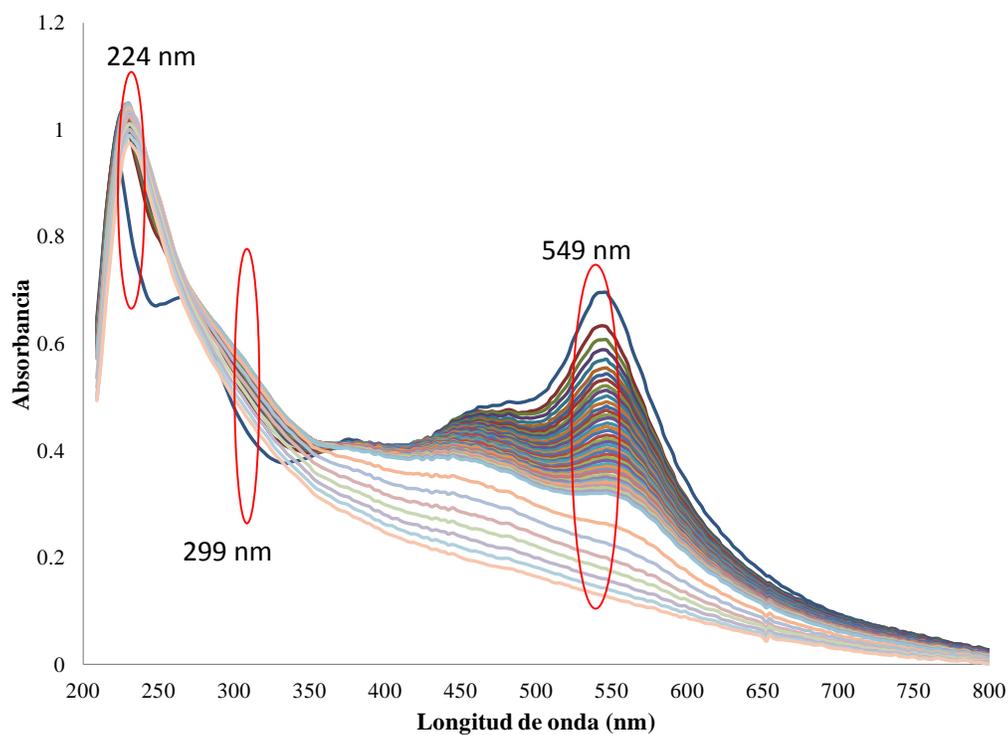


Figura 5-3. Espectros de decoloración de la especie AA113

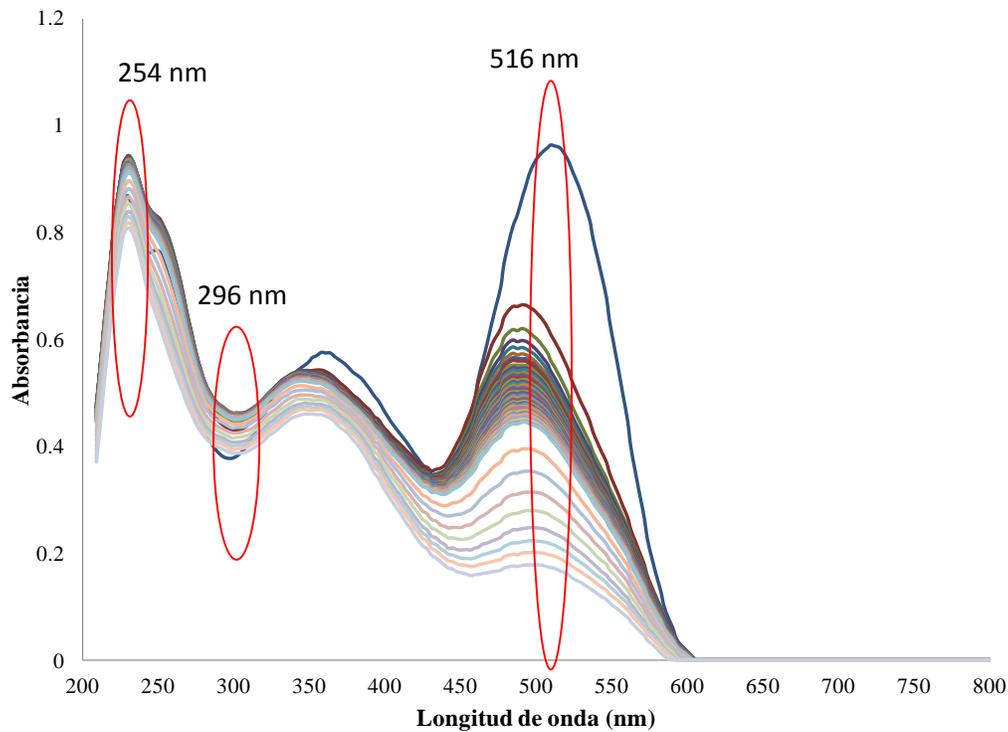


Figura 5-4. Espectros de decoloración de la especie RA151

## *Capítulo 5. Resultados*

En un estudio anterior (León, 2011) el uso de espectrofotometría con la técnica de PLS permite predecir la concentración individual para cada colorante en una mezcla, mostrando una alta correlación con respecto a valores de referencia obtenidos mediante un análisis por HPLC.

Por ende, en este trabajo fue factible ampliar el análisis y, además de seguir en línea la concentración del colorante (León, 2011), estimar el grado de aparición de intermediarios durante el pre-tratamiento químico.

### *5.2 Pruebas experimentales*

#### *5.2.1 Dosificación*

Anteriormente se efectuó un diseño experimental a fin de obtener la mejor dosis de reactivos y así llegar solamente a la decoloración. Con base en estos resultados se optó por variar las dosis de reactivos Fenton (al doble y mitad) (Prato, 2010); esto con el fin de saber si es que era posible alcanzar un buen porcentaje de decoloración, disminuir la cantidad de reactivos y/o poder llevar a cabo la reacción Fenton mediante pulsos, los cuales serían dosificados una vez se alcanzara un porcentaje considerable de remoción de color.

En la figura 5-5 se muestran los porcentajes de decoloración alcanzados al variar las dosificaciones de los reactivos Fenton. A pesar de que los niveles entre la dosis óptima y la doble se asemejan, cabe señalar que, el porcentaje en la primera se alcanzó en un periodo de tiempo de 60 minutos, mientras que la segunda se alcanzó en 15 minutos. Por último la remoción obtenida con la dosis media se obtuvo a un tiempo de 60 min.

## Capítulo 5. Resultados

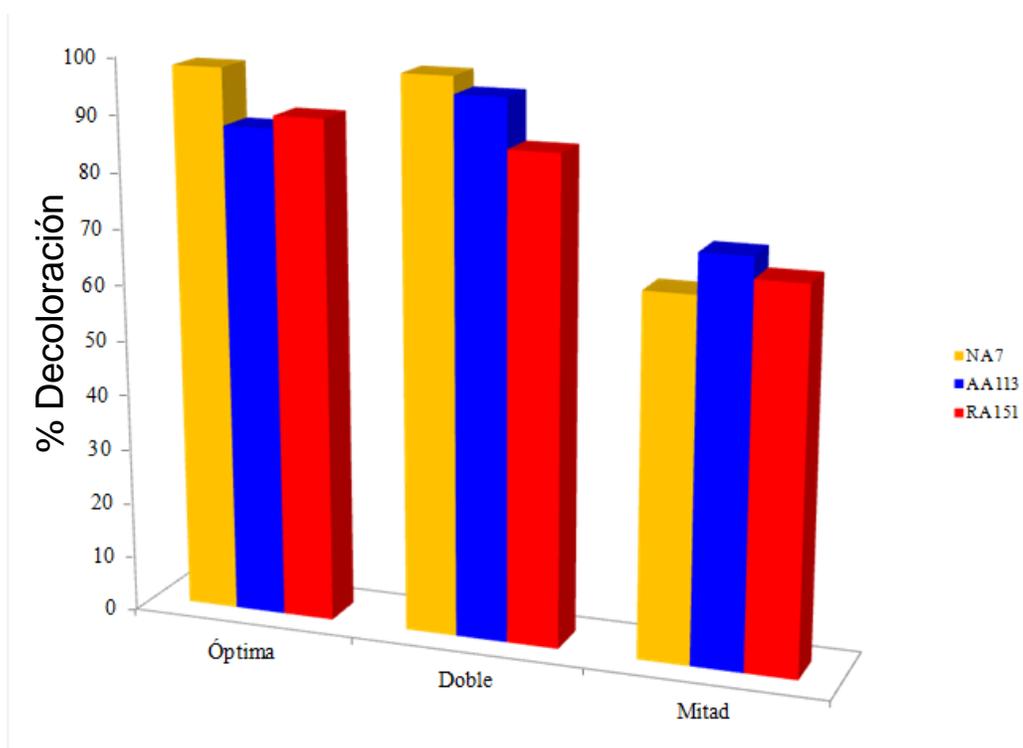


Figura 5-5. Porcentaje de decoloración de acuerdo a la proporción de la dosis de reactivos añadida durante el proceso de decoloración.

Al dar por concluida la reacción, se tomó una muestra para saber si aún existían remanentes de  $H_2O_2$ , haciéndolo reaccionar con metavanadato de amonio ( $NH_4VO_3$ ) en presencia de ácido sulfúrico concentrado. Se cuantificó mediante espectrofotometría y únicamente se encontraron trazas de peróxido de hidrógeno en todas las pruebas; esto significa que prácticamente todo ha reaccionado (Prato, 2010).

Cuando se usa la mitad de dosis considerada como óptima la remoción de color no es alta y el tiempo de reacción aumenta. En cambio, si se comparan las dosis óptima y el doble de ella se alcanzan altas remociones aunque a distintos tiempos, por un lado con la dosis óptima el tiempo para que se alcancen remociones mayores a 95% es de una hora, mientras que para la dosis doble a la óptima el tiempo para esto es de quince minutos y por último la dosis al cincuenta por ciento de la dosis óptima en una hora solo se alcanza casi el sesenta por ciento.

## Capítulo 5. Resultados

### 5.2.2 HPLC

La identificación de nitrógeno ( $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$ ) mediante cromatografía de intercambio iónico fue negativa, por lo que aparentemente la reacción con la dosis óptima no es suficiente para sustituir al grupo amino ( $-\text{NH}_2$ ) y oxidarlo a nitrito o nitratos. Los aniones reconocidos fueron  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Cl}^-$ , los cuales provienen del ácido sulfúrico (utilizado para mantener el pH a 2.8) y del agua destilada respectivamente.

Hay estudios recientes que indican que el nitrógeno que se encuentra en los colorantes azóicos sigue otra ruta durante la reacción Fenton, generando amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) y no nitritos y nitratos como debiera suceder. (Li, 2010)

Por otro lado, las pruebas de HPLC fueron solamente con el fin de identificar los intermediarios producidos y poder comparar los tiempos de retención con algunos estándares, los cuales se reportan que aparecen en una reacción Fenton de colorantes tipo azo. Se utilizaron estándares con el propósito de poder comparar los tiempos de retención con los de las muestras una vez detenida la reacción y confirmar la presencia de estas sustancias en las muestras como subproductos o intermediarios, cabe recalcar que el fin de estas pruebas fue sólo la identificación. Los tiempos de retención se reportan en la tabla 5-3.

Tabla 5-3. Tiempos de retención para los estándares utilizados durante las pruebas de HPLC (min).

|                   | 210 nm | 220 nm |
|-------------------|--------|--------|
| Ácido acético     | 5.562  | 5.571  |
| Ácido oxálico     | 2.632  | 2.703  |
| Ácido láctico     | 4.97   | 4.979  |
| Ácido succínico   | 7.958  | 7.965  |
| Ácido sulfanílico | 2.986  | 2.994  |
| Hidroquinona      | 13.33  | 13.2   |
| p-benzoquinona    | 13.21  | 13.332 |
| Anhídrido ftálico | 3.557  | 3.56   |

En cuanto a los tiempos de retención de los colorantes se prepararon soluciones de colorante lo suficientemente concentradas (100 mg/L) para poder obtener una

## Capítulo 5. Resultados

señal, siendo sus tiempos de retención superiores a 20 minutos, lo cual indica que no interfieren en los tiempos de retención de los intermediarios. Sumado a esto no se consigue una separación entre los compuestos hidroquinona y p-benzoquinona, pero estas especies no aparecen en los cromatogramas que corresponden a los colorantes en los diferentes tiempos que se tomó la muestra. Sin embargo, en los cromatogramas donde fue analizado cada colorante hay un pico característico en el minuto 2.4 – 2.5, el cual no coincide con ningún estándar utilizado durante las pruebas, la altura de este pico característico parece aumenta a medida que la reacción avanza y se analiza por HPLC. Los cromatogramas pueden encontrarse en el apartado de anexos.

Las tablas 5-4, 5-5 y 5-6 muestran qué estándares aparecen en los cromatogramas a distintos tiempos de haberse iniciado la reacción química.

El hecho de no encontrar quinonas indica que a pesar de no alcanzar una remoción de color total, la reacción también está degradando no sólo el doble enlace N=N sino que se está realizando una apertura de los anillos bencénicos.

Tabla 5-4. Estándares que aparecen en los cromatogramas a diferentes tiempos de reacción para la especie NA7

|                   | 5 min    | 10 min   | 20 min   | 60 min   |
|-------------------|----------|----------|----------|----------|
| Ácido acético     |          |          |          | Presente |
| Ácido oxálico     |          |          |          |          |
| Ácido láctico     | Presente |          |          |          |
| Ácido succínico   | Presente |          |          | Presente |
| Ácido sulfanílico | Presente | Presente | Presente | Presente |
| Hidroquinona      |          |          |          |          |
| p-Benzoquinona    |          |          |          |          |
| Anhídrido ftálico |          |          |          |          |

Tabla 5-5. Estándares que aparecen en los cromatogramas a diferentes tiempos de reacción para la especie AA113

|  | 5 min | 20 min | 60 min |
|--|-------|--------|--------|
|--|-------|--------|--------|

## Capítulo 5. Resultados

|                   |          |          |          |
|-------------------|----------|----------|----------|
| Ácido acético     | Presente | Presente | Presente |
| Ácido oxálico     |          |          |          |
| Ácido láctico     |          |          |          |
| Ácido succínico   | Presente | Presente | Presente |
| Ácido sulfanílico | Presente | Presente | Presente |
| Hidroquinona      |          | Presente | Presente |
| p-Benzoquinona    |          | Presente | Presente |
| Anhídrido ftálico |          |          |          |

Tabla 5-6. Estándares que aparecen en los cromatogramas a diferentes tiempos de reacción para la especie RA151

|                   | 5 min    | 10 min | 20 min   | 60 min   |
|-------------------|----------|--------|----------|----------|
| Ácido acético     | Presente |        |          | Presente |
| Ácido oxálico     |          |        |          |          |
| Ácido láctico     | Presente |        |          |          |
| Ácido succínico   | Presente |        |          | Presente |
| Ácido sulfanílico |          |        |          |          |
| Hidroquinona      |          |        |          |          |
| p-Benzoquinona    |          |        |          |          |
| Anhídrido ftálico |          |        | Presente | Presente |

Además el estudio de los remanentes de peróxido indica que no hay más radicales  $\text{OH}\cdot$  que puedan seguir con la reacción de decoloración por lo tanto no es posible romper o transformar ese compuesto que en este caso es desconocido para nosotros. La figura 5-6 muestra la evolución en los espectros de absorción en función del tiempo que se estudia la reacción química.

Todo lo anterior indica que efectivamente hay formación de intermediarios, si bien algunos no pueden ser detectados y resultan más bien desconocidos. Esto se manifiesta claramente en los espectros de absorbancia en la zona UV, puesto que el pico característico que indica la presencia de colorante disminuye al transcurrir la reacción, la zona UV no lo hace proporcionalmente e incluso aumenta ocasionalmente.

# Capítulo 5. Resultados

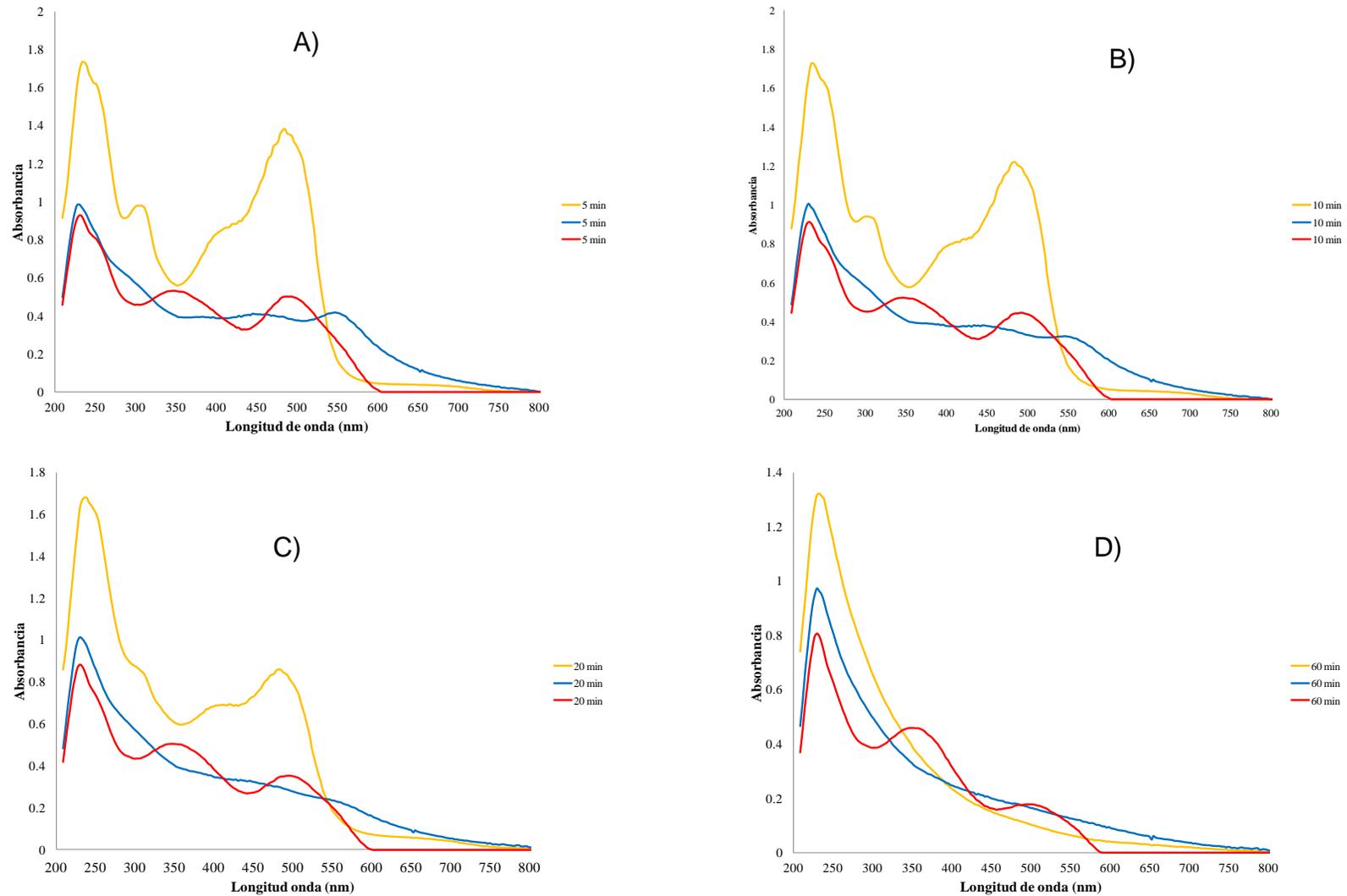


Figura 5-6. Evolución de los espectros en diferentes tiempos. A) 5 min; B) 10 min; C) 20 min y D) 60 min

## Capítulo 5. Resultados

### 5.2.3 COT y SUVA

En el mismo orden de ideas, para el análisis SUVA, primeramente fue indispensable conocer si hubo remoción de carbono durante el pre-tratamiento químico.

Previo a esto, se hicieron pruebas a soluciones de colorante de concentración conocida (50 mg/L) y así poder determinar la relación mg carbono/mg colorante.

Teóricamente este cálculo se puede efectuar con la siguiente ecuación:

$$\text{mg C} / \text{mg Col} = \frac{(\text{Masa molar de Carbono})(\text{Pureza colorante})}{\text{Masa molar de colorante}}$$

Así es posible comparar si en verdad la relación carbono – colorante y también si la pureza es la que está registrada en el marbete.

En la tabla 5-7 se puede apreciar que la cantidad de carbono concuerda de acuerdo a la pureza que se reporta. En el caso del RA151 no se cuenta con su pureza, sin embargo, al corroborar que se cumple con la relación, si se conoce la concentración del colorante y su respectiva concentración de carbono, es posible determinar su pureza.

Tabla 5-7. Relación masa de carbono – masa de colorante  
mg C/mg Col experimental    Desv Est    CV    mg C/mg Col teórico

|              |      |       |      |       |
|--------------|------|-------|------|-------|
| <b>NA7</b>   | 0.45 | 0.01  | 1.83 | 0.466 |
| <b>AA113</b> | 0.29 | 0.01  | 2.35 | 0.282 |
| <b>RA151</b> | 0.15 | 0.003 | 2.23 | ND    |

## *Capítulo 5. Resultados*

Si se conoce la relación carbono – colorante entonces no es necesario medir la concentración de carbono a un tiempo cero de la reacción de decoloración. Sólo se determinó la cantidad de carbono a distintos tiempos como se indicó en el la metodología para conocer si existe remoción de carbono durante la reacción de decoloración.

En las figuras 5-7, 5-9 y 5-11 se muestra que la mineralización no es significativa, La especie NA7 alcanza una remoción de casi 10%, para el AA113 solo llega a 5% y por último el colorante RA151 su máxima remoción fue de 12% de carbono.

Se puede entonces considerar que la concentración de carbono no varía significativamente en función del tiempo.

De ser así se pueden trazar gráficos con una tendencia prácticamente igual a una rapidez de reacción, como se aprecia en las figuras 5-8, 5-10 y 5-12, en los primeros instantes en que ocurre la reacción el índice SUVA aumenta su valor para después comenzar a decrementar.

# Capítulo 5. Resultados

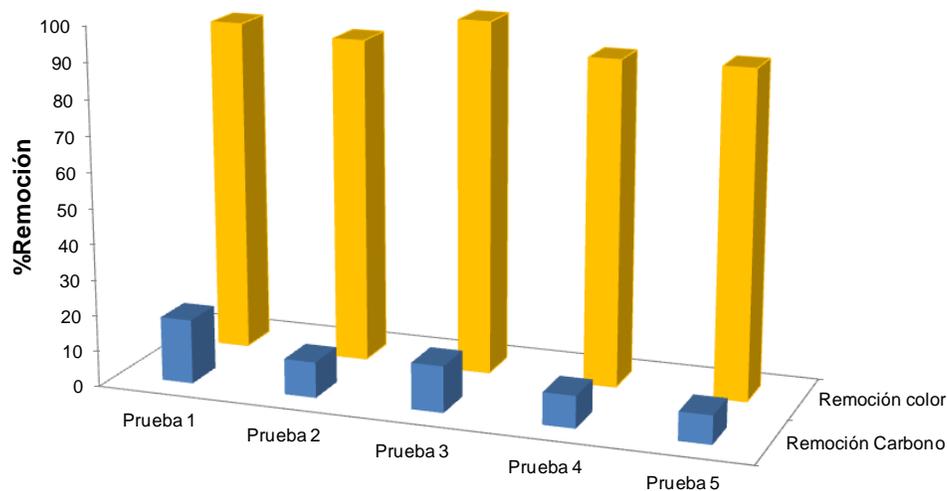


Figura 5-7. Porcentaje de remoción de carbono y color para la prueba con la especie NA7.

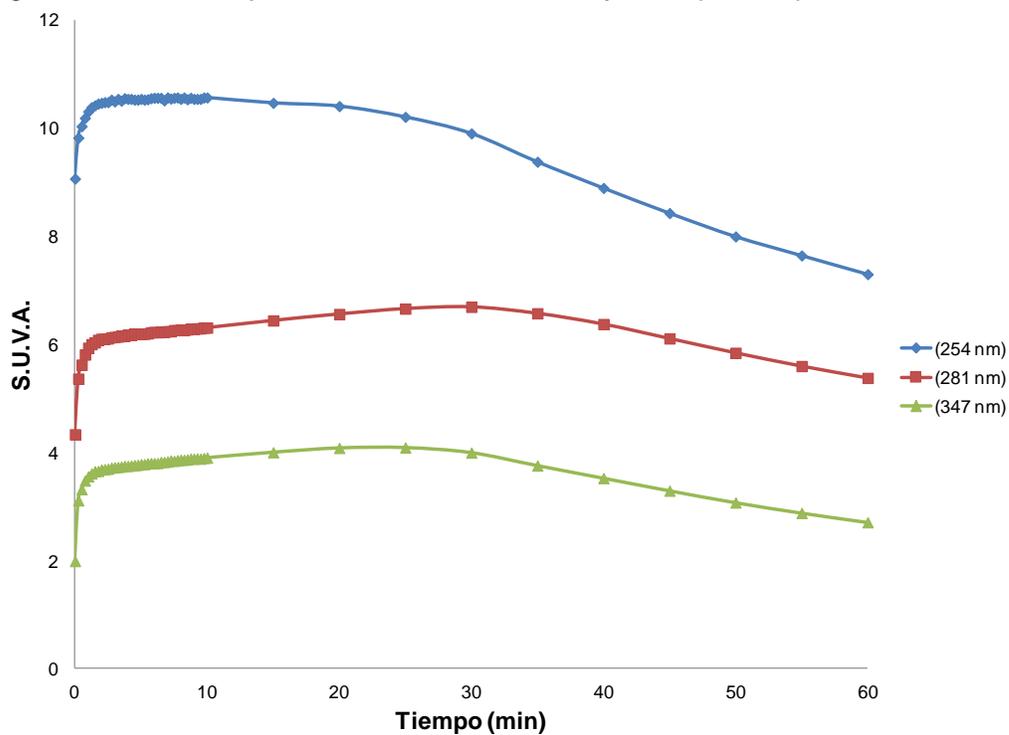


Figura 5-8. Análisis dinámico mediante el análisis SUVA para el grado de contaminación por intermediarios de la especie NA7.

## Capítulo 5. Resultados

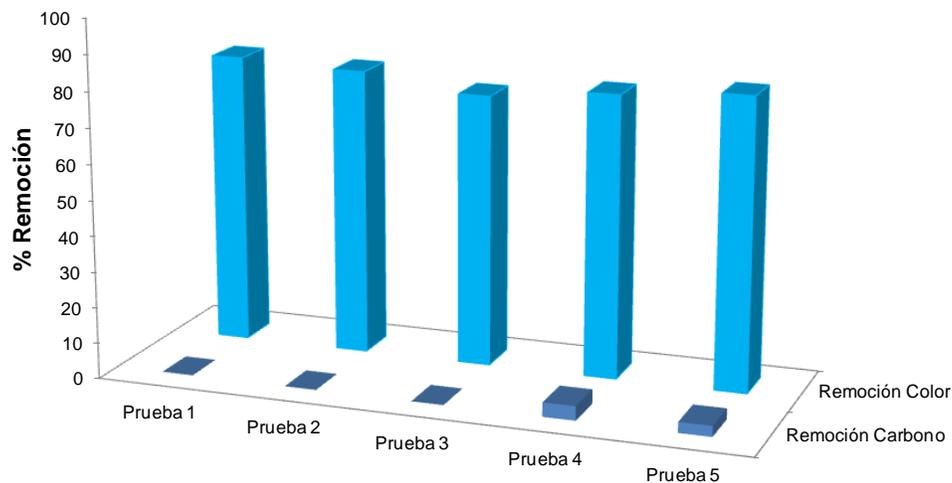


Figura 5-9. Porcentaje de remoción de carbono y color para la prueba con la especie AA113.

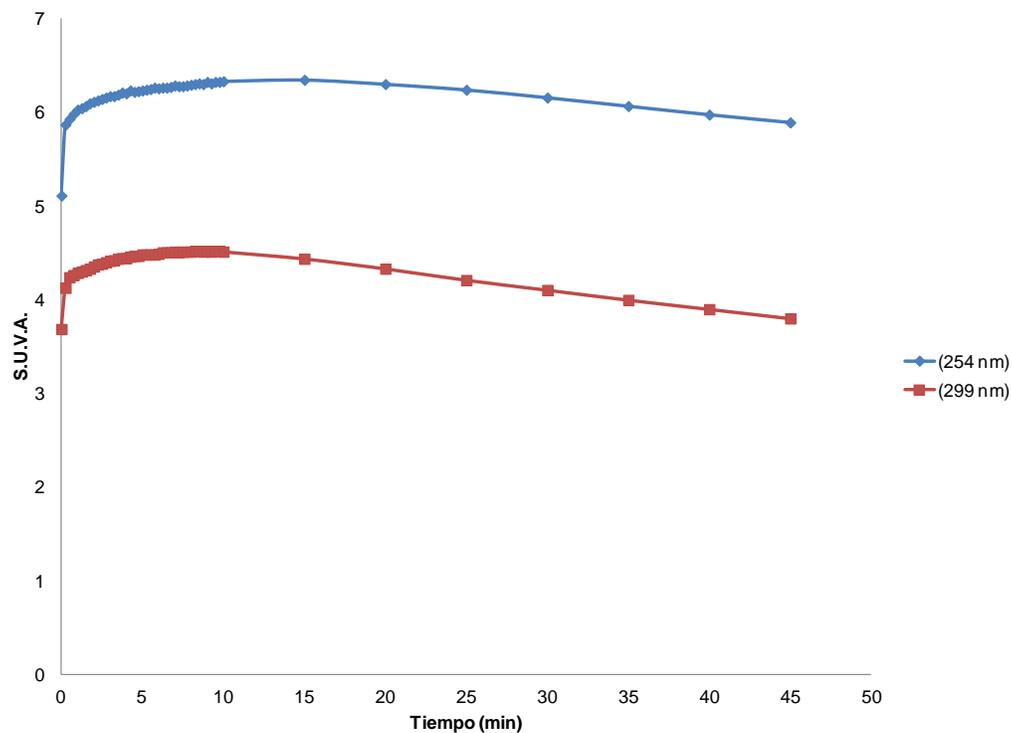


Figura 5-10. Análisis dinámico mediante el análisis SUVA para el grado de contaminación por intermediarios de la especie AA113.

## Capítulo 5. Resultados

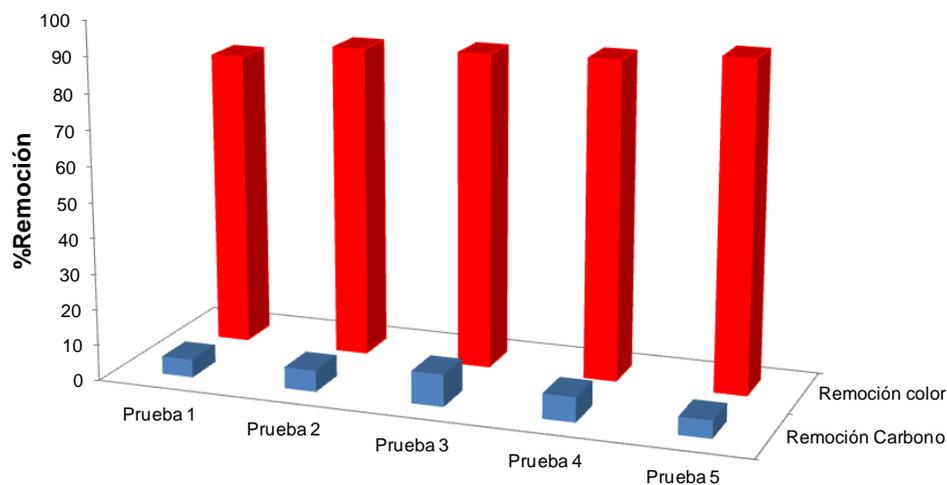


Figura 5-11. Porcentaje de remoción de carbono y color para la prueba con la especie RA151.

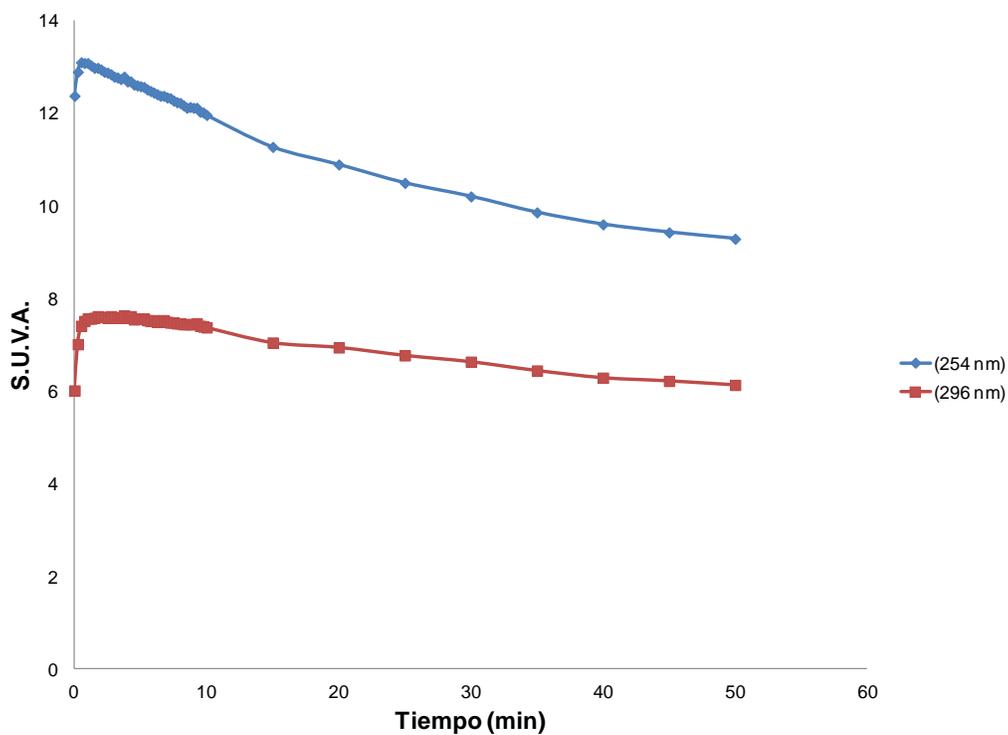


Figura 5-12. Análisis dinámico mediante el análisis SUVA para el grado de contaminación por intermediarios de la especie RA151.

## *Capítulo 5. Resultados*

Así, es posible observar que, aunque de manera aparente el color va desapareciendo, la contaminación orgánica permanece prácticamente constante y que el índice SUVA tiene un comportamiento que sólo depende de la absorbancia que se presenta en la zona UV.

Lo anterior indica que medir el SUVA no aporta nada de información respecto a la concentración de los intermediarios aromáticos; sirve tan sólo como una confirmación de que están presentes. Esto motiva la búsqueda de otros métodos usando la información ya existente en el espectro, para cuantificar a estos intermediarios.

Aunado a esto no fue posible identificar mediante HPLC con exactitud los intermediarios que se generan de la reacción Fenton, como la quinona e hidroquinona, las cuales se reportan en la literatura (Prato, 2009), sino que hay una amplia gama de productos los cuales no fue posible determinar.

### *5.3 Obtención de información de los espectros de absorción en la zona UV/Vis*

Las reacciones de decoloración de los colorantes azoicos tienen un comportamiento cinético muy similar a una reacción de orden uno. Al normalizar la absorbancia de los tres componentes con respecto a su absorbancia inicial y graficar en función del tiempo, se obtiene el gráfico de la figura 5-13. Se puede observar que en los primeros minutos el colorante NA7 la decoloración es rápida, lo es aún más para las especies AA113 y RA151, pero posteriormente este comportamiento se revierte después de 10 minutos, además que es el NA7 quien alcanza una mayor remoción de color. Sin embargo, descartando los primeros minutos de la reacción, sería posible ajustar una curva exponencial como las que suceden con reacciones de orden uno.

Se resalta que de los tres colorantes el RA151 no era un reactivo puro y que durante las pruebas de degradación existían partículas insolubles, lo que puede dar explicación a la baja conversión con relación a los otros dos colorantes.

## Capítulo 5. Resultados

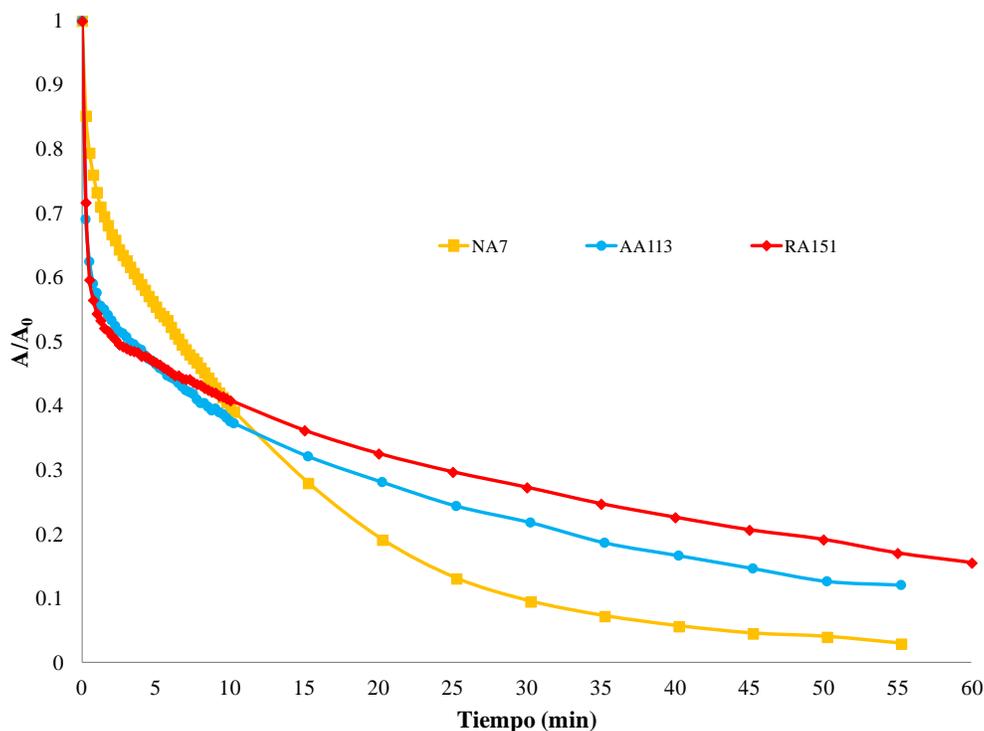


Figura 5-13. Análisis cinético para los tres colorantes en relación a su máximo valor de absorbancia

Un espectro de absorción es un conjunto de datos  $(\lambda_i, z_i)$ , donde para cada valor de absorbancia, representada por  $z_i$ , corresponde a un único valor de  $\lambda_i$ . Así se tiene  $p$  pares de datos:

$$\lambda = \begin{bmatrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \\ \dots \\ \lambda_p \end{bmatrix} \quad z = \begin{bmatrix} z_1 \\ z_2 \\ \dots \\ z_p \end{bmatrix} \quad (1)$$

Un espectrograma tiene información con respecto a las concentraciones de los compuestos dentro de la muestra (Vargas, 2012).

Cada compuesto presente en la matriz contribuirá a cada longitud de onda con un cierto valor de absorbancia. Esta propiedad es aditiva si la ley de Lambert-Beer es válida. Si se supone que existen  $m$  compuestos de interés en la matriz de agua.

## Capítulo 5. Resultados

Si se mide uno de estos componentes y se obtiene su espectro de absorción en diferentes concentraciones, lo que se vería sería algo muy similar a las figuras 5-2, 5-3 y 5-4, es decir, se vería el mismo espectro pero escalado de acuerdo a su concentración; debido a que la absorbancia es proporcional a la concentración:

$$z_i = \alpha_i C \quad (2)$$

Donde  $\alpha_i$  es una constante de proporcionalidad que depende de la longitud de onda analizada. El conjunto de  $\alpha_i$ 's forman un nuevo vector. Es decir, no existe una base de espectro  $s$  de tal manera que el espectro medido en este caso particular, está dada por:

$$z = s C$$

Esto es, el vector del espectro medido  $z$  es el mismo que el espectro base  $s$ , pero cada componente de  $s_i$  se multiplica por la concentración  $c$ , el cual no es un vector, sino un escalar.

La ley de Lambert-Beer es aditiva, y afirma que un espectro medido es la suma de los espectros de todos sus componentes. En el proceso considerado supondremos sólo 3 componentes:

- $z$  es el espectro medido
- $s_{color}$  es el espectro base de la mezcla de colorantes y  $c$  es su concentración
- $s_{interm}$  es el espectro base de la mezcla de intermediarios y  $a$  es su concentración
- $s_{base}$  es el espectro de la línea base y  $b$  es su concentración

Por lo tanto se asume que:

$$z = s_{color}c + s_{interm}a + s_{base}b \quad (3)$$

## Capítulo 5. Resultados

Se observa que la suma anterior es de vectores multiplicados por escalares. En cada muestra de lo que queremos obtener es el valor de los escalares, es decir, en la muestra  $k$  tenemos al espectro medido  $z_k$  y se quiere estimar las concentraciones. La contribución del espectro de línea base debe permanecer constante, de modo que  $b_k = b_0$  para todo  $k$  y  $b_0$  se asume que es pequeño el valor:

$$z_k = s_{\text{color}}c_k + s_{\text{interm}}a_k + s_{\text{base}}b_0 \quad (4)$$

Asumiremos también que mientras que el espectro  $s_{\text{color}}$  puede tener valores incluso en el intervalo de UV (200 nm 380), el espectro  $s_{\text{interm}}$  normalmente no contribuye al espectro medido en el rango visible (380 a 800 nm). Además, al principio de la reacción sólo los colorantes están presentes, por lo que el espectro medido corresponde sólo al espectro base de los colorantes y de una línea de base.

Definiendo la tasa de decoloración como la cantidad  $k = c_k = c_0$  al instante de tiempo  $t_k$ , donde  $c_0$  es la concentración de colorante inicial y  $c_k$  es la concentración de colorante en la muestra de tiempo  $t_k$ . Esta normaliza la cantidad de colorante que está presente en la mezcla. De una manera similar se puede normalizar la producción de productos intermedios con respecto a algunos valores, por ejemplo considerando la concentración final  $a_n > 0$  (se han tomado  $n$  muestras) y definiendo  $\beta = a_k/a_n$ . Por simple sustitución en la ecuación (4) obtenemos.

$$z_k = z_{\text{color}}\alpha_k + z_{\text{interm}}\beta_k + z_{\text{base}} \quad (5)$$

Con esto se redefinen los espectros para su normalización (multiplicándolos por su factor correspondiente):

$$z_{\text{color}} = s_{\text{color}}c_0, \quad z_{\text{interm}} = s_{\text{interm}}a_n, \quad z_{\text{base}} = s_{\text{base}}b_0$$

## Capítulo 5. Resultados

Dado el modelo de la ecuación (5), el objetivo es encontrar una forma sencilla de calcular para cada muestra (tomada en el tiempo  $t_k$ ) los valores de  $\alpha_k$  y  $\beta_k$ , dado un espectro medido  $z_k$ . El procedimiento propuesto requiere de los siguientes supuestos:

1. El vector del espectro de la línea base  $z_{base}$  es conocido. Esto puede no ser fácil de encontrar, pero para algunas técnicas es posible. Podría ser medido de una muestra que se han mineralizado completamente los intermedios, es decir, uno donde los únicos compuestos son aquellos en la matriz de agua. Otra opción consiste en estimarlo observando los datos en retrospectiva.
2. La muestra inicial no contiene ningún intermediario. Por lo tanto el espectro de  $z_0$  en el instante de tiempo  $t_0$  se da como:

$$z_0 = z_{color} + z_{base} \quad (7)$$

Esto es porque  $a_0 = c_0/c_0 = 1$  y  $\beta_0 = 0/a_n = 0$ .

3. Podemos romper el espectro medido  $z_k$  en algunas partes de acuerdo con su longitud de onda. En particular estamos interesados en dos regiones:
  - a. Un rango en la región visible donde ocurre el máximo valor para el espectro del colorante  $z_k$ . Por ejemplo. Esto sucede en 485 nm para la especie NA7. Se introduce una nueva notación  $z_k^{[vis]}$  para denotar del conjunto  $z_k$ , este es un vector más pequeño que tiene solamente componentes de  $z_k$  que corresponden a la longitud de onda de interés. En esta región, podemos suponer que los intermediarios no aumentan el espectro medido, por lo que, de hecho, tenemos que

$$z_k^{[vis]} = z_{color}^{[vis]} a_k + z_{base}^{[vis]} \quad (8)$$

- b. Una región UV donde se manifiestan los intermediarios. Por ejemplo se podría considerar entre 250 y 280 nm. Se introduce

## Capítulo 5. Resultados

una nueva notación como anteriormente se hizo  $z_k^{[UV]}$  para diferenciar de  $z_k$ . En esta región se espera la contribución de las tres especies, así que:

$$z_k^{[UV]} = z_{color}^{[UV]} a_k + z_{interm}^{[UV]} \beta_k + z_{base}^{[UV]} \quad (9)$$

Este procedimiento no usa PLS, bajo la premisa que se tienen  $n + 1$  espectros para  $z_k$  a distintos tiempos  $t_k$  con  $k = 0, 1, \dots, n$ . Primero se estiman los espectros  $z_{color}$ . Dadas las mediciones de los espectros iniciales  $z_0$  y una estimación para el espectro base  $\hat{z}_{base}$  se puede usar la ecuación 7 para estimarlo:

$$\hat{z}_0 = z_{color} + \hat{z}_{base} \quad (10)$$

Además, considerando la última muestra tomada en un experimento, que para  $k = n$  ( $n$  es el número de muestras). Hemos propuesto arbitrariamente que  $\beta_n = 1$ . Entonces, en el rango UV, de (9) se puede obtener, que:

$$\hat{z}_{interm}^{[UV]} = z_n^{[UV]} - \hat{z}_{base}^{[UV]} - \hat{z}_{color}^{[UV]} \hat{a}_n \quad (11)$$

Tras la medición de  $z_k$  el procedimiento tiene los siguientes pasos:

Medición de  $a_k$ . Podemos utilizar la estimación de  $\hat{z}_{color}$  en la región visible para estimar  $a_k$  usando PLS de la ecuación (8):

$$\hat{z}_{color}^{[vis]} a_k = z_k^{[vis]} - \hat{z}_{base}^{[vis]}$$

$$\hat{a}_k = \left[ \left( \hat{z}_{color}^{[vis]} \right)^T \hat{z}_{color}^{[vis]} \right]^{-1} \left( \hat{z}_{color}^{[vis]} \right)^T \left( z_k^{[vis]} - \hat{z}_{base}^{[vis]} \right) \quad (12)$$

Medición de  $\beta_k$ . Una vez que tenemos la estimación  $a_k$ , podemos utilizar ahora la ecuación (9):

$$z_{interm}^{[UV]} \beta_k = z_k^{[UV]} - \hat{z}_{base}^{[UV]} - \hat{z}_{color}^{[UV]} \hat{a}_k = z_{rem}^{[UV]} \quad (13)$$

## Capítulo 5. Resultados

Esto da un espectro que contiene la información acerca de los productos intermedios. En principio, podríamos simplemente tomar una longitud de onda (por ejemplo, cuando siempre se produce un pico) y utilizar directamente el valor de la absorbancia como algo proporcional a  $\beta_k$ . Sin embargo, si tenemos la estimación  $z_{interm}^{[UV]}$  a partir de la ecuación (11), podemos utilizar PLS y obtener  $\beta_k$ .

$$\hat{\beta}_k = \left[ \left( \hat{z}_{interm}^{[UV]} \right)^T \hat{z}_{interm}^{[UV]} \right]^{-1} \left( \hat{z}_{interm}^{[UV]} \right)^T \left( z_k^{[UV]} - \hat{z}_{base}^{[UV]} - \hat{z}_{color}^{[UV]} \hat{a}_k \right)$$

### 5.4 Aplicación del modelo matemático

Las figuras 5-14, 5-15 y 5-16, muestran los resultados de aplicar la técnica presentada para la estimación, tanto de la concentración de colorante, como de los intermediarios aromáticos discutidos en la sección anterior.

La figura 5-14 muestra el resultado para la degradación del NA7 con dosis óptima. Se aprecia que existe aparición de intermediarios a la par de la decoloración. Lo mismo sucede para las figuras 5-15 y 5-16 con los resultados del AA113 y RA151, respectivamente.

En los tres casos, nuevamente se tiene un pseudo orden de reacción de uno, la figura 5-14, representa a la especie NA7, la cual es adecuada y precisa para la predicción de la degradación pero hay una ligera desviación para el análisis teórico y los datos experimentales para la generación de intermediarios, puesto que se observa que, se alcanza un punto máximo en generación de intermediarios y posteriormente comienza un decaimiento, es decir una vez que el colorante es prácticamente consumido, los radicales  $OH\cdot$  remanentes comienzan la ruptura de los intermediarios. De manera gráfica y más sencilla a simple vista se puede apreciar que la degradación alcanza una tasa mayor al 90%.

La figura 5-15, representa al colorante AA113, el que muestra un mejor ajuste al modelo obtenido tanto para la degradación y formación, puesto que ambos alcanzan un valor máximo y posterior a eso tienden a un comportamiento asintótico; la degradación alcanzada un 80%.

## Capítulo 5. Resultados

Por último la figura 5-16, el RA151, arroja resultados no tan favorables como los primeras dos especies, puesto que al igual que en gráficos anteriores en los primeros segundos la reacción es demasiado rápida, alcanzando casi el 30% de degradación para después llegar a una velocidad de reacción más moderada y finalmente alcanzar una tendencia asintótica, lo que significa que no es posible seguir degradando con la dosis aplicada, mientras que de igual forma se presenta una desviación del modelo con respecto a los datos experimentales.

De la ecuación 1, como se mencionó, lo importante es determinar los valores de los escalares,  $\alpha$  y  $\beta$ , los cuales se pueden interpretar como las concentraciones relativas de colorante y de intermediarios respectivamente.

Si se consideran a estos resultados ( $\alpha$  y  $\beta$ ) como resultados experimentales, se pueden ajustar a un modelo matemático que explique la dinámica de la reacción. Se escoge una reacción de pseudo orden uno, tal que la función del tiempo está dada por:

$$x = x_0 + dx \left(1 - e^{-t/\tau}\right)$$

Donde:

$x$ : Valor de  $\hat{\alpha}$  o  $\hat{\beta}$  a tiempo  $t$ .

$x_0$ : Valores iniciales de  $\hat{\alpha}$  y  $\hat{\beta}$

$dx$ : Incremento o decremento total para  $\hat{\alpha}$  o  $\hat{\beta}$  :  $dx = \lim_{t \rightarrow \infty} x(t) - x_0$

$\tau$ : Constante cinética de la reacción (min). En este caso  $\tau = 1/k$

$t$ : Tiempo (min)

La expresión es muy general y es válida para reacciones de pseudo orden uno, con la salvedad de que se permite que no todo el reactante se convierta en producto y pueda quedar un remanente.

## Capítulo 5. Resultados

Las figuras 5-14, 5-15 y 5-16, muestran el mismo comportamiento en cuanto a la degradación, la ventaja con el modelo anterior es que, la información que se proporciona es el grado de conversión de reactivo a producto (compuestos aromáticos) y la aparición de subproductos, sin importar la concentración inicial del compuesto azoico, siempre y cuando se cumpla la ley de Lambert-Beer.

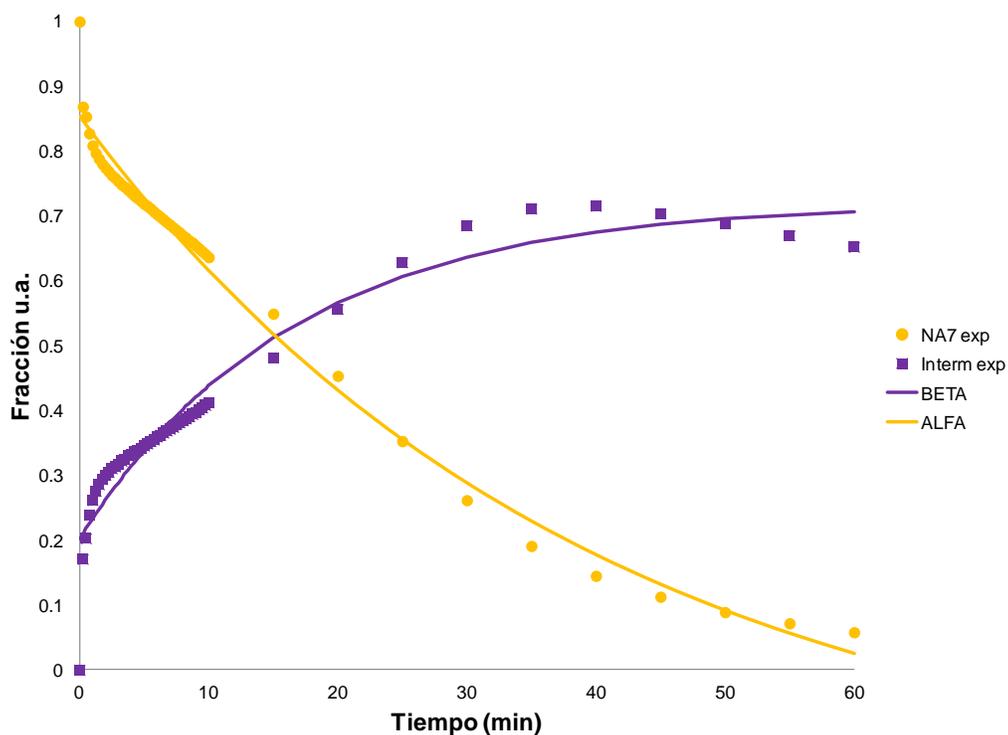


Figura 5-14. Análisis dinámico para el grado de conversión cinético de la degradación de NA7 y compuestos orgánicos que absorben en la zona UV

# Capítulo 5. Resultados

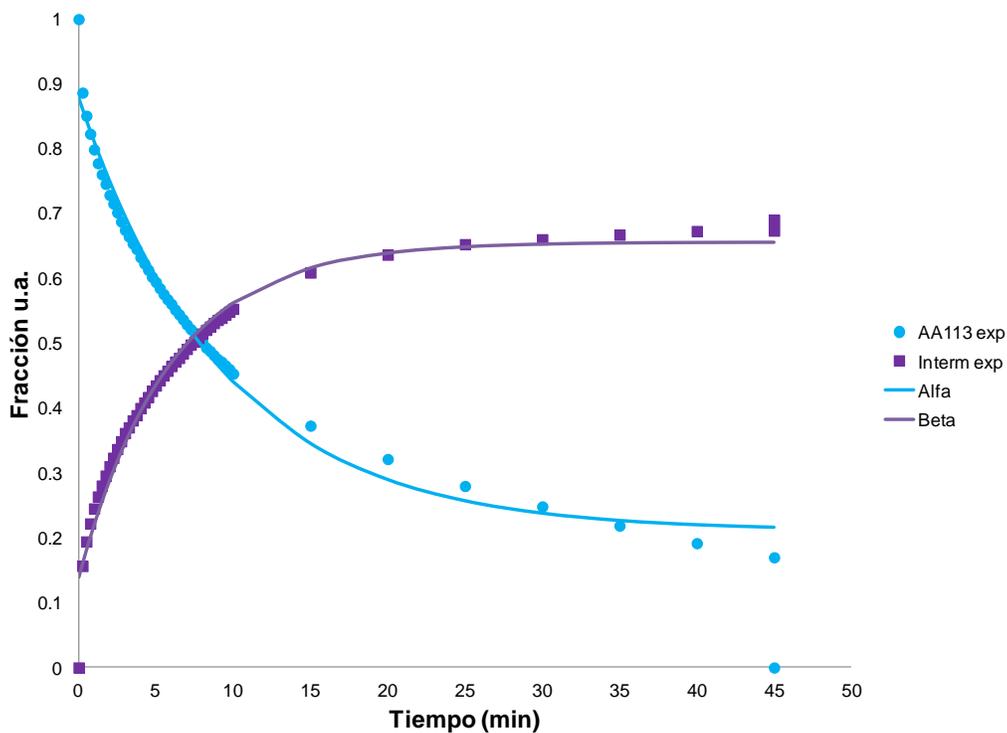


Figura 5-15. Análisis dinámico para el grado de conversión cinético de la degradación de AA113 y compuestos orgánicos que absorben en la zona UV

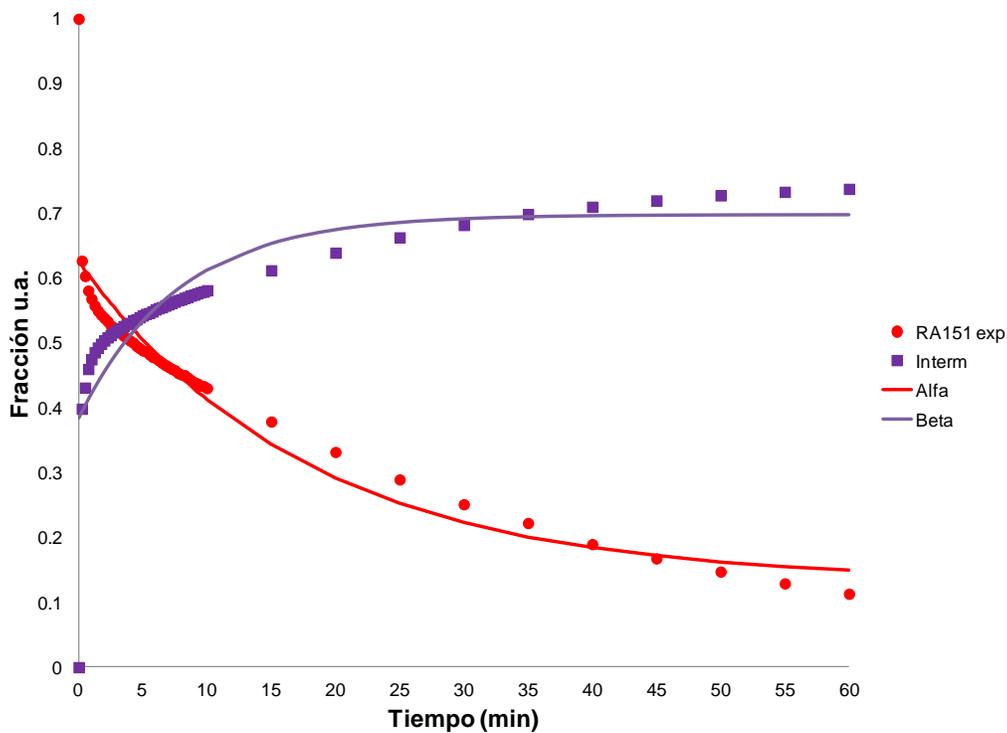


Figura 5-16. Análisis dinámico para el grado de conversión cinético de la degradación de AA113 y compuestos orgánicos que absorben en la zona UV

## Capítulo 5. Resultados

Al obtenerse los valores de la constante cinética para estos nuevos modelos, se y obtener la relación entre ellos, se observa que, dado que en un inicio no hay subproductos o intermediarios, la velocidad de degradación es casi 2.5 mayor que la velocidad de formación de compuestos aromáticos para las especies NA7 y RA151, por otro lado el AA113 la velocidad de degradación no tiene una velocidad tan rápida en relación a la formación de sus intermediarios, puesto que es casi 1.5 veces en valor. Estos datos se pueden observar en la tabla 5-8.

Tabla 5-8. Relación de constantes cinéticas para la degradación de colorantes ( $\alpha$ ) y la formación de sus intermediarios ( $\beta$ ).

|              | $\tau_{\alpha}/\tau_{\beta}$ |
|--------------|------------------------------|
| <b>NA7</b>   | 2.6                          |
| <b>AA113</b> | 1.62                         |
| <b>RA151</b> | 2.6                          |

# *Capítulo 6. Conclusiones*

## *6.1 Conclusiones*

Se desarrolló la técnica para predecir el grado de contaminación de un agua que simula las condiciones de un agua residual proveniente de la industria textil, la cual se apoya en las técnicas de espectroscopía UV/Vis y la modelación matemática por SVD.

El modelo matemático resultó confiable y con base en los resultados experimentales pudo efectuarse un análisis cinético para la degradación parcial de los azocompuestos, que indican, tiene un comportamiento equivalente a una reacción de orden uno, esto es, el consumo de colorante y la producción de intermediarios.

Se obtuvieron datos que permiten una buena estimación que permiten conocer el grado de contaminación del agua residual textil sintética antes y durante su tratamiento químico. El método amplía y fortalece el programa ya establecido, puesto que independientemente de la concentración inicial para cada colorante, siempre nos dará como respuesta el grado de conversión de los azo compuestos a subproductos o intermediarios.

El análisis de medición de carbono, apunta a que no hay mineralización, aun incrementando la dosis óptima no fue suficiente para una remoción considerable, por lo que no es posible la correlación entre la concentración de carbono y la absorbancia medida por UV/Vis. La cantidad de carbono aparentemente no cambia en función del tiempo en el que la reacción fue controlada.

Por la razón anterior, es que la realización de un análisis SUVA no es factible, debido a que este valor solo varía en función de la absorbancia y ambos tienen el mismo comportamiento.

Las pruebas de HPLC indican que hay muchos más intermediarios de acuerdo a los resultados en los tiempos de retención que arrojan los cromatogramas que los esperados, sin embargo no se encontraron quinonas, las cuales se reportan en la

## *Capítulo 6. Conclusiones*

literatura (Pinheiro *et al.*, 2004; Prato, 2009), lo que puede significar que la reacción de apertura del anillo aromático es de igual manera inmediata y a la par que la decoloración, lo que implicaría el rápido consumo de estos componentes químicos y su ausencia en los cromatogramas. O caso contrario, que la reacción con la dosis utilizada no alcanza a abrir el anillo aromático de las quinonas por tanto en el tiempo analizado no es el suficiente para que podamos darnos cuenta de su aparición. Esto también es reforzado al no encontrar algún caso de mineralización

Se confirmó que la dosis reportada anteriormente (Prato, 2010) es la más adecuada para alcanzar una alta tasa de decoloración, sin que haya remoción de carbono, esto debido a que las pruebas a diferencia de Prato, se ejecutaron en ausencia de radiación solar, la que cataliza y acelera la oxidación de los componentes orgánicos hasta CO<sub>2</sub>. También se alcanzan altos grados de conversión, si bien es cierto que en el caso de las especies AA113 y RA151 son máximos del 80%, en cuanto a color se refiere.

# Referencias

- Akyüz, M., Ata, S. (2008). Determination of aromatic amines in hair dye and henna samples by ion-pair extraction and gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of pharmaceutical and Biomedical Analysis* **47**: 68-80.
- Alciaturi C., Escobar M., De la Cruz C., Rincón C. (2003). Partial least squares (PLS) regression and its application to coal analysis, *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería Universidad del Zulia*. **26** (3),197-204.
- Bertrand-Krajewski, J., Winkler, S., Saracevic, E., Torres A. and Schaar, H. (2007). Comparison of and uncertainties in raw sewage COD measurements by laboratory techniques and field UV-visible spectrometry, *Water and Science Technology* **56**, 17-25.
- Bonastre, A., Ors, R., Capella, J.V., Fabra, M.J. Peris M., (2005). In – line Chemical analysis of wastewater: present and future trends, *Trends in Analytical Chemistry* **24**, 128-137.
- Brosillon, S., Djelal, H., Merienne, A., (2008). Innovative integrated process for the treatment of azo dyes: coupling of photocatalysis and biological treatment, *Desalination*, **222**, 331-339.
- Buitrón, G., Martínez,K., Vargas, A., (2006). Degradation of acid orange 7 by a controlled anaerobic-aerobic sequencing batch reactor. *Water and Science Technology*, **54**, 187-192.
- Cervantes, Francisco J. (2006). Advanced biological treatments processes for industrial wastewaters Principles and applications. *International Water Association*, 1<sup>st</sup> edition, London UK.
- Coughlin, M., Kinkle, B., Bishop, P., Degradation of acid orange 7in an aerobic biofilm, (2002). *Chemosphere*, **46**, 11-19.
- Dahlén, J.; Karlsson, S.; Bäck, M.; Hagberg, J. (2000). Determination of nitrate and other water quality parameters in groundwater from UV/VIS spectra employing partial least squares regression, *Chemosphere* **40**, 71-77.

# Referencias

- Demmel, J., (1997). *Applied Numerical Linear Algebra*, SIAM, Philadelphia,.
- Escalas, A.; Droguet, M.; Guadayol, J.M.; Caixach, J. (2003). Estimating DOC regime in a wastewater treatment plant by UV deconvolution, *Water research*, **37**, 2627-2635.
- Fox, C., Ammar S., Arias C., Brillas, E., Vargas-Zavala A., Abdelhedi, R., (2006). Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous médium. *Applied catalysis* **67**, 93- 104
- Fox, M.A., Whitesell, J.K., *Química Orgánica*, 2ª. Edición, México, Ed. Pearson Educación, 2000.
- García-Montaña, J., Domenech X., García-Hortal, J.A., Torrades, F., (2008). The testing of several biological and chemical coupled treatments for Cibacron Red FN-R azo dye removal, *Journal of Hazardous Materials*, **154**, 484-490.
- Garrigos, M.C.; Reche, F; Marín, M.L.; Jiménez A. (2002). Determination of aromatic amines formed from azo colorants in toy products. *Journal of Cromatography A*, 309-317.
- Golob, V.; Tusek, L.; (1998). VIS absorption spectrophotometry of disperse dyes. *Dyes and pigments*, **40**, 211-217.
- Hammami, S., Bellakhal, N., Oturan, N., Oturan, M., (2008). Degradation of Acid Orange 7 by electrochemically generated OH radicals in acidic médium using a boron-doped diamond or platinum anode: A mechanistic study. *Chemosphere*, **73**, 678-684.
- Harris, D.C. (1991). *Análisis Químico Cuantitativo*, Grupo editorial Iberoamérica, España, 709 páginas.
- Hervé Abdi, (2007). Partial Least Square Regression PLS-Regression. *Encyclopedia of Measurement and Statistics*, University of Texas, USA.

# Referencias

- Hosseini, K., Alavi, M.R. Hashemi, S.H., (2011). Post-treatment of anaerobically degraded azo dye Acid Red 18 using aerobic moving bed biofilm process: Enhanced removal of aromatic amines, *Journal of Hazardous Materials*, **195**, 147-154.
- Karmarkar, S., (1999). *Chemical technology in the pre-treatment processes of textiles*. El Sevier, Amsterdam, The Netherlands.
- Kavitha, V, et al., (2005). Degradation of nitrophenols by Fenton and photoFenton processes, *Journal of photochemistry and photobiology* **170**, 83 – 95.
- León, B., (2011). Seguimiento en línea de contaminantes de aguas residuales por medio de espectrofotometría, *tesis de maestría*, Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, 93 páginas.
- Li, H., Zhou, S., Sun, Y., Lv, J., (2010). Nitrogen and carbón removal from Fenton-treated leachate by denitrification and biofiltration. *Bioresource Technology*, **101**, 7736-7743.
- Mcmurry, J. (2001). *Química Orgánica*, editorial Iberoamérica, 5ª. Edición, México, Ed. International Thomson Editores, S.A. de C.V., 2001.
- Mehmet, A., Ata, S., (2008). Determination of aromatic amines in hair dye and henna samples by ion-pairextraction and gas chromatography–mass spectrometry, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **47**, 68-80.
- Pinheiro, H.M., Touraud, E., Thomas, O., (2004). Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. *Dyes and pigments*, **61**, 121-139.
- Potter, B.; (2005) Determination of total organic carbon and specific uv absorbance at 254 nm in source water and drinking water, Council On The Aging, Senior Environmental Employment Program, EPA Document #: EPA/600/R-05/055.

# Referencias

- Prato-García D., Vasquez-Medrano R., Hernandez-Esparza M. (2009). Solar photoassisted advanced oxidation of synthetic phenolic wastewaters using ferrioxalate complexes, *Solar Energy*, **83**:306-315.
- Prato-García, D., (2010) Degradación de colorante tipo azo mediante un sistema híbrido químico – biológico, *tesis de doctorado*, UNAM, Instituto de Ingeniería, 2010, 185 páginas.
- Randall D. Tobias, An Introduction to Partial Least Squares Regression, SAS Institute Inc., Cary, NC.
- Skoog, Douglas A. (2008). Principios de análisis instrumental, 6ª edición, editorial CENGAGE Learning, México.
- Sparr, C., Davidsson, R., Mathiasson, L., (2002). Harmful azocolorants in leather determination based on their cleavage and extraction of corresponding carcinogenic aromatic amines using modern extraction techniques. *Journal of chromatography*, 215-227.
- Thomas O., Pouet M.-F. (2005). Wastewater quality monitoring: On-line/On site measurement. *The Handbook of Environmental Chemistry* **5**, Part O. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Thomas O., Cerda V., (2007). Capítulo 2 de Spectra to qualitative and quantitative results en: O. Thomas and C. Burgess, Editor(s), *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, Elsevier, UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater, **27**, 21-45.
- Torrades, F., García-Montaña, J., García-Hortal, J.A., Domenech, X., (2004). Decolorization and mineralization of commercial reactive dyes under solar light assisted photo-Fenton conditions, *Solar Energy*, **77**, 573,581.
- Tunç, S., Gürkan T., Duman, O., (2012). On-line spectrophotometric method for the determination of optimum operation parameters on the decolorization of Acid Red 66 and Direct Blue 71 from aqueous solution by Fenton process, *Chemical Engineering Journal*, **181-182**, 431-442.

# Referencias

- Vanrolleghem, P.A., Lee, D.S (2003). On-line monitoring equipment for wastewater treatment processes: state of the art, *Water and Science Technology*, **47**, 1-34.
- Vargas A., (2012). Recovering intermediate production data from the UV part of UV-Vis spectra during decoloration in a Fenton process, *Instituto de Ingeniería, UNAM*.
- Vautier, M., Guillard, C., Herrman, J.M., (2001). Photocatalytic degradation of dyes in water: Case study of indigo and indigo of carmine. *Journal of catalysis*, **201**, 46-59.
- Wu, Y; Huang, S (1998). Cloud point preconcentration and liquid chromatographic determination of aromatic amines in dyestuffs, *Analytica Chimica*, **373**, 197-206.
- Xu, H., Zhang, D., Xu, W., (2008). Monitoring of decolorization kinetics of reactive brilliant blue X-BR by online spectrophotometric method in Fenton oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, **158**, 445-453.
- Yeniay O. and Gokta A. (2002). A Comparison of partial least squares regression with other prediction methods. *Hacettepe Journal of Mathematics and Statistics*, **31**, 99-11
- Zatar, N.; Abu-Zuhri, A.; Abu-Shaweesh, A. (1998). Spectrophotometric determination of some aromatic amines, *Talanta*, **1198**, 883-890.

# Anexos

Tabla 7-1. Valores de absorbancia a 485 nm para la especie NA7 medido en los espectrofotómetros

| <b>Abs Ocean</b> | Conc. Esperada (mg/L) | Conc. real (mg/L) | Abs Perkin | Abs banco de datos O.O. |
|------------------|-----------------------|-------------------|------------|-------------------------|
| 0.04             | 1                     | 0.93              | 0.04       |                         |
| 0.04             | 1                     | 0.96              | 0.04       |                         |
| 0.04             | 1                     | 0.94              | 0.04       | 0.052                   |
| 0.09             | 2                     | 1.91              | 0.09       |                         |
| 0.09             | 2                     | 2.04              | 0.09       |                         |
| 0.09             | 2                     | 1.98              | 0.09       | -----                   |
| 0.23             | 5                     | 4.82              | 0.22       |                         |
| 0.24             | 5                     | 5.14              | 0.23       |                         |
| 0.24             | 5                     | 5.14              | 0.23       | 0.0242                  |
| 0.46             | 10                    | 9.83              | 0.44       |                         |
| 0.48             | 10                    | 10.21             | 0.46       |                         |
| 0.48             | 10                    | 10.20             | 0.46       | 0.475                   |
| 0.89             | 20                    | 19.02             | 0.86       |                         |
| 0.92             | 20                    | 20.08             | 0.90       |                         |
| 0.93             | 20                    | 20.27             | 0.91       | 0.935                   |
| 1.35             | 30                    | 30.17             | 1.35       |                         |
| 1.34             | 30                    | 30.17             | 1.35       | -----                   |

# Anexos

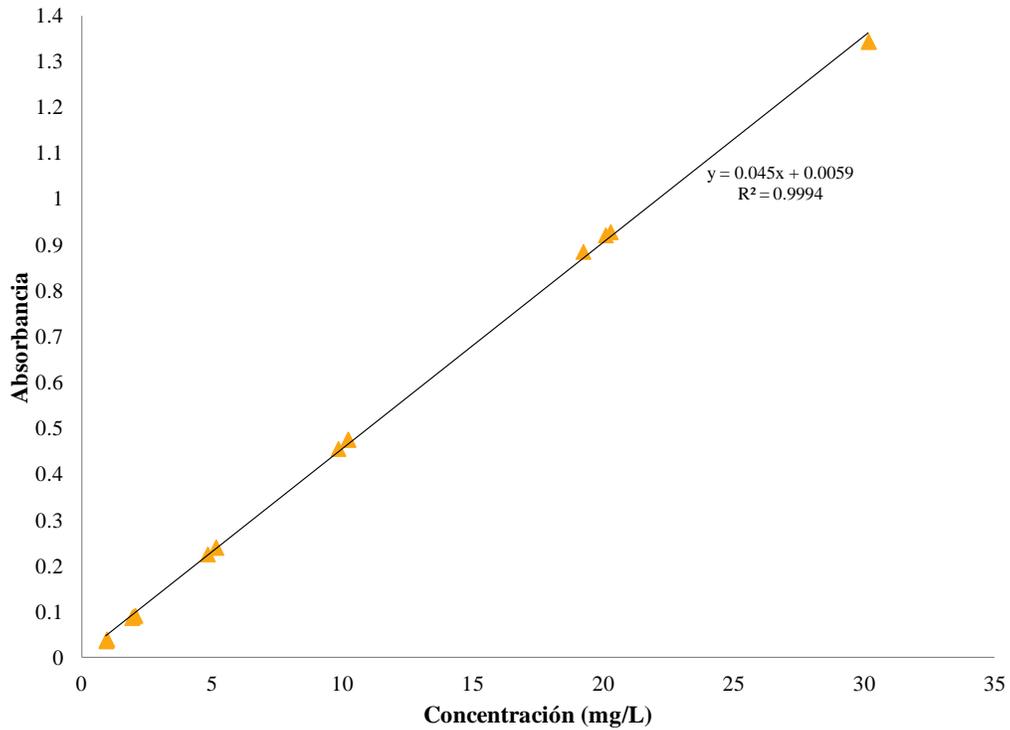


Figura 7-1. Curva de calibración NA7 pureza desconocida a 485 nm

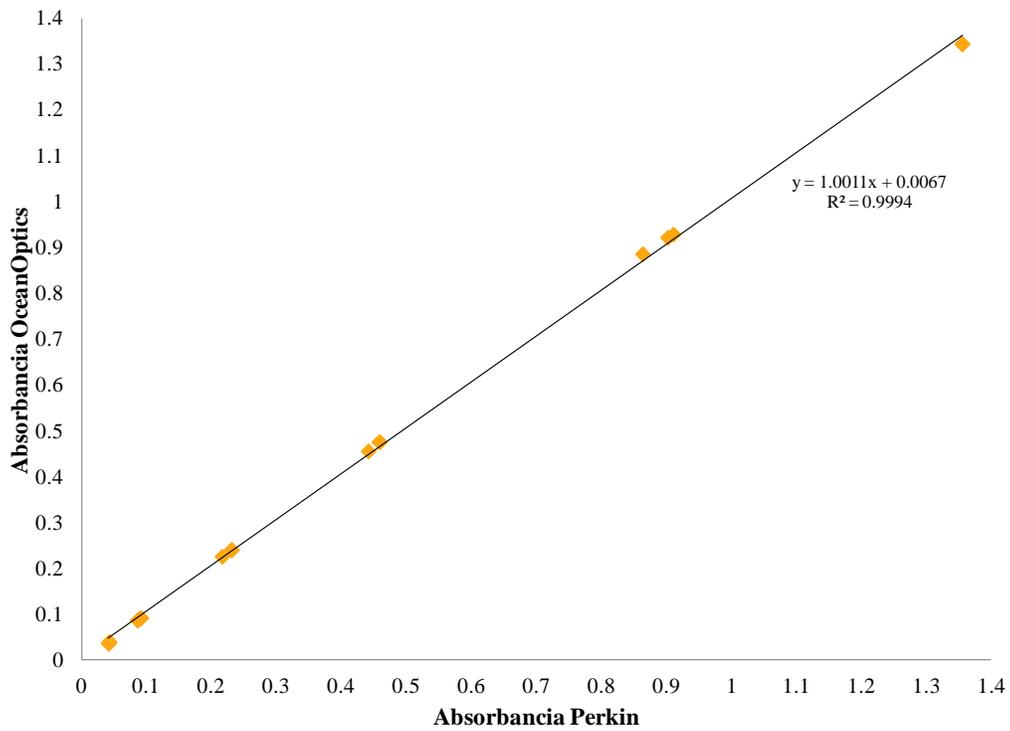


Figura 7-2. Comparativo de medición de absorbancias entre los equipos Perkin Elmer y OceanOptics para la especie NA7 a 485 nm

# Anexos

Tabla 7-2. Valores de absorbancia a 516 nm para la especie RA151 medido en los espectrofotómetros

| <b>Abs Ocean</b> | Conc. Esperada (mg/L) | Conc. real (mg/L) | Abs Perkin | Abs banco de datos O.O. |
|------------------|-----------------------|-------------------|------------|-------------------------|
| 0                | 1                     | 0.97              | 0.022      |                         |
| 0                | 1                     | 1.08              | 0.026      |                         |
| 0.004            | 1                     | 1.19              | 0.029      | 0.0272                  |
| 0.029            | 2                     | 2.15              | 0.052      |                         |
| 0.028            | 2                     | 2.10              | 0.052      |                         |
| 0.032            | 2                     | 2.28              | 0.056      | -----                   |
| 0.101            | 5                     | 5.32              | 0.133      |                         |
| 0.095            | 5                     | 5.24              | 0.131      |                         |
| 0.088            | 5                     | 4.95              | 0.123      | 0.1143                  |
| 0.231            | 10                    | 10.39             | 0.261      |                         |
| 0.219            | 10                    | 10.28             | 0.258      |                         |
| 0.227            | 10                    | 10.76             | 0.27       | 0.2758                  |
| 0.403            | 20                    | 19.29             | 0.485      |                         |
| 0.46             | 20                    | 20.18             | 0.507      |                         |
| 0.446            | 20                    | 19.15             | 0.481      | 0.564                   |
| 0.734            | 30                    | 30.12             | 0.758      |                         |
| 0.686            | 30                    | 28.65             | 0.721      |                         |
| 0.712            | 30                    | 29.90             | 0.753      | -----                   |

# Anexos

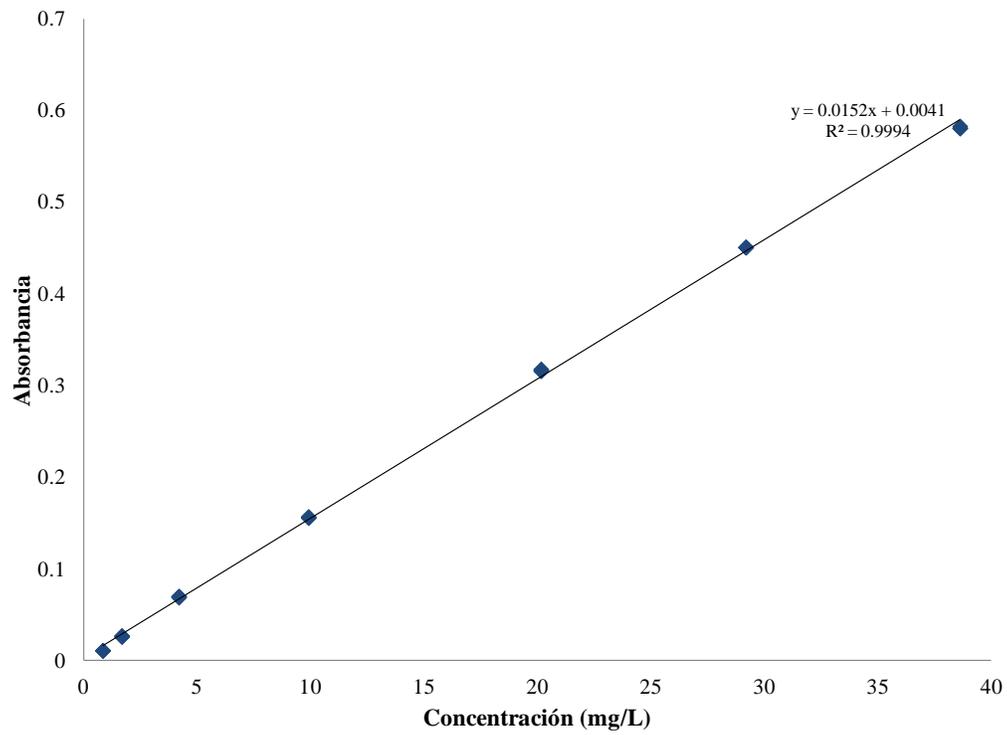


Figura 7-3. Curva de calibración AA113 50% a 549 nm

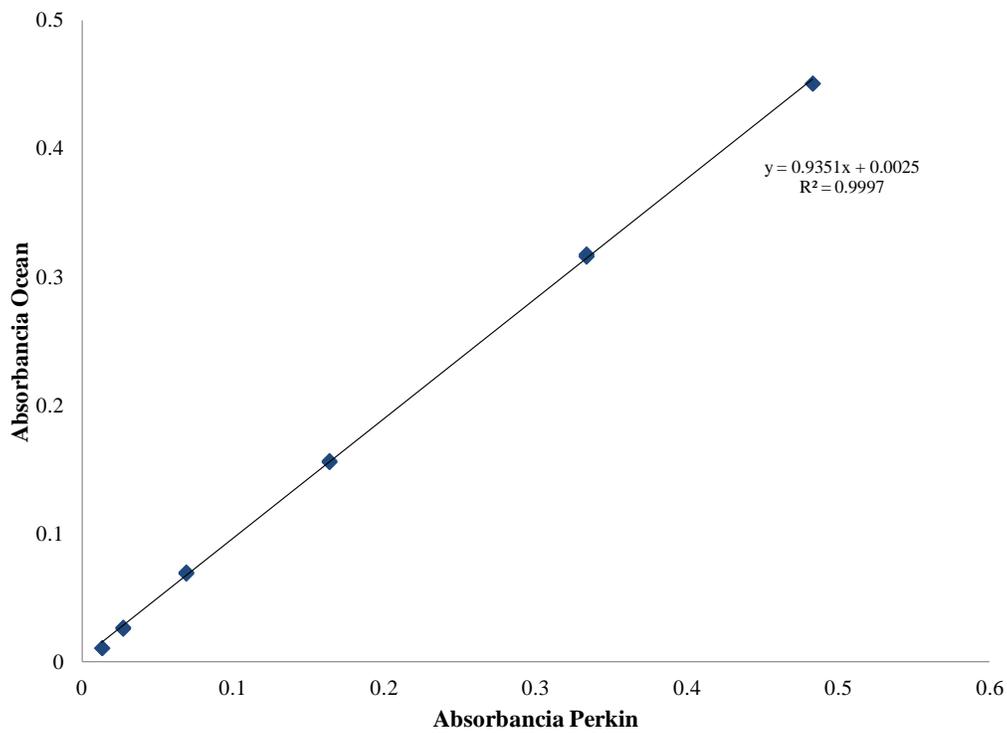


Figura 7-4. Comparativo de medición de absorbancias entre los equipos Perkin Elmer y OceanOptics para la especie AA113 a 549 nm

# Anexos

Tabla 7-3. Valores de absorbancia a 549 nm para la especie AA 113 medido en los espectrofotómetros

| <b>Abs Ocean</b> | Conc. Esperada (mg/L) | Conc. real (mg/L) | Abs Perkin | Abs banco de datos O.O. |
|------------------|-----------------------|-------------------|------------|-------------------------|
| 0.011            | 1                     | 0.83              | 0.013      |                         |
| 0.011            | 1                     | 0.83              | 0.013      |                         |
| 0.011            | 1                     | 0.83              | 0.013      | 0.024                   |
| 0.026            | 2                     | 1.67              | 0.027      |                         |
| 0.027            | 2                     | 1.67              | 0.027      |                         |
| 0.027            | 2                     | 1.67              | 0.027      | -----                   |
| 0.069            | 5                     | 4.18              | 0.069      |                         |
| 0.07             | 5                     | 4.18              | 0.069      |                         |
| 0.07             | 5                     | 4.18              | 0.069      | 0.097                   |
| 0.156            | 10                    | 9.9               | 0.163      |                         |
| 0.157            | 10                    | 9.9               | 0.163      |                         |
| 0.156            | 10                    | 9.9               | 0.163      | 0.203                   |
| 0.316            | 20                    | 20.16             | 0.333      |                         |
| 0.318            | 20                    | 20.16             | 0.333      |                         |
| 0.317            | 20                    | 20.16             | 0.333      | 0.35                    |
| 0.451            | 30                    | 29.19             | 0.483      |                         |
| 0.451            | 30                    | 29.19             | 0.483      | -----                   |

# Anexos

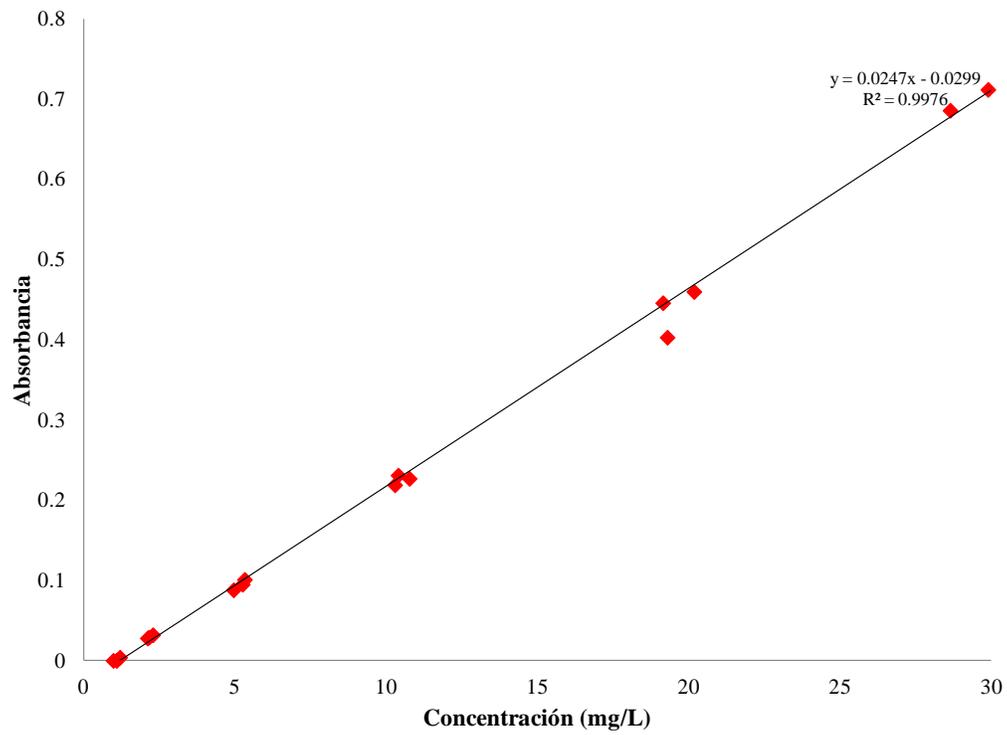


Figura 7-5. Curva de calibración AA113 50% a 549 nm

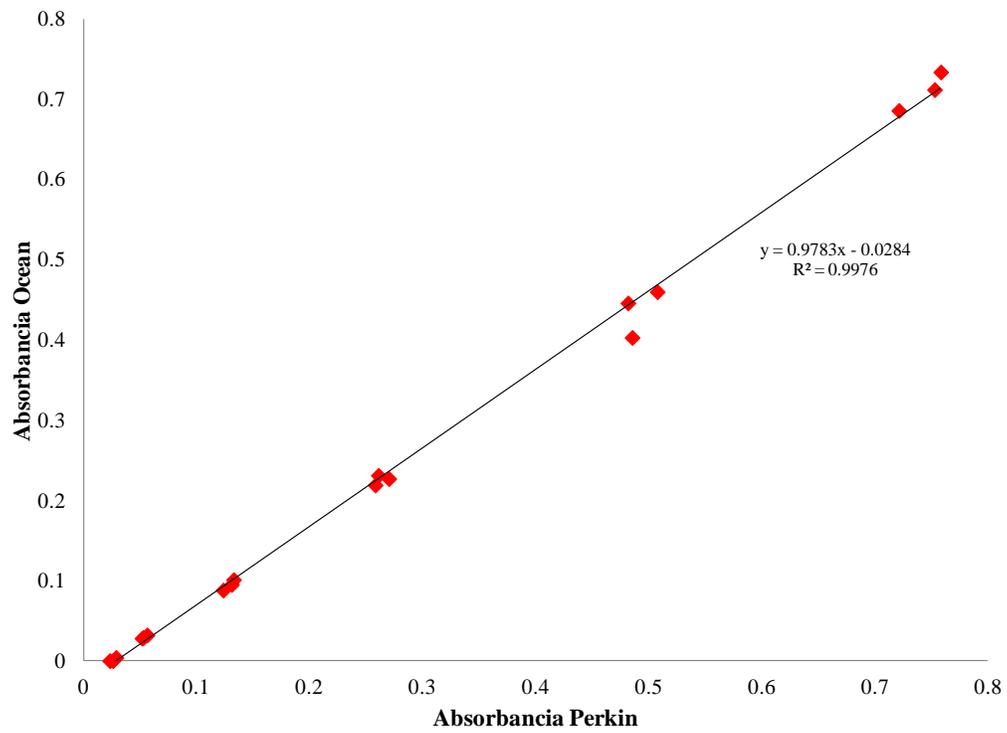


Figura 7-6. Comparativo de medición de absorbancias entre los equipos Perkin Elmer y OceanOptics para la especie RA113 a 516 nm

# Anexos

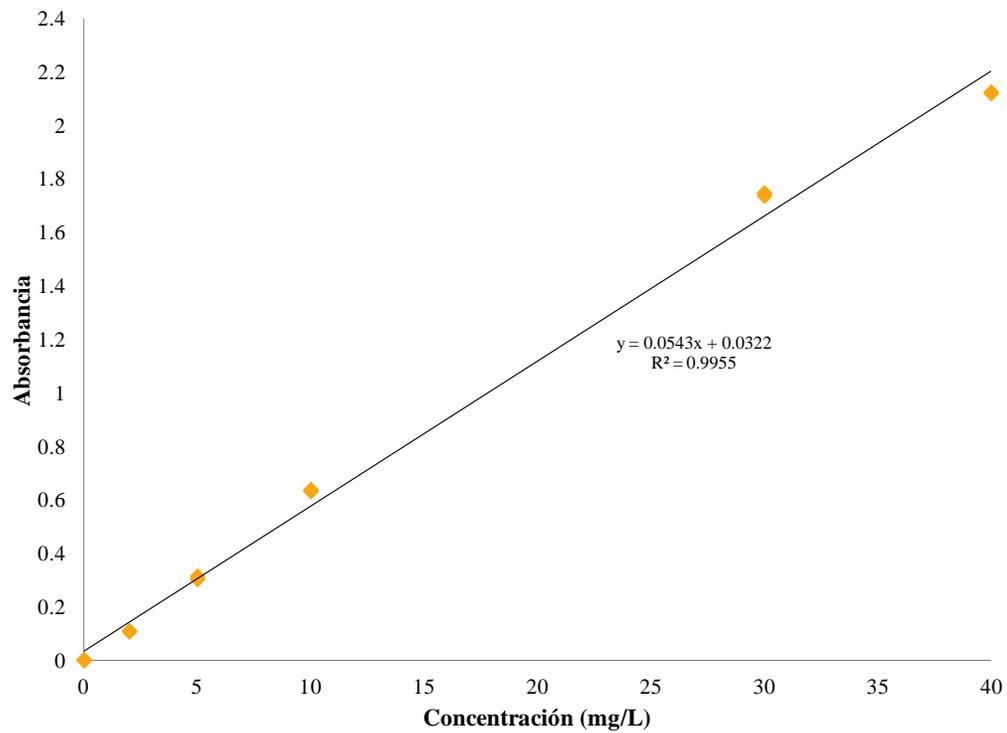


Figura 7-7. Curva de calibración NA7 85% a 485 nm

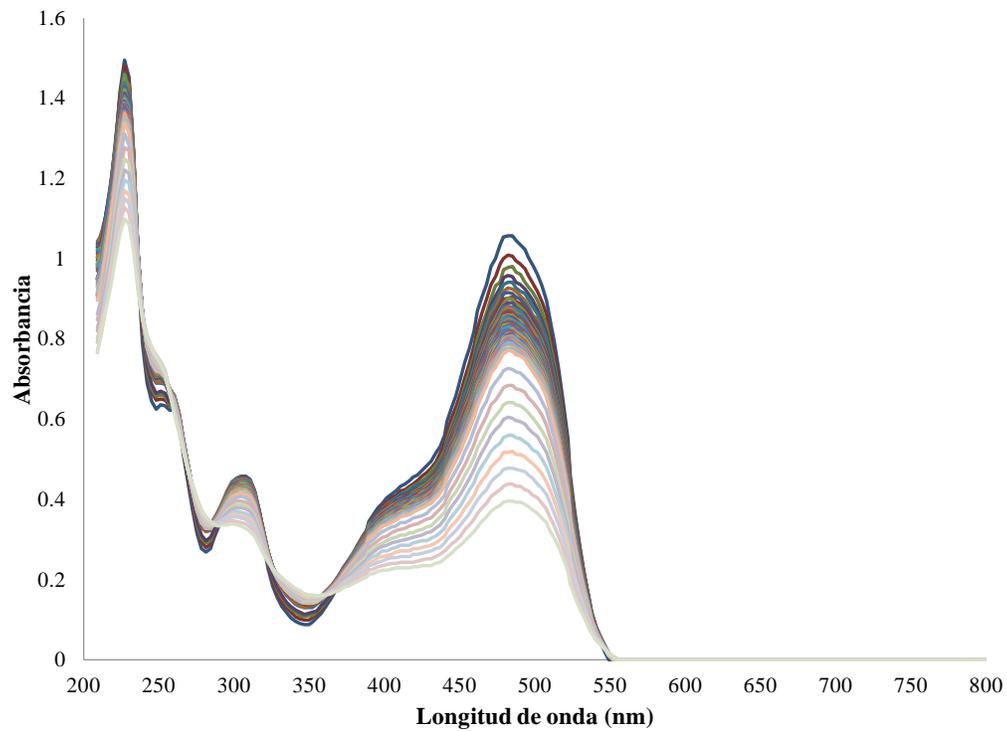


Figura 7-8. Espectros de decoloración de la especie NA7 con la mitad de reactivos Fenton

# Anexos

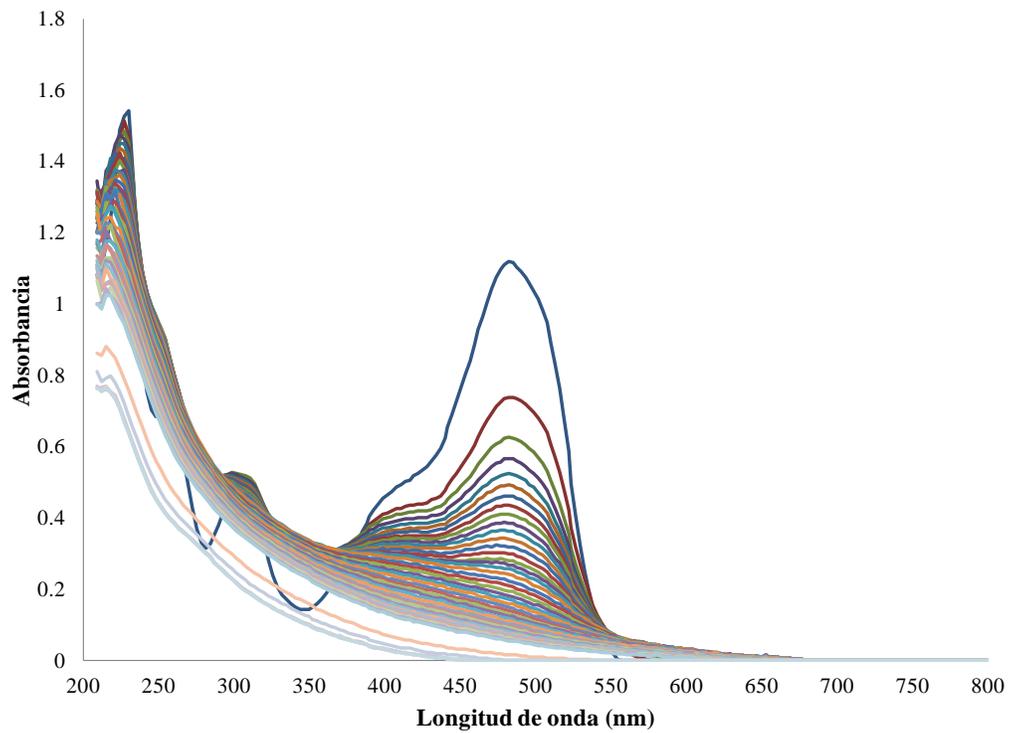


Figura 7-9. Espectros de decoloración de la especie NA7 con el doble de reactivos Fenton

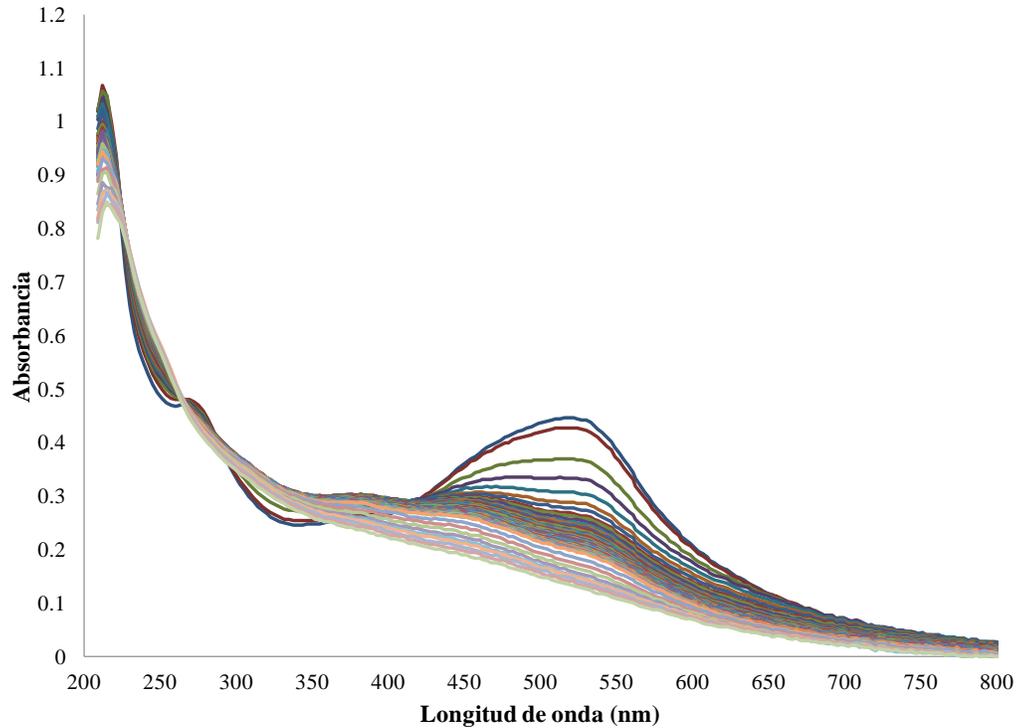


Figura 7-10. Espectros de decoloración de la especie AA113 con la mitad de reactivos Fenton

# Anexos

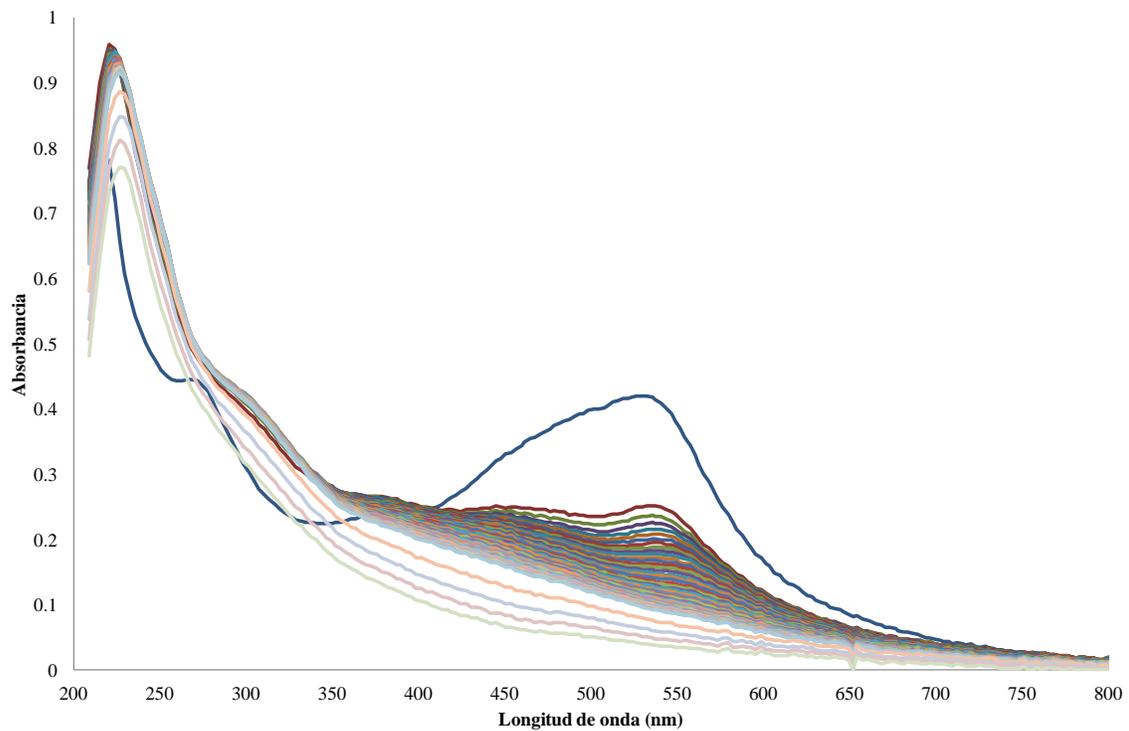


Figura 7-11. Espectros de decoloración de la especie AA113 con el doble de reactivos Fenton

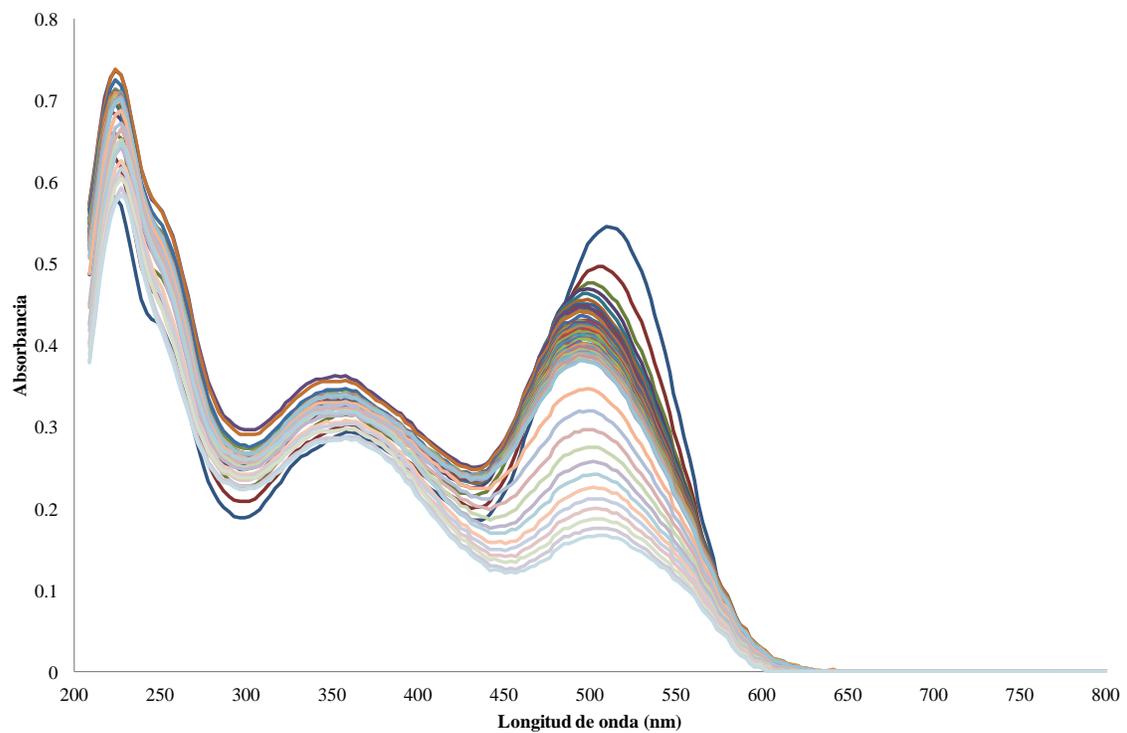


Figura 7-12. Espectros de decoloración de la especie RA151 con la mitad de reactivos Fenton

# Anexos

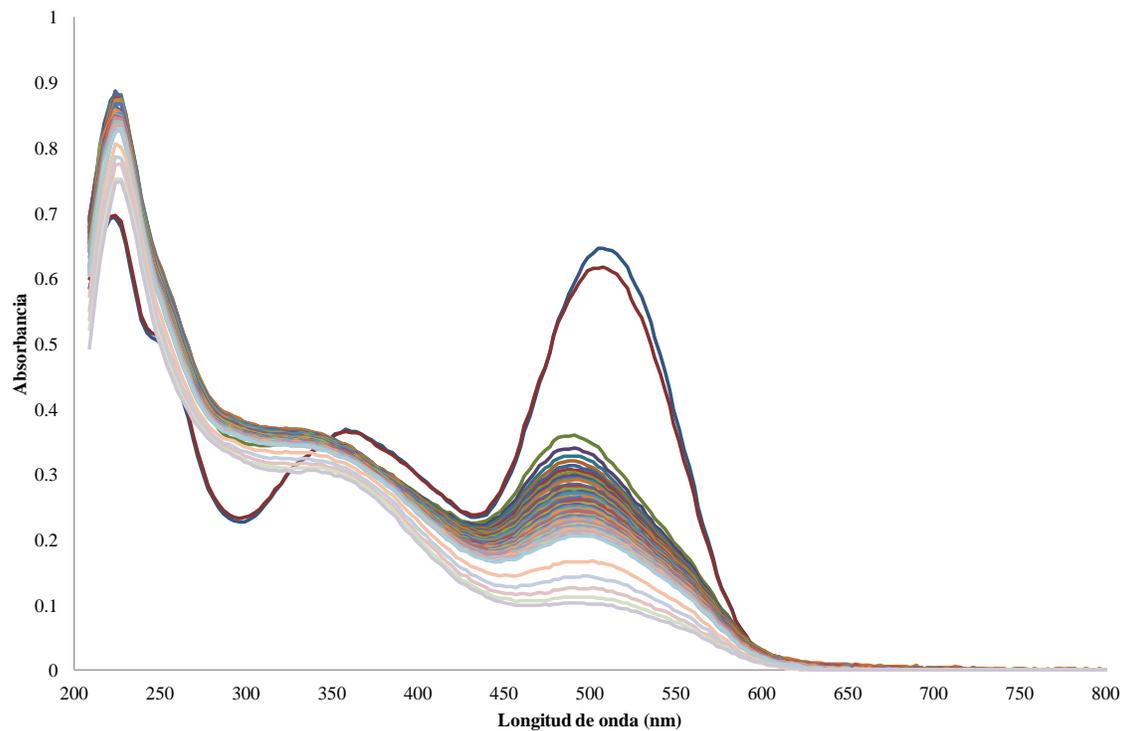


Figura 7-13. Espectros de decoloración de la especie RA151 con el doble de reactivos Fenton

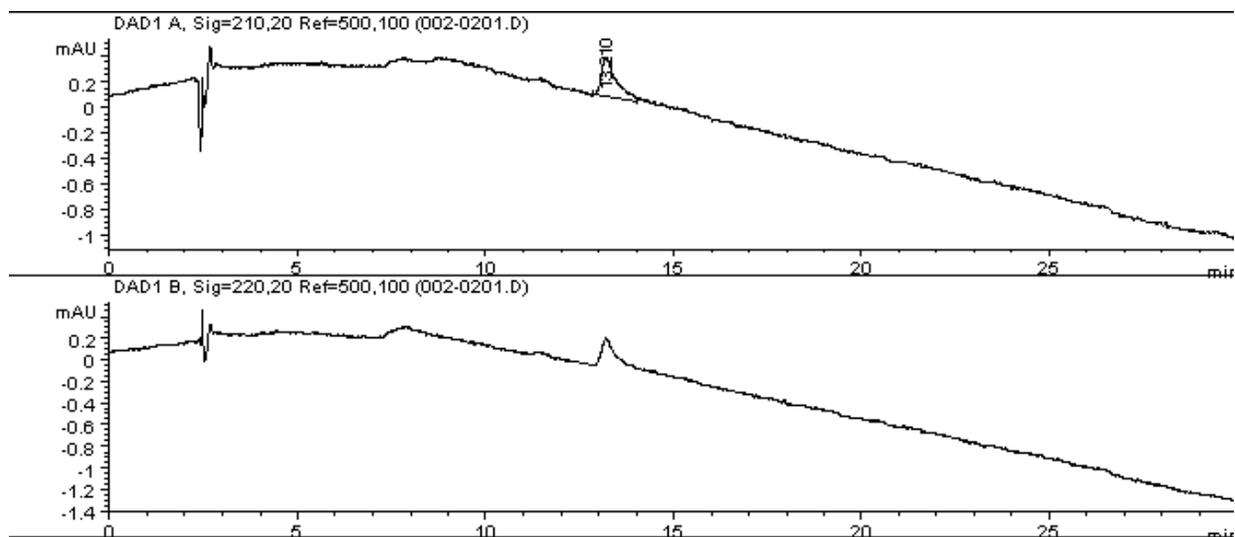


Figura 7-14. Cromatograma para el reactivo p-Benzoquinona

# Anexos

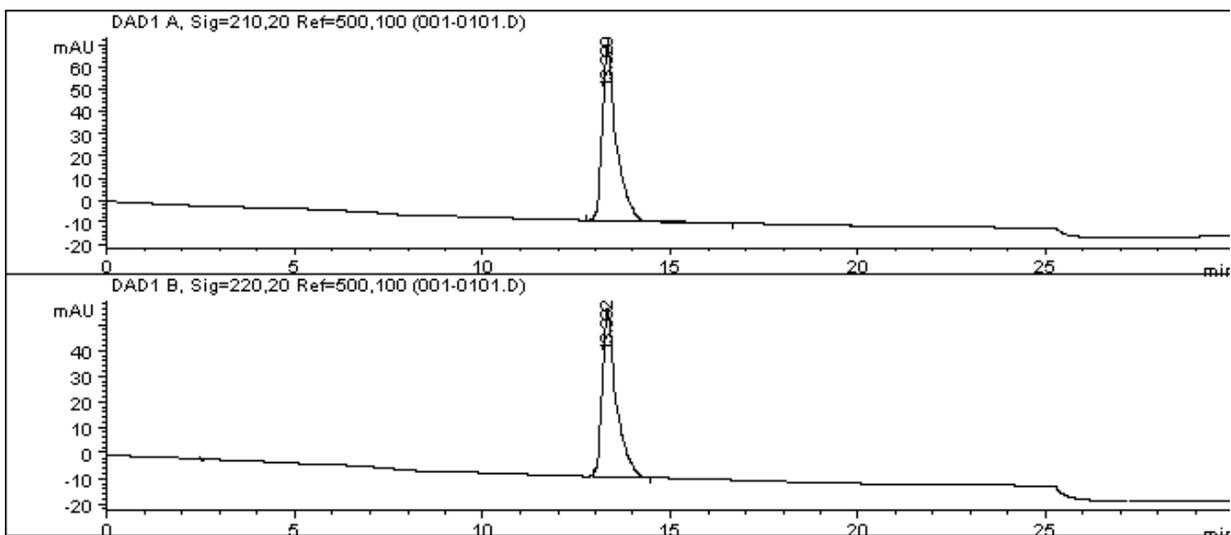


Figura 7-15. Cromatograma para el reactivo Hidroquinona

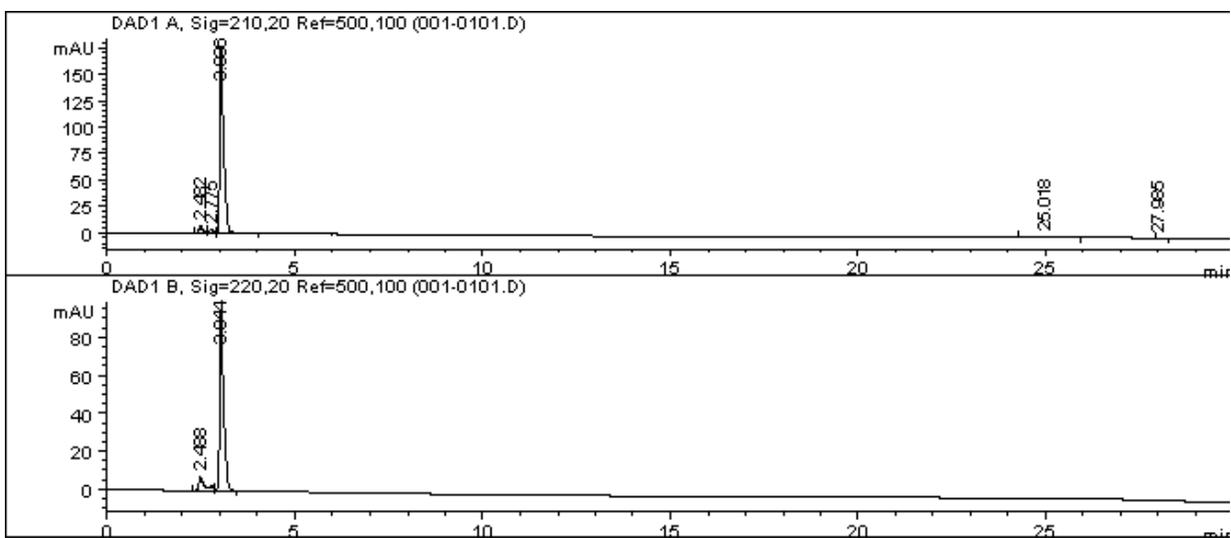


Figura 7-16. Cromatograma para el reactivo NA7 y ácido sulfanílico

# Anexos

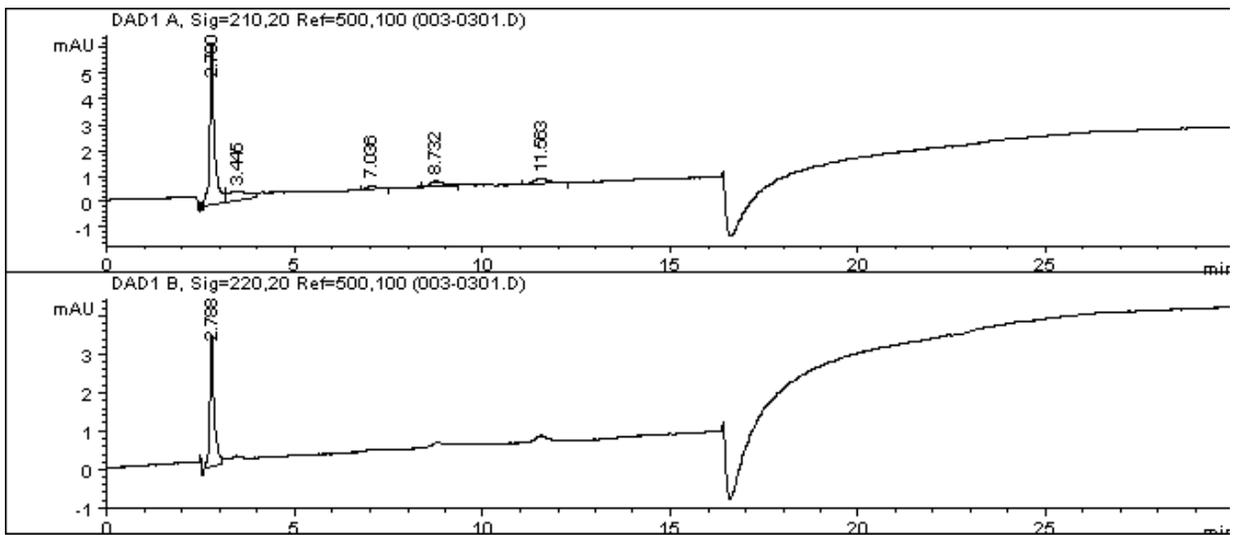


Figura 7-17. Cromatograma para el reactivo AA113

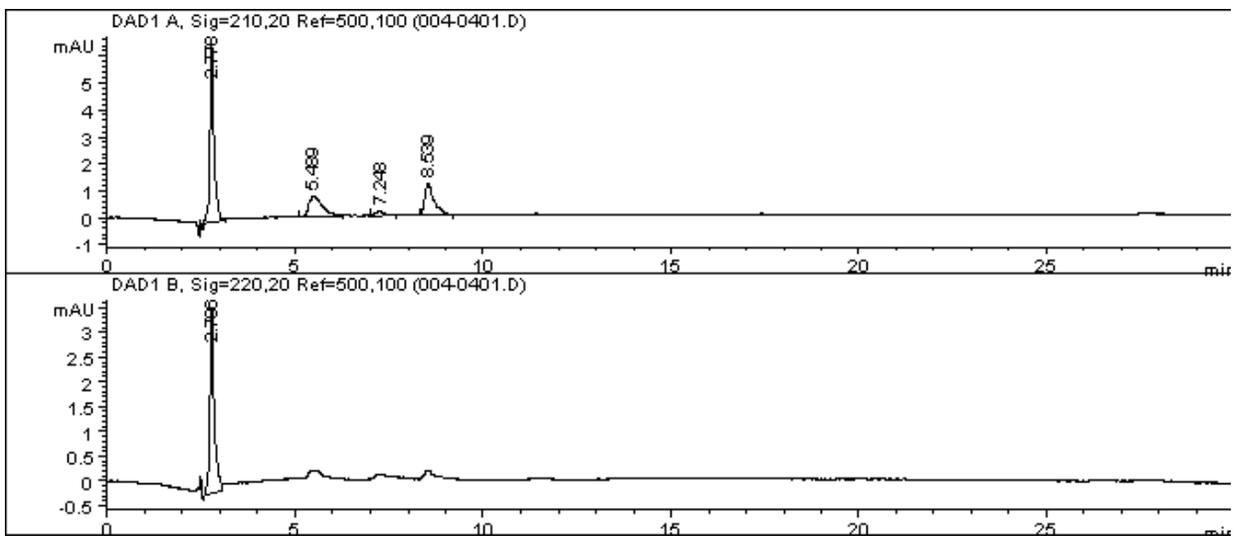


Figura 7-18. Cromatograma para el reactivo RA151

# Anexos

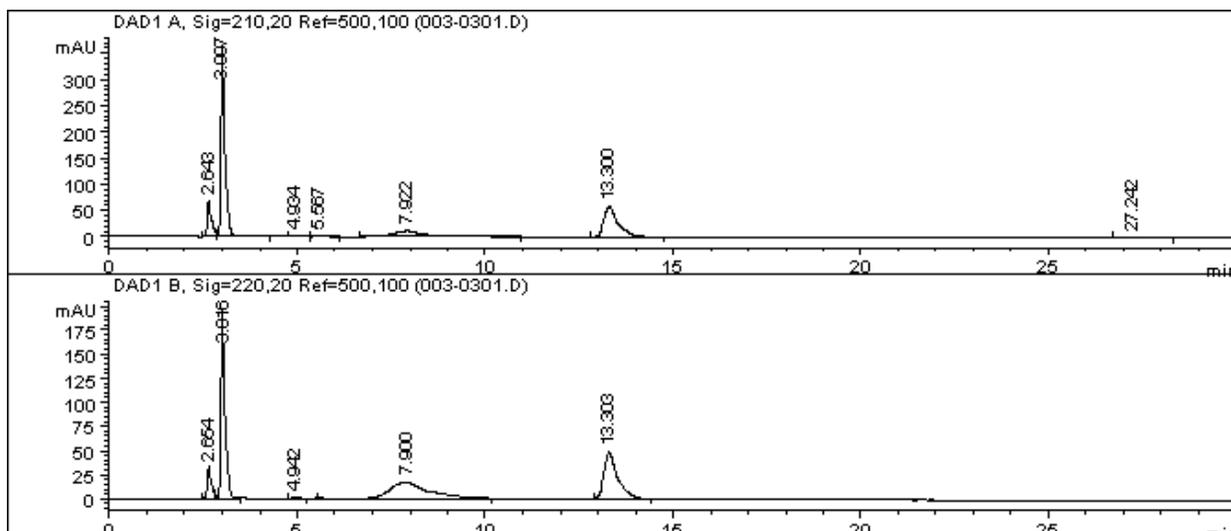


Figura 7-19. Cromatograma para los reactivos ácido succínico, hidroquinona, benzoquinona, ácido oxálico, ácido láctico y anhídrido ftálico

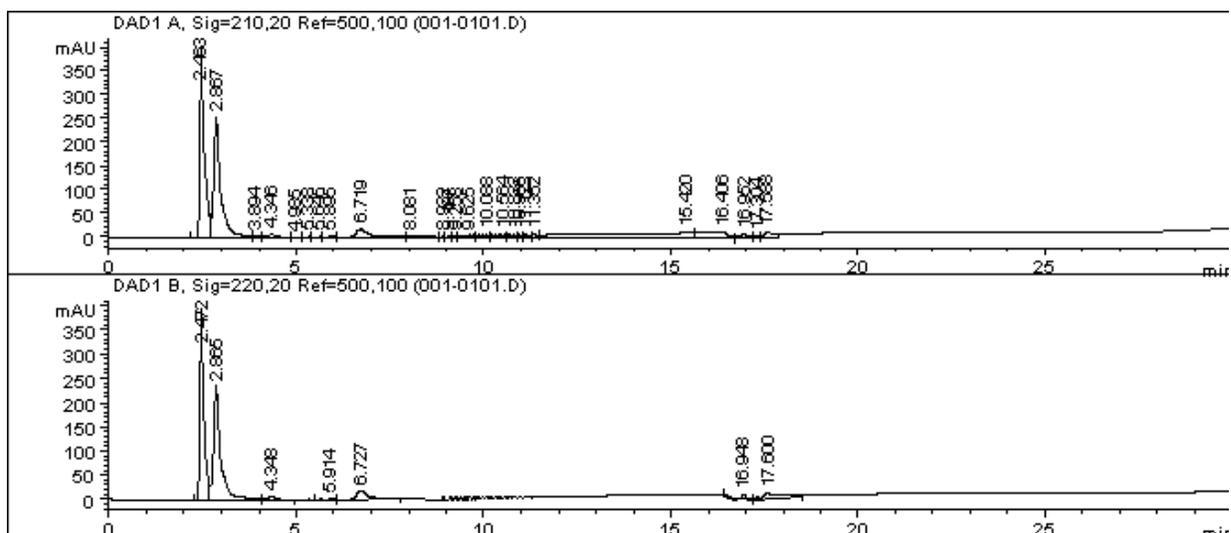


Figura 7-20. Cromatograma para el colorante NA7 después de 5 minutos de la reacción Fenton

# Anexos

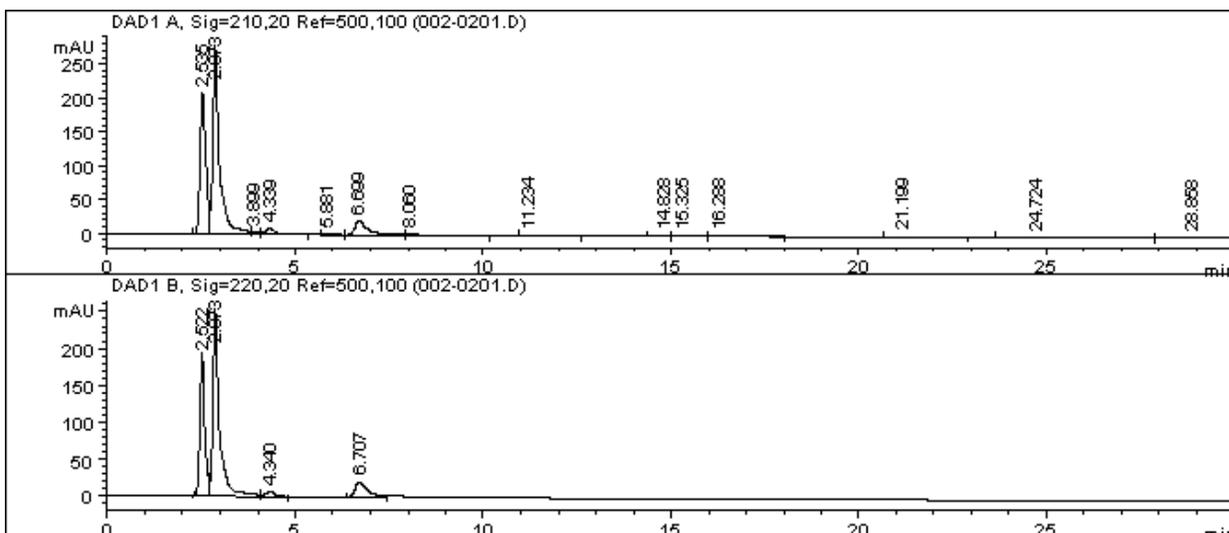


Figura 7-21. Cromatograma para el colorante NA7 después de 10 minutos de la reacción Fenton

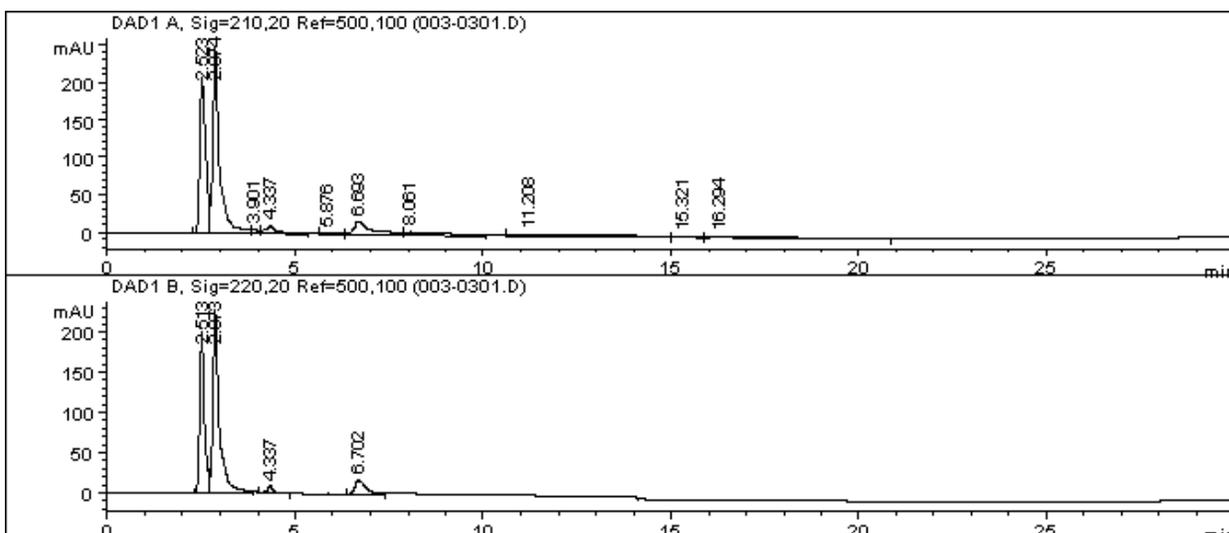


Figura 7-22. Cromatograma para el colorante NA7 después de 20 minutos de la reacción Fenton

# Anexos

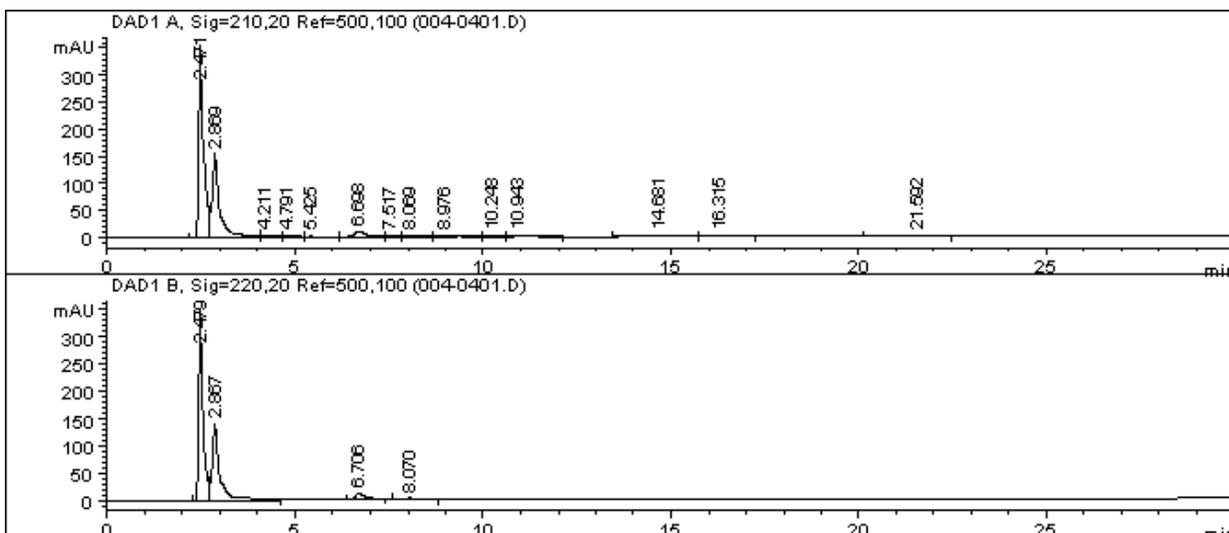


Figura 7-23. Cromatograma para el colorante NA7 después de 60 minutos de la reacción Fenton

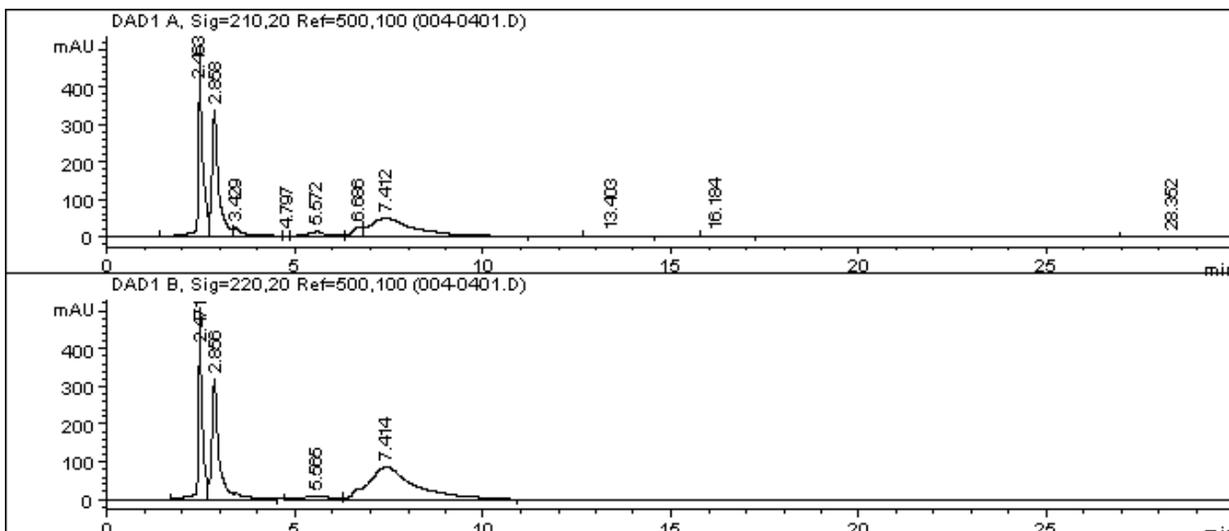


Figura 7-24. Cromatograma para el colorante AA113 después de 5 minutos de la reacción Fenton

# Anexos

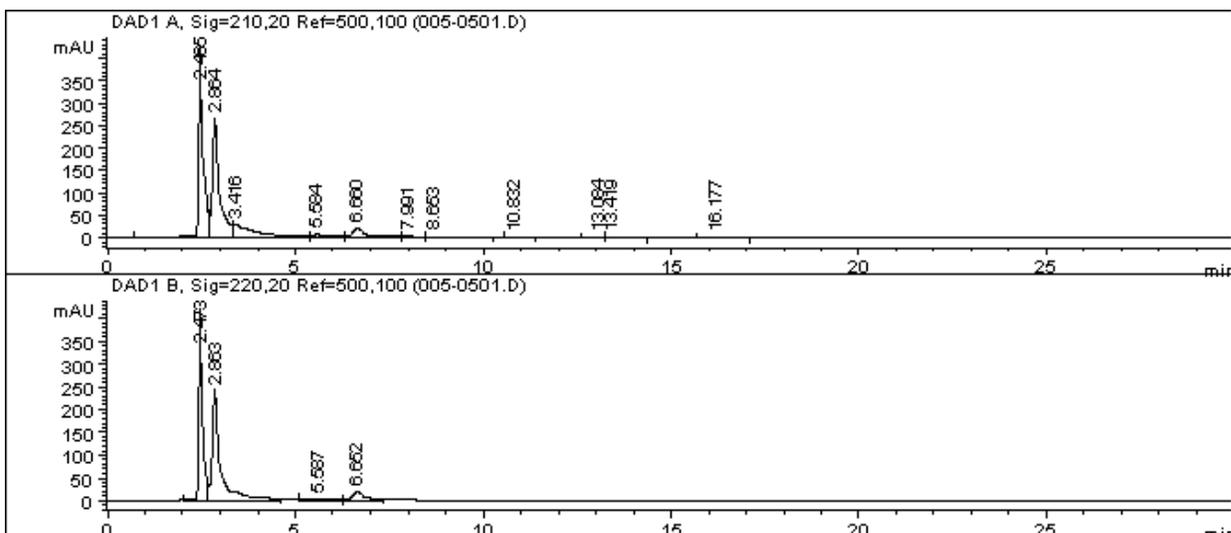


Figura 7-25. Cromatograma para el colorante AA113 después de 20 minutos de la reacción Fenton

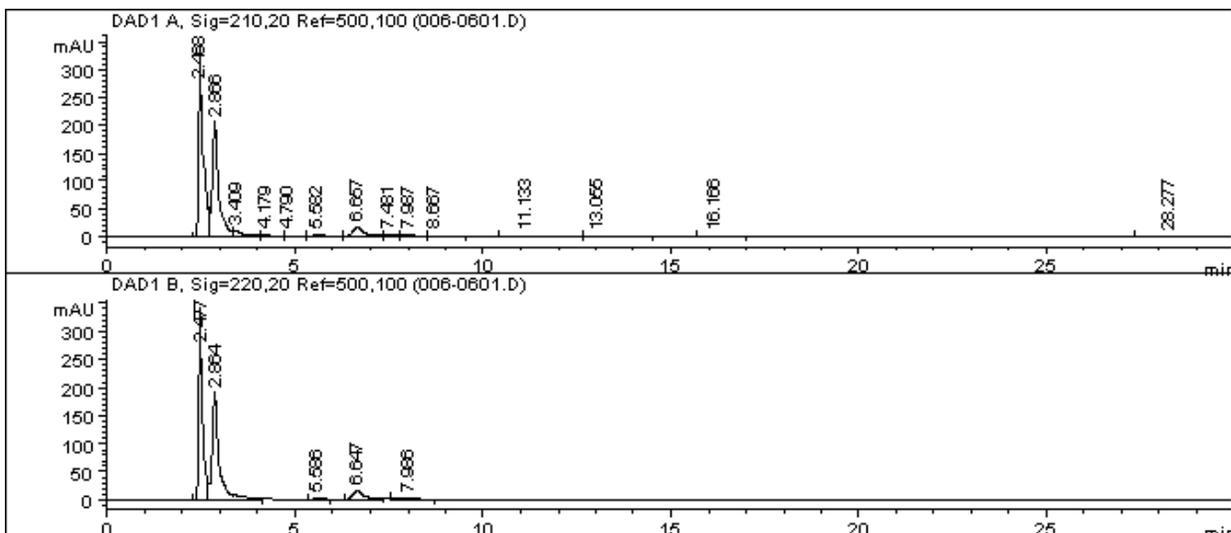


Figura 7-26. Cromatograma para el colorante AA113 después de 60 minutos de la reacción Fenton

# Anexos

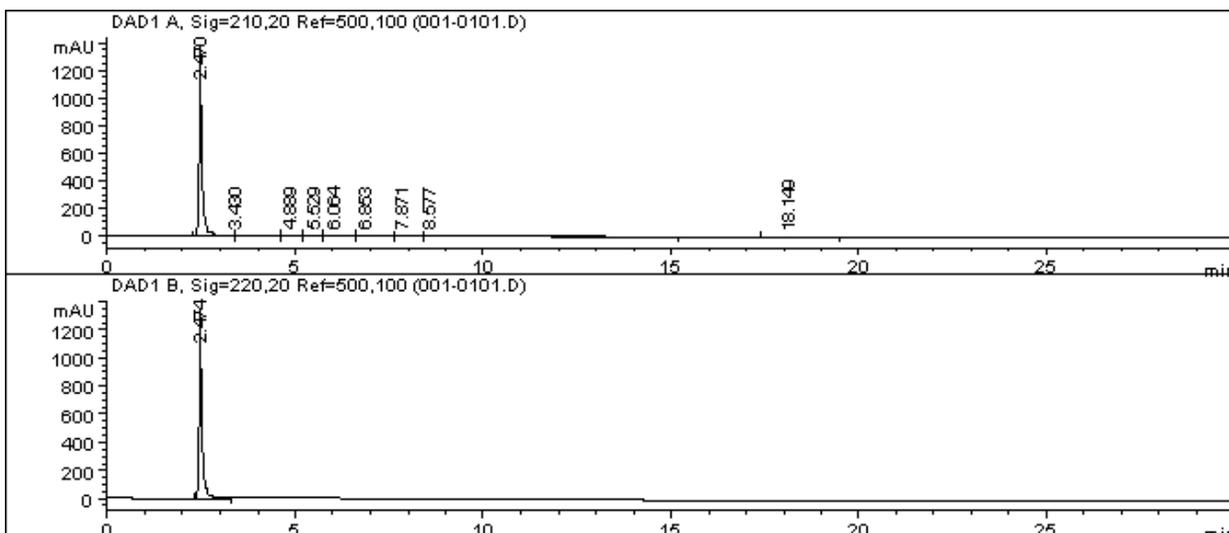


Figura 7-27. Cromatograma para el colorante RA151 después de 5 minutos de la reacción Fenton

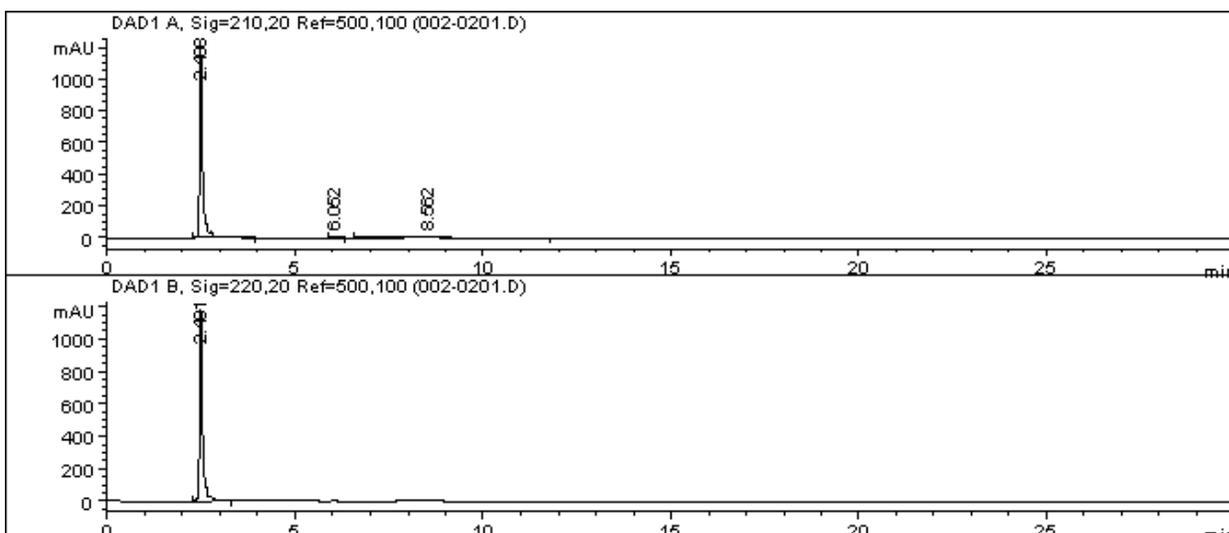


Figura 7-28. Cromatograma para el colorante RA151 después de 10 minutos de la reacción Fenton

# Anexos

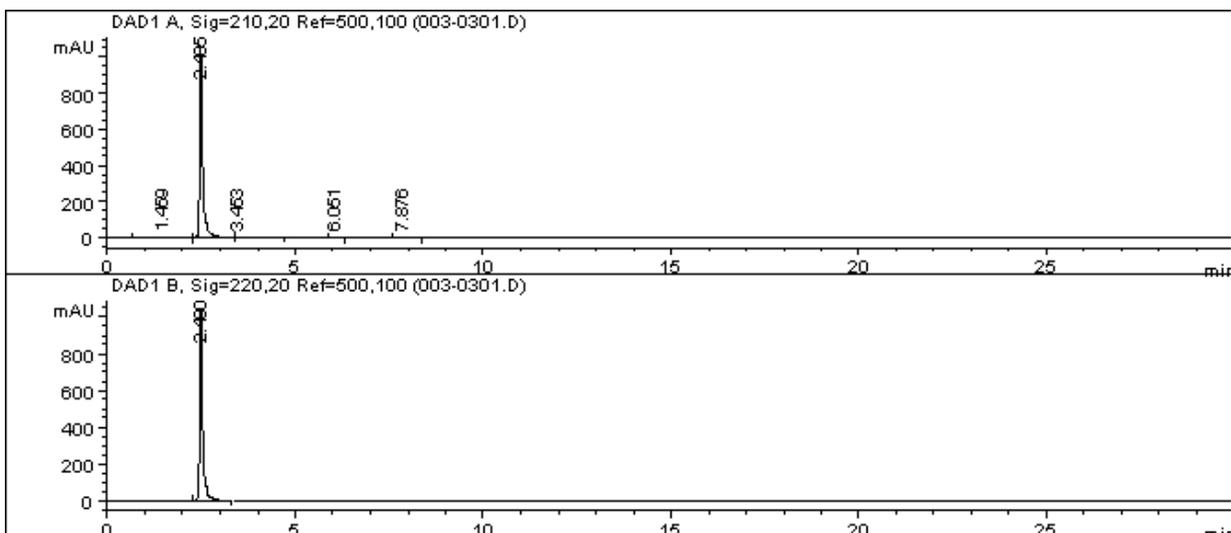


Figura 7-29. Cromatograma para el colorante RA151 después de 20 minutos de la reacción Fenton

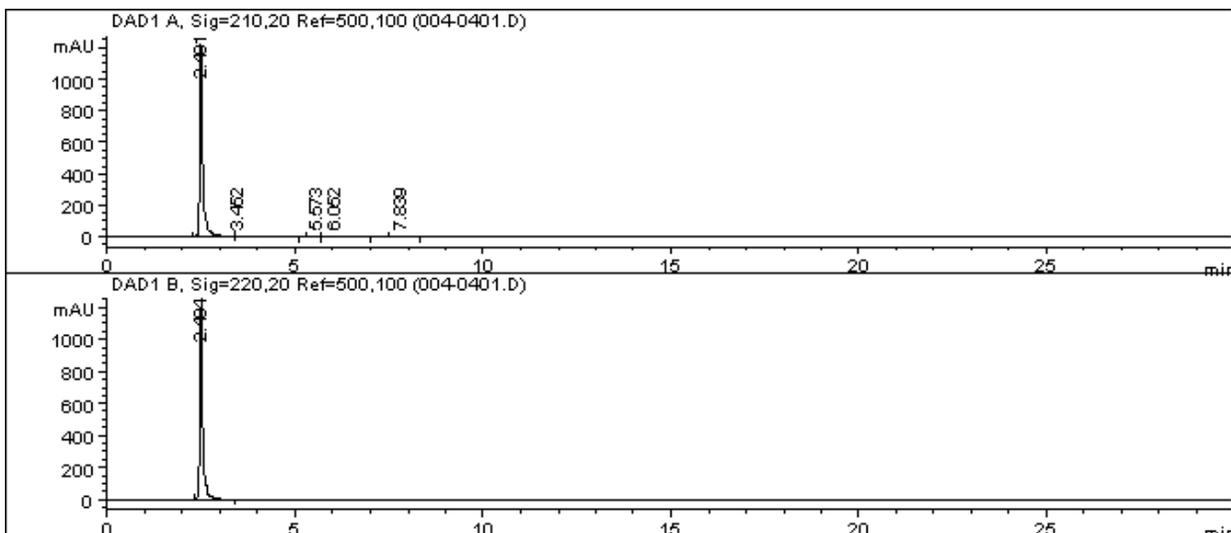


Figura 7-30. Cromatograma para el colorante RA151 después de 60 minutos de la reacción Fenton

# Anexos

## Curva de calibración de COTNP

Para la preparación de la curva de calibración de carbono se siguió la siguiente metodología:

1. Se pesaron 2.1254 g de biftalato de potasio y se llevó a un aforo de 1 L.
2. De esta solución (soln. A), se toma una alícuota de 5 mL y se lleva a un aforo de 100 mL. (soln B)
3. De la solución B se toman las alícuotas que se indican en la siguiente tabla.
4. Las soluciones de acidifican con dos gotas de HCl 4M

Tabla 7-4. Curva de calibración para la medición de COTNP

| Sistema | Conc (mg/L) | Alicuota (mL) | Vol aforo (mL) |
|---------|-------------|---------------|----------------|
| 1       | 0           | 0             | 50             |
| 2       | 5           | 5             | 50             |
| 3       | 10          | 10            | 50             |
| 4       | 15          | 15            | 50             |
| 5       | 20          | 20            | 50             |

1. Las muestras se llevan al equipo y se miden por triplicado.

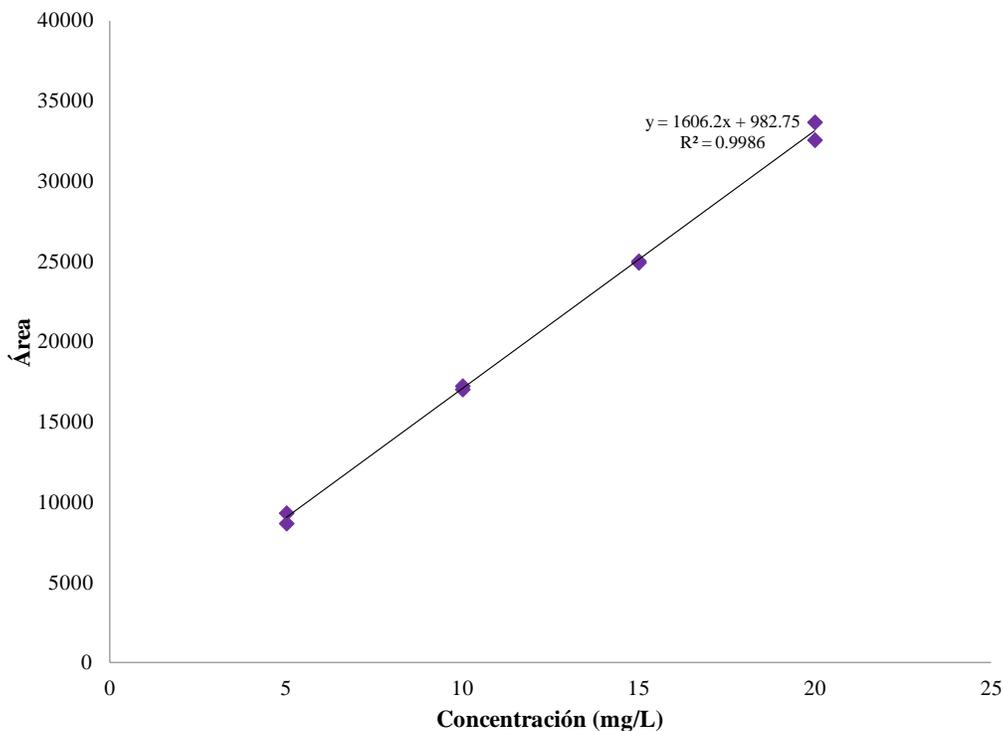


Figura 7-31. Curva de calibración de COTNP