



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LA LUZ SOLAR Y DEL
PERÓXIDO DE HIDRÓGENO EN LA DEGRADACIÓN
DE UN COLORANTE USANDO UN CATALIZADOR DE
COBRE Y COBALTO**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:
KARINA YSLAS GONZÁLEZ

ASESOR ACADÉMICO:
DR. EN C. JULIÁN CRUZ OLIVARES

TOLUCA, MÉXICO NOVIEMBRE 2018

“El hombre nunca sabe de lo que es capaz hasta que lo intenta”
Charles Dickens

"Si lo puedes soñar, lo puedes lograr"
Walt Disney

Agradecimientos

A Dios, por haberme permitido llegar hasta este momento tan importante de mi formación profesional; por guiarme en cada instante de mi vida, brindándome salud y sabiduría para lograr mis objetivos.

A mis papas Yolis y Fran; Gracias infinitas por ser mi pilar fundamental, por todo su amor, comprensión y apoyo incondicional, por todos sus sacrificios y esfuerzos constantes, por compartir conmigo tristezas, alegrías, éxitos y fracasos, pero sobre todo por creer en mí. Son mi motor y mi mayor inspiración ¡Los amo!

A mis hermanos, Paco y Luis: por llenarme de alegría día tras día, por su cariño, y por estar conmigo en todo momento.

A Betito por estar conmigo en las buenas y en las malas, por todo tu amor, motivación y apoyo. Gracias por llegar a mi vida en el momento indicado.

Al Dr. Julián por creer en mí, por todo su apoyo durante todo este proceso, quien, con su dirección, conocimiento, enseñanza y colaboración permitió el desarrollo de este trabajo.

A mis sinodales, Dra. Dora y Mtro. Eduardo por el tiempo dedicado a la revisión de la tesis por sus sugerencias y observaciones que ayudaron a mejorar este trabajo.

A Eder gracias amigo por todo tu apoyo y tus enseñanzas, por todas las asesorías, y por siempre estar ahí, gracias por creer en mí. ¡Si se pudo!

A mis amigos; Efra, Nancy, Xime, Jorge, Lu, Montse, Dani, Karlita, con quienes compartí momentos dentro y fuera de las aulas, por haber hecho de mi etapa universitaria un trayecto lleno de experiencias y vivencias únicas.

A todos aquellos que no están aquí, pero que de alguna u otra manera me ayudaron a que este gran esfuerzo se hiciera realidad.

ÍNDICE

Resumen	9
Introducción	10
Hipótesis	13
Objetivos	13
Objetivo General	13
Objetivo específico	13
Capítulo 1 Generalidades	14
Contaminación del agua	14
Colorantes	15
Clasificación de los colorantes	16
Colorantes naturales	17
Colorantes sintéticos	19
Efectos de los colorantes	23
En la salud humana	23
En el medio ambiente	23
Colorante Carmoisina	24
Usos	25
Propiedades fisicoquímicas	25
Efectos a la salud humana	26
Efectos al medio ambiente	26
Legislación	26
Medios de tratamiento para la degradación de colorantes	28
Procesos químicos	29
Oxidación química	29
Agentes oxidantes	30
Procesos físicos	32
Adsorción	32
Procesos biológicos	33
Aerobios	33
Anaerobios	34
Acoplados	35

Tratamientos para la degradación de la Carmoisina	36
Adsorción	36
Electrólisis	37
Fotocatálisis	37
Procesos recientes en la degradación de la Carmoisina	38
Foto-fenton	39
Análisis de muestras	41
Espectroscopia de Rayos X por Dispersión de Energía (EDS)	41
Microscopía electrónica de barrido (SEM)	42
Difracción de rayos X (XRD)	43
Capítulo 2: Metodología	44
Preparación de la solución de tinte	44
Procedimiento	44
Preparación del catalizador	45
Experimentos por lotes	45
Análisis de muestras	47
Microscopía electrónica de barrido (MEB-SEM)	48
Espectroscopia de Rayos X por Dispersión de Energía (ERXDE-EDS)	48
Difracción de rayos X (DRX-XRD)	48
Capítulo 3 Resultados y discusión	49
Caracterización del catalizador	49
Espectros XRD	50
Reacciones de decoloración	51
Catalizador y H₂O₂ (sin luz solar)	51
Catalizador solo, sin peróxido ni luz solar	54
Experimento de catalizador y luz solar (sin peróxido)	56
Reacción catalizada con luz solar y peróxido	58
Experimento usando luz solar y no catalizada	60
Reducción de DQO	66
Capítulo 4: Conclusiones	68
Referencias bibliográficas	69

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Colorantes naturales	17
Figura 2 : Colorantes sintéticos	19
Figura 3: Estructura química de los colorantes azoicos	23
Figura 4: Tonalidad del colorante carmoisina	24
Figura 5: Estructura química de la carmoisina	24
Figura 6: Usos principales de la carmoisina	25
Figura 7: Límite máximo de carmoisina en decoraciones y recubrimientos.....	27
Figura 8: Límite máximo de carmoisina en producto listo para consumo	27
Figura 9: Espectroscopia de raxos X por (EDS)	42
Figura 10: Microscopía electrónica de barrido (SEM)	43
Figura 11: Difracción de rayos X (XRD)	43
Figura 12: Imagenes SEM de la superficie a) a 500X y b) a 1000X del catalizador	49
Figura 13: Espectro ED'S del catalizador.....	50
Figura 14: Espectro de difracción de rayos X del catalizador.....	50
Figura 15: curva de calibración	51
Figura 16: cinética de decoloración con catalizador y peróxido sin luz solar	53
Figura 17: tasa cinética de decoloración con catalizador solamente (sin luz solar ni peróxido)	55
Figura 18: Cinética de la decoloración con catalizador y luz solar (sin peróxido).....	58
Figura 19: Decoloración de la tasa cinética del tinte (catalizador, peróxido y luz solar)	60
Figura 20: Decoloración de la tasa cinética solamente con luz solar (sin catalizador ni peróxido) ..	62
Figura 21: Tonalidad de degradación de Carmosina.....	63
Figura 22: Porcentaje máximo de degradación de la Carmosina, alcanzada a 100 min con los diferentes tratamientos.	64
Figura 23: a) Tonalidad resultante de degradación de Carmoisina vista frontal	65
Figura 24: b) Tonalidad resultante de degradación de Carmoisina vista superior	65
Figura 25: Reducción de DQO en función del tiempo de proceso.	66
Figura 26: Mecanismo de degradación de la Carmoisina.	67

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Colorantes naturales hidrosolubles.....	18
Tabla 2: Colorantes naturales liposolubles	18
Tabla 3: Colorantes naturales minerales.....	19
Tabla 4: Colorantes sintéticos azoicos	21
Tabla 5: Colorantes sintéticos no azoicos	22
Tabla 6: colorantes sintéticos más usados en México	22
Tabla 7: Tecnologías avanzadas de Oxidación	39
Tabla 8: Composición del catalizador.....	49
Tabla 9: Absorbancia y PH como una función del tiempo para el catalizador y el peróxido (sin luz solar).....	52
Tabla 10: Resultados experimentales y calculados con catalizador y peróxido (sin luz solar)	53
Tabla 11: Absorbancia y PH como función del tiempo de reacción con catalizador solamente (sin luz solar ni peróxido)	54
Tabla 12: Resultados experimentales y calculados de la reacción con catalizador solamente (sin luz solar ni peróxido)	55
Tabla 13: Resultados del experimento de luz solar catalizado sin agregado de peróxido.	56
Tabla 14: Resultados experimentales y calculados para el catalizador y el experimento de la luz solar.....	57
Tabla 15: Absorbancia y pH como función del tiempo con el catalizador, la luz solar y el peróxido.	59
Tabla 16: Resultados experimentales y calculados: Catalizador, peróxido y luz solar.	59
Tabla 17: Absorbancia y pH como función del tiempo de exposición a la luz solar.	61
Tabla 18: Resultados experimentales y calculados solo para la luz solar.	61

Resumen

Hoy en día el problema de la contaminación del agua en México es cada vez más alarmante por el continuo crecimiento y desarrollo industrial, ya que esto ha provocado la generación de agua residual contaminada, es por esa razón que los estudios sobre la biodegradación y degradación para estos efluentes, han generado mayor campo de investigación en los últimos años.

Muchas de las industrias de alimentos y bebidas en sus descargas de agua residual llevan consigo colorantes, los cuales se caracterizan por su alta carga orgánica y multicolor; es por ello que deben de ser tratadas antes de que sean descargadas. Dichos tratamientos de degradación de colorantes hacen que disminuya el impacto ambiental del efluente.

Existen diversos métodos y procesos que pueden decolorar las aguas residuales tales como la ozonización, la adsorción, procesos oxidativos, procesos fotoquímicos, la electrólisis y la fotocatalisis entre otros; sin embargo, los altos costos y la formación de subproductos más tóxicos limitan su uso.

La carmoisina, también conocida como azorrubina o Rojo No. 3 es un colorante sintético, derivado del petróleo, usado principalmente en la industria alimenticia para conseguir el color a frambuesa o una tonalidad situada entre el rojo y el marrón.

La degradación de la carmoisina ha sido poco estudiada; recientemente se investigó la eliminación de este contaminante utilizando procesos de oxidación avanzados. Los rendimientos de eliminación se alcanzaron como 92.7% para Fenton y 95.1% para los procesos de foto Fenton.

En este trabajo se estudió el efecto de la luz solar y el peróxido de hidrógeno en la reacción de degradación para decolorar una solución de carmoisina, utilizando un nuevo catalizador de CuO-CoO soportado en una matriz de aluminosilicato-zeolita.

Los resultados muestran que la cinética de degradación de Carmoisina tiene diferentes órdenes de reacción en función del agente que se utiliza para degradar la molécula. Para los casos donde no interviene la luz solar, el orden de reacción es de cero. Con presencia de luz solar el orden de reacción es diferente de cero. Además, el porcentaje de degradación depende del tipo de agente de degradación. Si se utiliza el catalizador sin peróxido de hidrógeno en ausencia de luz solar se alcanza una degradación de 8.4%, con peróxido de hidrógeno y catalizador sin luz solar alcanza una degradación de 21.3%, solo con la presencia de luz solar se alcanza una degradación del 69%, con luz solar y catalizador se obtiene una degradación de 91%, pero si se utiliza la luz solar, el peróxido de hidrógeno y el catalizador se alcanza una degradación del 95.6%.

Introducción

Los colorantes son sustancias que realzan las propiedades de alimentos y bebidas para que estos posean propiedades atractivas para llamar la atención de los consumidores, sin embargo hoy en día el uso de colorantes es un tema de sumo interés, ya que si bien por una parte ayudan a brindar una mejor apariencia a productos, por otra parte durante su procesos de producción, estos dejan consigo restos que son emitidos al medio ambiente sin un previo tratamiento causando así una problemática, hoy conocida como contaminación del agua.

Durante los últimos años los seres humanos nos hemos encargado del gran deterioro ambiental, en este caso en particular de la contaminación del agua; esta es causada principalmente por actividades humanas, entre ellas la industrialización juega un papel importante puesto que la industrias vierten a los cauces naturales desechos de agua sin un previo tratamiento. Estas descargas llevan consigo grandes cantidades de contaminantes entre los que destacan los colorantes.

El capítulo uno trata sobre la contaminación del agua, la clasificación de los colorantes (naturales y sintéticos), además de los efectos que causan estos tanto en la salud humana como en el medio ambiente. Además, contiene que es la Carmoisina, su composición química, sus propiedades fisicoquímicas, sus principales usos, los medios de tratamiento para la degradación de colorantes ya sean químicos, físicos o biológicos; además de los tratamientos para la degradación de Carmoisina y los procesos más recientes que se han utilizado para esté entre el que destaca el foto-fenton.

Cabe destacar que la reacción que se aplica para el tratamiento efectivo de aguas residuales, es la reacción de Fenton la cual fue descubierta en 1894, por H.J.H. Fenton, esta es un proceso de oxidación avanzada ya que se producen radicales altamente reactivos del hidroxilo ($\bullet\text{OH}$). Esta reacción se lleva a cabo en condiciones de presión y temperatura ambiente, utilizando peróxido de hidrógeno (H_2O_2) que esta catalizado con metales de transición, generalmente hierro.

Hay diferentes funcionamientos, entre ellos el Fenton convencional o 'dark' fenton y el Photo-fenton en cual se aplica una fase con radiación ultravioleta. La fotodegradación es la rotura de moléculas de compuestos indeseables por efecto de la luz y un fotocatalizador, que al fragmentarse se convierten en inocuos.

Actualmente ciertos adsorbentes han demostrado ser efectivos en ciertos colorantes, como *Saccharomyces cerevisiae*, un residuo de fermentación alcohólica, se ha utilizado en colorantes reactivos que alcanzan alrededor del 90% de decoloración. También destaca un biosorbente fúngico modificado, *Paecilomyces*, el cual mostró un alto rendimiento de biosorción de colorante textil, que se potenciaba en condiciones alcalinas. Sin embargo, uno de los principales inconvenientes de este proceso es la eliminación de los sorbentes agotados.

Respecto a los métodos electroquímicos para tratar un colorante alimentario reactivo. Se descubrió que la eliminación del color rojo 3 aumenta el tiempo de electrólisis y la densidad de corriente, pero disminuye al aumentar la concentración inicial de colorante. El cálculo de la cinética en la electrólisis indica que la degradación sigue una tasa de reacción de primer orden. Un hecho interesante es que los electrodos de hierro son más efectivos que los de aluminio. Sin embargo, el consumo de energía podría ser de hasta 80 kWh / kg de colorante eliminado.

La peroxidación fotocatalítica húmeda en el catalizador Fe-RH-MCM-41 (Si / Fe = 10) se ha utilizado para la degradación del rojo retentivo 3. Los autores indican que el pH inicial de la solución colorante y la temperatura afectan la eliminación del color. La mayor degradación se encontró a un pH inicial de 3 a 50 ° C y 48.375 mM para H₂O₂. En un estudio reciente, se usó Fe para modificar el TiO₂ y dar una decoloración mejorada del rojo reactivo 3 bajo irradiación con luz UV y visible. Los porcentajes de eliminación más altos fueron 49 y 82% para 15 y 30 minutos de irradiación con luz UV, respectivamente, y 51% para 60 minutos de irradiación con luz visible. En este sentido, la irradiación solar, que es una energía abundante y limpia, puede utilizarse para mejorar algunos procesos de tratamiento. Además, el uso de la luz solar como una fuente de energía económica y renovable es una forma adecuada de mejorar aún más las tecnologías de generación de desechos.

El peróxido de hidrógeno es un reactivo ampliamente utilizado para llevar a cabo procesos oxidativos de compuestos orgánicos en aguas residuales. La capacidad oxidativa del peróxido de hidrógeno se puede aumentar con la presencia de ozono, luz ultravioleta o metales de transición. En el proceso de Fenton, los iones de hierro son responsables de la excitación adicional para aumentar la velocidad de formación de radicales $\bullet\text{OH}$ y, a su vez, la tasa de degradación de los compuestos orgánicos en las aguas residuales. No solo los iones de hierro, sino también los de titanio, cobre y cobalto se han utilizado para el mismo propósito.

En el capítulo dos se muestra la metodología que se llevó a cabo para este ejercicio, desde la preparación de la solución tinte, la preparación del catalizador hasta su microcopia por barrido (SEM), espectroscopia de Rayos X por Dispersión de Energía (EDS) y las diferentes reacciones de decoloración a diferentes condiciones que se llevaron a cabo (catalizador y agua sin luz solar, catalizador solo, catalizador y luz solar (sin peróxido), reacción catalizada con luz solar y peróxido, y la reacción de decoloración solo con luz solar).

Los resultados obtenidos para esta serie de reacciones y la discusión de resultados están sumergidos en el capítulo 3 donde también podemos localizar la caracterización del catalizador, el espectro DRX (Difracción de rayos X) el espectro XRD y los resultados obtenidos de cada una de las reacciones puestas a prueba, además del análisis de DQO obtenido.

Las conclusiones conforman el capítulo cuarto, en donde se enfatizan de manera clara y precisa el resultado final obtenido y se verifica si se cumplió satisfactoriamente la hipótesis.

Hipótesis

Se obtendrá un mayor % de degradación de color de la Carmoisina, utilizando el catalizador de cobre y cobalto, el peróxido de hidrogeno y la luz del sol juntos, en comparación de la presencia de estos por separado.

Objetivos

Objetivo General

Evaluar el % de degradación de la Carmoisina en presencia de la luz del sol, el peróxido de hidrógeno y un catalizador de Cobre y Cobalto.

Objetivo específico

- Comparar el % degradación de la Carmoisina probando solo el catalizador, el catalizador con el peróxido de hidrógeno, el catalizador y la luz del sol, solo la luz del sol, además de probar el catalizador con el peróxido de hidrógeno y la luz del sol.
- Identificar los efectos del pH en cada reacción a probar.
- Determinar la concentración, el % de degradación y la desviación relativa absoluta en cada una de las reacciones a probar.

Capítulo 1 Generalidades

Contaminación del agua

Aproximadamente el 4.4% del agua extraída en México se utiliza en la industria. El 90% aproximadamente es abastecido por fuentes propias y el resto se abastece de tomas especiales para uso industrial, que proveen las redes municipales [1]. Del total del consumo industrial, el 50% se utiliza para enfriamiento, el 35% en procesos; el 5% en calderas y en servicios el 10%. Casi el 80% del consumo de agua de este sector lo realizan sólo seis ramas industriales, a saber: azucarera, química, petróleo, celulosa y papel, textil y bebidas [2].

El agua es un líquido vital para todos los seres vivos del planeta, es por ello; que la contaminación de este líquido es actualmente un tema de sumo interés a nivel mundial ya que cada día los ríos, lagos y océanos se ven más contaminados, y esta situación se ha ido empeorando con los años.

La contaminación del agua comenzó desde la revolución industrial (entre la segunda mitad del siglo XVIII y los primeros años del siglo XIX), puesto que los procesos de producción demandaban gran cantidad del agua para la transformación de materias primas y simultáneamente sus residuos eran vertidos a los cauces naturales.

Los principales factores que contaminan el agua son:

Químicos:

- Sustancias químicas inorgánicas (ácidos, sales, compuestos de metales tóxicos como el plomo y mercurio)
- Sustancias químicas orgánicas (petróleo, plásticos, disolventes, plaguicidas, detergentes, colorantes, entre otros).

Físicos:

- Sedimentos o materia suspendida.- Partículas insolubles de suelo que enturbian el agua.

Biológicos:

- Agentes patógenos. - Bacterias, virus, protozoarios, parásitos que entran al agua provenientes de desechos orgánicos.
- Desechos orgánicos. - Producidos por los seres humanos, ganado, etc. Incluyen heces y otros materiales que pueden ser descompuestos por bacterias aeróbicas, es decir en procesos con consumo de oxígeno.

Radiactivos:

- Sustancias radiactivas que pueden causar defectos congénitos y cáncer.

La contaminación del agua es causada por fuentes naturales o por actividades humanas. Sin duda alguna, está última es la que genera un mayor impacto a este problema; principalmente por el desarrollo y la industrialización, puesto que las industrias vierten a los cauces naturales desechos de aguas sin un previo tratamiento. Estas descargas de agua contienen contaminantes de diferente naturaleza, entre estos contaminantes se destacan los colorantes.

“El color es uno de los indicadores más obvios de la contaminación del agua, y la descarga de efluentes con alta concentración de colorantes sintéticos causa gran daño a los cuerpos receptores de agua” [3].

Colorantes

Los colorantes han sido utilizados por el hombre, desde los tiempos más remotos en el teñido de las fibras textiles y pieles, así como aditivos para alimentos [4, 5]. En la edad media, se usaban colorantes naturales como el ocre (tierra arcillosa), el rojo remolacha, extractos ricos en caroteno de zanahoria y la clorofila, el pigmento verde de las hojas de los vegetales [6]. Aún a mediados de este siglo, se usaban en su mayoría colorantes naturales, algunos de los más utilizados eran la orchilla,

alizarina, sepia, cúrcuma, indigo o añil, Campeche, goma guta, purpura, entre otros [5]. Sin embargo a principios del siglo XIX, con el avance científico de la química, comenzaron a utilizarse compuestos de plomo, cobre y mercurio de colores intensos, para colorear alimentos. Dado que pronto se demostró que eran tóxicos, en 1887 fue prohibido el uso de varios colorantes [6].

Hoy en día, la industria alimentaria utiliza diferentes colorantes para dar el mejor y más atractivo color a sus productos y hacerlos así los preferidos de los consumidores.

El color es una propiedad de la materia directamente relacionada con el espectro de la luz y que, por lo tanto; puede medirse físicamente en términos de energía radiante o intensidad, y por su longitud de onda. El ojo humano sólo puede percibirlo cuando su energía corresponde a una longitud de onda que oscila entre 380 y 780 nm; de ahí que una definición de color sea “la parte de la energía radiante que el humano percibe mediante las sensaciones visuales que se generan por la estimulación de la retina del ojo” [7].

Los colorantes por definición, son sustancias que, al añadirse a otras, dan, refuerzan o modifican su color [4]. Los colorantes son un tipo de aditivo alimentario (sustancia añadida intencionadamente a los alimentos y bebidas para mejorar alguno de sus atributos) utilizados para recuperar el color de los alimentos, durante su almacenamiento o tras los tratamientos tecnológicos a que se vean sometidos durante su procesado [8]. Un colorante es un compuesto orgánico que contiene grupos cromóforos y auxócromos unidos a un anillo de benceno [5].

Clasificación de los colorantes

La industria de pigmentos es una de las de mayor volumen de ventas a nivel mundial; se producen 700 toneladas/año de pigmentos naturales y sintéticos. El mercado mundial de pigmentos sintéticos representa un volumen de ventas de 400 millones de dólares/año, de los cuales el 50% se dirige a la industria textil y 25% a la industria alimentaria [7].

Colorantes naturales

Los colorantes naturales son pigmentos que se encuentran en la naturaleza (figura 1) y se extraen por diferentes métodos. Cabe destacar que estos colorantes poseen su propio color, sin embargo, este se pierde a lo largo de su procesamiento a nivel industrial.



FIGURA 1: COLORANTES NATURALES [9]

Características [10]:

- ✚ Se degradan más fácilmente en el producto y en el medio ambiente.
- ✚ Tienen un poder de tinción menor que los colorantes sintéticos, esto hace que necesite una mayor dosis de aplicación y que por tanto aumente su costo.
- ✚ Son más inestables a condiciones como el pH, la temperatura, la humedad, etc.
- ✚ No ofrecen una uniformidad de color tan clara como los sintéticos.

El mercado mundial de pigmentos naturales representa 940 millones de dólares al año en ventas y, debido a la preocupación del consumidor por el consumo de productos que no alteren o ayuden a su salud, crece alrededor de 4% al año [11].

Estos colorantes naturales a su vez se clasifican en:

- ✚ Hidrosolubles o solubles en agua (tabla 1),
- ✚ Liposolubles o solubles en la grasa (tabla 2)
- ✚ Minerales (tabla 3).

A continuación, se presentan los colorantes principales de esta clasificación.

Colorantes naturales hidrosolubles		
Nombre del colorante	Código de identificación	Color que se obtiene
Curcumina	E-100	Amarilla - Naranja
Riboflavina	E-101	Amarilla
Clorofila	E-140	Verde
Carmín Cochinilla	E-120	Rojo
Caramelo	E-150	Marrón
Betanina o rojo de remolacha	E-162	Rojo oscuro
Antocianos	E-163	De rojo a violeta azulado

TABLA 1: COLORANTES NATURALES HIDROSOLUBLES

[Elaboración propia]

Colorantes naturales liposolubles		
Nombre del colorante	Código de identificación	Color que se obtiene
Clorofilas	E140 y 141	Verde
Carotenoides	E160	Naranja amarillento
Xantofilas	E161	Naranja

TABLA 2: COLORANTES NATURALES LIPOSOLUBLES

[Elaboración propia]

Colorantes naturales minerales		
Nombre del colorante	Código de identificación	Color que se obtiene
Carbón vegetal	E153	Negro
Carbonato cálcico	E170	Blanco grisáceo
Dióxido de titanio	E171	Blanco
Óxidos e hidróxidos de hierro	E172	Color de los óxidos de hierro: amarillo, rojo, negro que se pueden mezclar entre ellos o con dióxido de titanio para obtener tonos marrones
Aluminio	E173	Gris plateado
Plata	E174	Plateado

TABLA 3: COLORANTES NATURALES MINERALES

[Elaboración propia]

Colorantes sintéticos

Los colorantes artificiales o sintéticos (figura 2) son productos obtenidos por la síntesis química [2].



FIGURA 2 : COLORANTES SINTÉTICOS [12]

Entre algunos de los personajes que comenzaron a desarrollar colorantes sintéticos, se encuentra Woulfe, quien, en 1771, trata el índigo neutro con ácido nítrico, teniendo como resultado el ácido pícrico, mismo que tiñe las fibras animales como la lana y la seda, pero no las fibras vegetales como el algodón. Por su parte Rouge, en 1834, a partir del alquitrán de huella, preparó la aurina [5]. No es sino hasta 1856, en el que el desarrollo de la industria de colorantes inicia cuando Pekín obtiene casualmente la mauveína. En los años posteriores, se logró aislar la fuchina y se descubre el azul de anilina, que Hoffman, demuestra que es un derivado de la rosanilina [5]. Actualmente se conocen más de 3000 colorantes sintéticos, sin embargo, menos del 10% de la cantidad total es utilizado en el ámbito alimenticio.

Cabe destacar que los colorantes sintéticos requieren de una certificación ya que incluyen sustancias químicas sintetizadas con alto grado de pureza [7].

Características [4, 10]:

- ✚ Tienen mayor pureza que los naturales, por lo que tienen mayor rendimiento.
- ✚ Son más estables a los cambios de condiciones del medio.
- ✚ Se ocupan dosis más pequeñas que los colorantes naturales por lo que son más baratos.
- ✚ Cubren toda la gama de colores.
- ✚ Ofrecen un color más homogéneo al producto.
- ✚ Se pueden obtener en grandes cantidades.

Estos colorantes sintéticos a su vez se clasifican en:

- ✚ Colorantes azoicos (tabla 4)
- ✚ No azoicos (tabla 5)

Los primeros deben su color al grupo azo $-N=N-$ conjugado con anillos aromáticos por ambos extremos. A continuación, se presentan los colorantes principales de esta clasificación.

Colorantes sintéticos azoicos		
Nombre del colorante	Código de identificación	Tonalidad
Tartrazina	E102	Amarillo limón
Amarillo anaranjado S o amarillo sol FCF	E110	Amarillo anaranjado
Azorrubina, carmoisina	E122	Rojo
Amaranto	E123	Rojo
Rojo cochinilla A o rojo Ponceau 4R	E124	Rojo *
Rojo 2G	E128	Rojo
Negro brillante BN	E151	Negro
Marrón FK	E154	Marrón
Marrón HT	E155	Marrón rojizo
Litol Rubina BK	E180	Rojo

TABLA 4: COLORANTES SINTÉTICOS AZOICOS

*Sin relación alguna con la auténtica “cochinilla” (E120) [Elaboración propia]

Todos los colorantes azo son solubles en agua, son ácidos y sus propiedades físicas son muy similares. Este grupo de colorantes son susceptibles a los agentes oxidantes; ya que son reducidos por agentes reductores fuertes, por ejemplo el peróxido de hidrógeno, monóxido de carbono, compuestos derivados del cloro: cloruro de estaño, halógenos: flúor, cloro, bromo, yodo.

Las ventas mundiales de los colorantes Azoicos son del 31.5% ya que producen casi todos los colores, se caracterizan por tener un grupo cromóforo $-N=N-$. Los de más venta son los amarillos 5 y 6, los rojos 2, 4 y 40, y el naranja B [6]. Cabe mencionar que las Antraquinonas representan un 21.6% de ventas mundiales: su

estructura es uno o más grupos carboxilo en un sistema de anillos conjugados, tienen al menos tres anillos condensados [7].

Colorantes sintéticos no azoicos		
Nombre del colorante	Código de identificación	Tonalidad
Amarillo de quinoleína	E104	Amarillo
Eritrosina	E127	Rojo
Azul patentado V	E131	Azul
Indigotina o carmín de índigo	E132	Carmín
Azul brillante FCF	E133	Azul
Verde ácido brillante BS	E142	De verde oscuro a azul oscuro.

TABLA 5: COLORANTES SINTÉTICOS NO AZOICOS

[Elaboración propia]

En México los principales colorantes sintéticos usados en la industria alimentaria se muestran en la tabla 6.

Colorante	Otro nombre	Color Index	F.D.A	C.E.E
Tartracina	Amarillo 5	19140	FDC& Yellow 5	E-102
Amarillo Sunset	Amarillo 6 - Amarillo ocaso	15985	FDC& Yellow 6	E-110
Rojo Punzo 4R	Rojo 6 - Rojo cochinita	16255	---	E-124
Rojo 40	Rojo allura	16035	FDC& Red 40	---
Carmoisina	Azorrubina	14720	---	E-122
Eritrosina	Rojo 14	45430	FDC& Red 3	E-127
Azul brillante FCF	Azul 1	42090	FDC& Blue 1	E-133
Azul Indigotina	Azul 2 - Índigo Carmín	73015	FDC& Blue 2	E-132

TABLA 6: COLORANTES SINTÉTICOS MÁS USADOS EN MÉXICO [13]

Efectos de los colorantes

En la salud humana

La toxicidad de un colorante generalmente está relacionado con su absorción; ya que el grado de seguridad requerido, depende de los campos de aplicación y frecuencia del uso. Los colorantes sintéticos pueden resultar agresivos o peligrosos para la salud, particularmente los que forman parte del grupo de los azoicos. Estos colorantes forman parte de una familia de sustancias orgánicas caracterizadas por la presencia de un grupo peculiar que contiene nitrógeno unido a anillos aromáticos. Como se puede observar en la figura 3. El consumo de estos colorantes puede tener efectos cancerígenos además de provocar dermatitis, asma, alergias, alteraciones digestivas, entre otras [14].

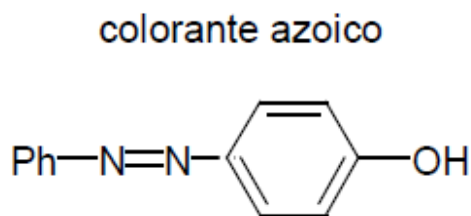


FIGURA 3: ESTRUCTURA QUÍMICA DE LOS COLORANTES AZOICOS [15]

En el medio ambiente

Cabe destacar que por la naturaleza de los colorantes sintéticos estos son los más contaminantes para el agua ya que son diseñados para ser más resistentes, su degradación es más lenta y complicada a comparación de los colorantes naturales, por lo que son difíciles de eliminar en las plantas de tratamiento. Sin embargo, hoy en día este es un campo de investigación, ya que debido al gran impacto que causan estos colorantes al ambiente se están realizando investigaciones que ayuden a minorar el daño al ambiente probando nuevas formas de degradación de dichas sustancias químicas.

Colorante Carmoisina

También conocida como “Azorrubina” o “rojo no. 5” (E-122); el cual es un colorante sintético azoico, de tonalidades rojo fuerte (figura 4). Químicamente consiste de la sal disódica del ácido 4-hidroxi-3-[(4-sulfo-1-naftalenil) azo]-1-nafatalensulfónico; su estructura química se muestra en la figura 5.



FIGURA 4: TONALIDAD DEL COLORANTE CARMOISINA [16]

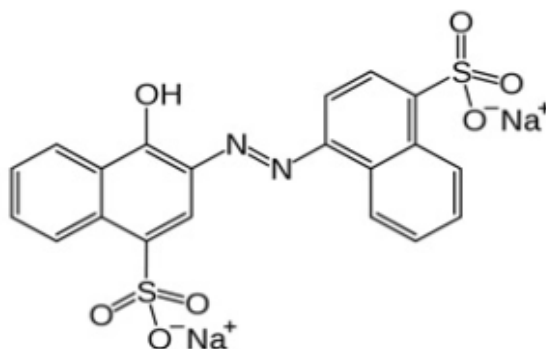


FIGURA 5: ESTRUCTURA QUÍMICA DE LA CARMOISINA [17]

También se puede encontrar comercialmente o en el etiquetado como rojo alimentos 3, rojo ácido 14, rojo D&C 5, Carminosina (CI 14720), rojo #5, FDC Carminosina (CI 14720), rojo Carminosina (INS122), rosa rosado (color (122)), rojo 5 (CI14720), FD&C rojo No. 5, rojo Azorubina (E122) [18].

Usos

Este colorante es usado principalmente en la industria alimenticia para conseguir el color a frambuesa o una tonalidad situada entre el rojo y el marrón en caramelos, helados, postres, salsas rojas y emulsionadas, en yogures, gomas de mascar, gomitas, galletas, pastas, pasteles y productos de pescado (figura 6). Otro de los ámbitos donde puede aparecer es en la nutrición deportiva y en bebidas cuya tonalidad sea la roja. Asimismo, también es utilizado por la industria farmacéutica en colutorios y enjuagues bucales.



FIGURA 6: USOS PRINCIPALES DE LA CARMOISINA [18]

Propiedades fisicoquímicas

La *Carmoisina* es soluble en agua, glicerina y ligeramente soluble en propilenglicol, además de ser prácticamente insoluble en etanol. Posee una buena estabilidad ante los ácidos y se desempeña mejor en ambientes neutros. Soporta temperaturas de horneado y es estable a la luz. La *Carmoisina* es particularmente resistente a los tratamientos térmicos [18].

Químicamente son fácilmente reducidos por agentes reductores fuertes y por tanto son susceptibles a los agentes oxidantes [19].

Efectos a la salud humana

Se han realizado experimentos con roedores, y estos arrojaron anemias, linfomas y tumores. Además, es un liberador de histamina, y puede intensificar los síntomas del asma. También está implicado en casos de hiperactividad en niños cuando ha sido utilizado en combinación con los benzoatos.

Uno de los estudios que más se ha comentado en los últimos años es el conducido por la Universidad de Southampton del Reino Unido y publicado en *The Lancet en el 2007*. Este estudio buscaba investigar cómo ciertos aditivos, tanto colorantes como conservadores que se emplean en bebidas, pueden causar hiperactividad en niños de 3 años y 9 años. Debido a los resultados arrojados por este estudio y otros, se ha restringido el uso de estos ingredientes sintéticos en los alimentos en los países de Unión Europea (UE). Para la UE es requisito en el etiquetado, incluir la una leyenda precautoria después del número E que indique que “puede tener efectos negativos en la actividad y atención de los niños” [18].

Efectos al medio ambiente

Como ya se había mencionado anteriormente, la Carmoisina, es un colorante sintético y su degradación es más lenta y complicada, por ende, sus efectos al medio ambiente son directamente nocivos para el agua, es por ello que todas las industrias alimenticias en México que utilicen este tipo de colorante en sus procesos deben tratar sus descargas de agua ya que contienen partículas contaminantes para esta.

Legislación

La Ingesta Diaria Aceptable (IDA) de la Azorrubina según las recomendaciones de la FAO/OMS es de 0 a 4mg/kg de peso corporal [18].

Su uso no está autorizado en los Países Nórdicos, Estados Unidos y Japón. Sin embargo, en la Legislación Mexicana si está autorizada según la COFEPRIS en el

“Acuerdo por el que se determinan los aditivos y coadyuvantes en alimentos, bebidas y suplementos alimenticios, su uso y disposiciones sanitarias” [18].

También se encuentra en la Norma Oficial Mexicana NOM-218-SSA1-2011 “Productos y servicios. Bebidas saborizadas no alcohólicas, sus congelados, productos concentrados para prepararlas y bebidas adicionadas con cafeína. Especificaciones y disposiciones sanitarias. Métodos de prueba”. Página 13 “Apéndice normativo A. Listado de aditivo permitidos”. Azorrubina, límite máximo en el producto listo para el consumo 100 mg/L.

Además, en el Reglamento de la Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios. Adiciones al anexo III colorantes con ida establecida: ubicado en el Diario Oficial de la Federación el 28 de noviembre de 2012:

5 de octubre de 2015

3. AZORRUBINA Y SUS LACAS. ROJO ALIMENTOS 3 Y SUS LACAS CARMOISINA		
No. CI: 14720	SIN:	122
Sinónimos: Sal disódica del ácido 4-hidroxi-3-[(4-sulfo-1-naftalenil) azo]-1-nafatalensulfónico. Rojo ácido 14. Rojo D&C 5. Carmoisina.		
Categoría de alimento	Límite máximo	Observaciones
Envolturas y tripas comestibles para embutidos	500 mg/kg	Solo decoraciones y recubrimientos

FIGURA 7: LÍMITE MÁXIMO DE CARMOISINA EN DECORACIONES Y RECUBRIMIENTOS [20]

14 de julio de 2016

3. AZORRUBINA Y SUS LACAS.		
ROJO ALIMENTOS 3 Y SUS LACAS CARMOISINA		
No. CI: 14720	SIN:	122
Sinónimos: Sal disódica del ácido 4-hidroxi-3-[(4-sulfo-1-naftalenil) azo]-1-nafatalensulfónico. Rojo ácido 14. Rojo D&C 5. Carmoisina.		
Categoría de alimento	Límite máximo	Observaciones
.	.	.
.	.	.
Polvos para preparar gelatinas	150 mg/kg	Límite máximo en el producto listo para el consumo
.	.	.
.	.	.

FIGURA 8: LÍMITE MÁXIMO DE CARMOISINA EN PRODUCTO LISTO PARA CONSUMO [20]

Medios de tratamiento para la degradación de colorantes

Cerca del 15% del total de la producción de colorantes es perdida en los efluentes industriales de síntesis y procesamiento. Los colorantes de tipo azo son los más utilizados (70% aproximadamente) [2]. Es por esta razón que es muy importante que se traten dichas descargas de agua emitidas por las industrias.

Como se había mencionado anteriormente el color es el principal indicador de que el agua está contaminada; sin embargo, la normatividad mexicana no regula las descargas de agua con colorante, pero es muy importante la degradación de dichos colorantes para eliminar o disminuir los efectos hacia el medio ambiente.

Los colorantes poseen moléculas orgánicas grandes y estables, por lo que su degradación es más complicada. Los métodos de tratamiento más recientes para la eliminación de estos en aguas y aguas residuales se encuentran en la figura 9.

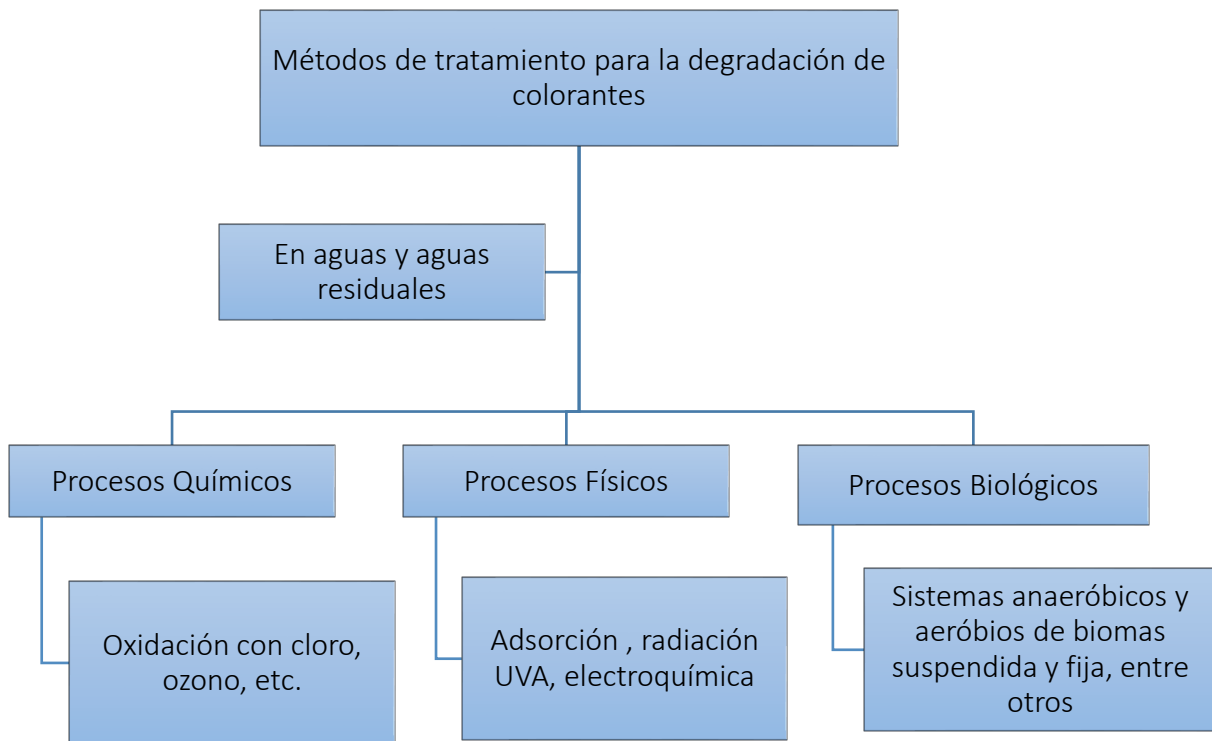


FIGURA 9: MÉTODOS DE TRATAMIENTO PARA LA DEGRADACIÓN DE COLORANTES [ELABORACIÓN PROPIA]

Cabe destacar que los procesos químicos y físicos son más costosos que los procesos biológicos sin embargo estos últimos son más amigables con el medio ambiente.

Sin embargo, los procesos químicos y físicos hoy en día son extensamente estudiados debido a que tienen un mayor porcentaje de remoción de color y contenido orgánico (99% y >60% respectivamente), además de que estos procesos han sido aplicados con éxito a escala piloto y semi- industrial en el tratamiento de sustancias tóxicas.

Procesos químicos

Los procesos químicos son operaciones que derivan en la modificación de una sustancia, ya sea a partir de un cambio de estado, de composición o de otras condiciones. Estos procesos implican el desarrollo de reacciones químicas [21].

Oxidación química

La oxidación química es usada para cambiar la composición química de un compuesto o grupo de compuestos, este método utiliza principalmente agentes oxidantes tales como el ozono (O_3), el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), permanganato (MnO_4), Cloro (Cl), entre otros [22].

Ventajas [22]:

- ✚ Tiempos de reacción bajos en min.
- ✚ Posibilidad de combinación con procesos de oxidación avanzada.
- ✚ Aprovechamiento de las sales presentes en el influente. Puede ser utilizado como alternativa de pretratamiento económica

Desventajas [22]:

- ✚ Generación de efluentes más tóxicos.
- ✚ Costos elevados de materias primas.

Agentes oxidantes

Un agente oxidante es una sustancia química que tiene la capacidad de sustraer electrones de otra sustancia (agente reductor) que los dona o pierde. También se conoce como agente oxidante a aquel elemento o compuesto que traspa átomos electronegativos a otra sustancia (como agentes oxidantes a aquellos reactivos que extraen a un oxígeno o contribuyen con un oxígeno). Las características que deben tener los mejores agentes oxidantes: alta electronegatividad, bajo radio atómico y alta energía de ionización [23].

Ozono (O₃)

El ozono es el agente oxidante natural más rápido y efectivo que existe. Es un desinfectante universal puesto que puede oxidar la materia orgánica y compuestos inorgánicos. En la mayor parte de las reacciones, el Oxígeno es un oxidante lento, mientras el Ozono actúa con rapidez.

El ozono actúa rompiendo las paredes de las células patógenas y es un método mucho más efectivo que el cloro, pues con solo 0,4 ppm durante cuatro minutos es capaz de eliminar bacterias, virus, mohos y hongos [24].

Peróxido de hidrógeno (H₂O₂)

El peróxido de hidrógeno, o agua oxigenada como comúnmente es conocida, es un reactivo empleado para llevar a cabo procesos oxidativos de compuestos orgánicos en aguas residuales. Este es inestable y se descompone rápidamente a oxígeno y agua con liberación de calor.

El peróxido de hidrógeno se usa principalmente como un agente oxidante para muchos compuestos orgánicos e inorgánicos. Sin embargo, cuando el peróxido de hidrógeno se usa con oxidantes más fuertes, puede actuar como un agente reductor. El subproducto principal de peróxido de hidrógeno es el agua. Ya que el

peróxido de hidrógeno no genera residuos peligrosos, se prefiere como oxidante en muchas industrias. [25].

La capacidad oxidativa del peróxido de hidrógeno se puede aumentar con la presencia de ozono, luz ultravioleta o metales de transición.

La contaminación de las soluciones de peróxido de hidrógeno es la segunda causa principal de la descomposición acelerada, ya que muchos materiales comunes funcionan como catalizadores para la reacción de descomposición. Algunos contaminantes pueden crear una descomposición rápida del peróxido de hidrógeno si están presentes aún en concentraciones tan bajas como de 0,1 partes por millón. La descomposición homogénea se incita por contaminantes disueltos tales como álcalis, ácidos fuertes y sales de metales de transición (níquel, cromo, cobre, hierro, etc.) [25].

Información ecológica: Persistencia y degradabilidad

El peróxido de hidrógeno liberado a la atmósfera reaccionará rápidamente con otros compuestos que se encuentran en el aire. En el agua se degrada rápidamente, y en el suelo lo hace al reaccionar con otros compuestos [26].

Permanganato (MnO_4)

Es una sustancia química que proviene de la unión de un ion de potasio (K^+) y el permanganato (MnO_4^-) dando lugar al $KMnO_4$. Es un fuerte agente oxidante. Tanto sólido como en solución acuosa presenta un color violeta intenso.

Cloro (Cl)

Es un elemento químico abundante en la naturaleza, el cual pertenece al grupo de los halógenos; está formado por moléculas diatómicas. Posee el segundo en reactividad sólo después del flúor. Interviene en reacciones de sustitución, donde desplaza a los halógenos menores de sus sales; esto por ser un agente oxidante.

Procesos físicos

Procesos en los que no cambia la composición química de ninguna sustancia; son también aquellos que son reversibles, ya que no ocurren cambios de energía y se detectan por observación o por medición [27]. En estos procesos solo hay cambio físico ya que los productos resultantes son los mismos, que antes de intervenir en el proceso.

Adsorción

Se le llama adsorción al proceso mediante el cual ciertos sólidos porosos ligan una gran cantidad de moléculas provenientes de un fluido a sus superficies [28]. Como proceso de separación, la adsorción, a partir de la fase líquida, se usa para remover impurezas de baja concentración, componentes orgánicos de aguas potables y residuales, impurezas coloreadas de soluciones de azúcar y aceites vegetales, así como agua de líquidos orgánicos [29].

En la adsorción, la naturaleza de la superficie adsorbente es el factor que determinante para que se lleve con eficiencia. Los adsorbentes son materiales naturales o sintéticos con estructura amorfa o microcristalina [30]. La acumulación por unidad de área superficial es pequeña; por ello, los adsorbentes que se utilizan son sólidos altamente porosos con áreas internas muy grandes por unidad de volumen [31].

La adsorción se ha encontrado ser superior a otras técnicas en términos de costo inicial, su simple diseño, fácil operación, inestabilidad a sustancias tóxicas, alta eficiencia, así como de su disponibilidad de una gran variedad de solventes [32].

La eficiencia de este proceso depende de variables como el tamaño de partícula, la temperatura, el pH, la interacción entre el colorante y el soporte, el tiempo de contacto, la superficie específica entre otras.

Ventajas [33]:

- ✚ Generan efluentes de alta calidad
- ✚ Aplicable a diferentes colorantes (ácidos, básicos, reactivos).
- ✚ Posibilidad de reutilización del agua dentro del proceso.
- ✚ Capacidad de tratamiento del orden de cientos de m³/d.

Desventajas [33]:

- ✚ Son procesos lentos; no selectivos, de manera que hay una competición entre las moléculas del colorante y otros compuestos presentes en el efluente.
- ✚ La desorción es un proceso muy difícil y costoso. Los adsorbentes suelen ser caros y en ocasiones requieren un proceso de activación previo .
- ✚ Trasferencia del colorante de una fase fluida a una fase estacionaria.

Procesos biológicos

Se le conoce como proceso biológico a todas aquellas etapas que se dan en forma natural en los seres vivos y que influyen de alguna manera en el entorno y en ellos mismos. Estos procesos biológicos están conformados por una serie determinada de reacciones químicas que dan lugar a diversos tipos de transformaciones [34].

Aerobios

Pocos estudios han reportado que los colorantes azo pueden ser utilizados por las bacterias aerobias como fuente de carbono y energía. Por lo general, los tratamientos aerobios basados en consorcios de bacterias en sistemas convencionales no son capaces de degradar colorantes procedentes de efluentes textiles. Sin embargo se ha conseguido aislar cepas de bacterias que son capaces de degradar algunos colorantes [35].

Ventajas [35]:

- ✚ Económicos y con una infraestructura disponible en algunos casos.
- ✚ Capacidad de tratamiento del orden de m^3/d .
- ✚ Impacto ambiental bajo.

Desventajas [35]:

- ✚ El mecanismo primario de remoción es la adsorción sobre la pared celular.
- ✚ La reducción de la DQO no está correlacionada con la decoloración del efluente
- ✚ Altos tiempos de retención hidráulica
- ✚ Inhibición por compuestos recalcitrantes.

Anaerobios

Este proceso ha sido empleando en gran medida para el tratamiento de colorantes ya que ha demostrado una gran eficiencia de decoloración. La decoloración de compuestos azo mediante este proceso no es considerada específica debido a que diversas cepas pueden romper el enlace azo de manera eficiente. Desde sus investigaciones en 1970 se han reportado trabajos con altas eficiencias de decoloración. Es importante destacar que el tipo de reactor, el tiempo de retención hidráulica, el origen y la estrategia de aclimatación del inóculo, la presencia de mediadores redox, así como el tipo y la concentración de co-sustrato juegan un papel importante en la eficiencia de decoloración [36].

Ventajas [36] :

- ✚ Posibilidad de aplicación de mediadores redox para mejorar el porcentaje como la velocidad de decoloración.
- ✚ Factibilidad de bio-aumentación de los cultivos.

Desventajas [36] :

- ✚ Generación de subproductos tóxicos.
- ✚ Bajas remociones de materia orgánica expresada como DQO.
- ✚ Requerimiento de cepas específicas. Probable efecto recalcitrante de los auxiliares del proceso de tinción.
- ✚ Largos periodos de aclimatación.
- ✚ Los colorantes y otros compuestos refractarios no se mineralizan.
- ✚ Los micronutrientes presentes en las aguas residuales como N y P no se remueven mediante este sistema.
- ✚ Los sulfatos dan lugar a sulfuros.

Acoplados

Cuando se conocen las bondades, capacidades y limitaciones de diferentes tipos de tratamientos, físicos, químicos y biológicos, es conveniente utilizar las ventajas encontradas en cada uno de ellos y combinarlas en tratamientos que se denominan acoplados. Los tratamientos acoplados, ya sea combinando procesos fisicoquímicos y biológicos o sólo biológicos (anaerobio-aerobios) son una buena alternativa para el tratamiento de estos efluentes [37].

Ventajas [37]:

- ✚ Mineralización completa que a menudo se logra gracias a la acción sinérgica de diferentes organismos.
- ✚ Reducción del enlace azo se puede lograr en las condiciones de reducción en biorreactores anaeróbicos y las resultantes aminas aromáticas incoloras puede ser mineralizada en condiciones aeróbicas

Desventajas [37]:

- ✚ Tiempos elevados de residencias en fase anaerobia
- ✚ Requerimientos de cepas específicas para degradar colorantes específicos

- ✚ Uso de co-sustratos. Persistencia de las aminas aromáticas.

Tratamientos para la degradación de la Carmoisina

La degradación de la Carmoisina ha sido poco estudiada, sin embargo, se han encontrado medios de tratamiento para la decoloración de la Carmoisina que se muestran en la figura 10.

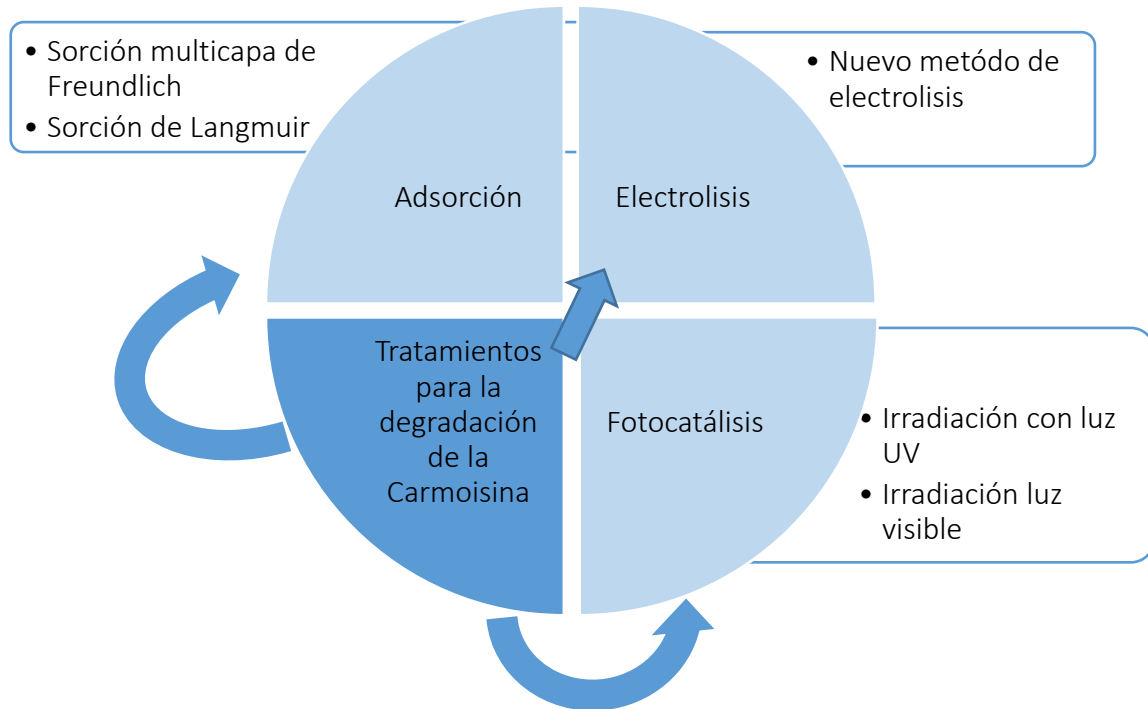


FIGURA 10: MÉTODOS DE TRATAMIENTO PARA LA DEGRADACIÓN DE CARMOISINA [ELABORACIÓN PROPIA]

Adsorción

Se han encontrado estudios de biosorbentes de bajo costo. Como la biomasa de *Saccharomyces Cerevisiae* (levadura de fermentación alcohólica), el cual posee un alto potencial para la biosorción de colorantes.

Recientemente se estudió este adsorbente en el tratamiento de aguas residuales con tintes sintéticos, dentro de estos colorantes se encontraba la Carmoisina; donde el rendimiento de biosorción fue de un 96% a través de biomasa no tratada y de un

97% a través de biomasa pretratada con peróxido de hidrógeno. En esta investigación se comprobó que los modelos de Langmuir Freundlich se ajustaban a dichos datos experimentales. Utilizando el modelo de sorción multicapa de Freundlich [38].

Otro estudio presenta a *Paecilomyces* (biosorbente fúngico modificado) donde el rendimiento de biosorción de la Carmoisina fue de un 100% con el biosorbente en bruto. Además, en este estudio presentan la comparación con biosorbente protonado y descarboxilado, donde los resultados de biosorción se potencializan en condiciones alcalinas. En esta investigación se ajustaba al modelo de sorción de Langmuir [39].

Electrólisis

Dentro de los tratamientos electroquímicos; la electrólisis usada para el tratamiento de efluente que contenía Carmosina ayudó con la reducción sustancial en el valor de la demanda química de oxígeno DQO. En este estudio ocuparon electrodos de hierro, comprobando que estos son más eficientes que los de aluminio. Los cálculos cinéticos en la electrólisis indican que la degradación sigue una velocidad de reacción de primer orden. Además, encontraron que para aumentar la eliminación del colorante de Carmosina se debe aumentar el tiempo de electrólisis y la densidad de corriente, pero disminuye al aumentar la concentración de colorante inicial [40].

Fotocatálisis

El catalizador Fe-RH- MCM-41 (Si / Fe = 10) fue usado en la peroxidación fotocatalítica húmeda para la degradación de la Carmoisina; en este estudio indica los efectos del pH inicial de las soluciones, las concentraciones iniciales de H_2O_2 y la temperatura de reacción, son variables directas que afectan la eliminación de

este colorante. Donde la mayor degradación se encontró a un pH inicial de 3 a 50 ° C y 48.375 mM para H_2O_2 [41].

En otro estudio también usan la fotocatalisis, donde el Fe^{3+} pueda modificar el TiO_2 y dar una decoloración mejorada de la Carmoisina bajo irradiación con luz UV y visible. Los porcentajes de eliminación más altos fueron 49 y 82% para 15 y 30 minutos de irradiación con luz UV, respectivamente, y 51% para 60 minutos de irradiación con luz visible [42].

Procesos recientes en la degradación de la Carmoisina

Las descargas de Carmoisina generan un color muy intenso y toxicidad en los ambientes acuáticos, ya que este colorante se caracteriza por tener un grupo funcional **azo**, siendo este el contaminante más problemático dentro de los efluentes, es por ello que la degradación de color de estos no es tan sencilla.

Actualmente, se investigó sobre la el eliminación de la Carmoisina utilizando procesos de oxidación avanzados. Ya que estos procesos ayudan particularmente en los casos donde los contaminantes son difíciles de remover.

Los procesos de oxidación avanzada (PAO), están basados en la generación radicales hidroxilos altamente reactivos como oxidante primario, han sido desarrollados para que reaccionen con el contaminante y lo transforman en compuestos inocuos al ambiente [43].

Estos se fundamentan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes, ya que involucran la generación y uso de especies transitorias con elevado poder reductor, fundamentalmente el radical hidroxilo ($HO\bullet$). Este radical se genera por medios fotoquímicos o por otras formas de energía y posee una alta eficacia en la oxidación de materia orgánica. Además de estos tratamientos, el proceso de oxidación de Fenton es un método muy prometedor de tratamiento debido a su alto poder de

oxidación, cinéticas de oxidación rápidas, relativamente de bajo costo y fácil operación [44].

En tabla 7 se muestra un listado de las principales Tecnologías Avanzadas de Oxidación.

Tecnologías Avanzadas de Oxidación	
Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Ozonización con peróxido de hidrógeno (O_3/H_2O_2)	UV/peróxido de hidrógeno
Procesos Fenton (Fe^{2+} / H_2O_2)	UV/ O_3
Oxidación electroquímica	Foto-Fenton
Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones	Ferrioxalato y otros complejos de Fe(III)
Plasma no térmico	UV/periodato
Descarga electrohidráulica - Ultrasonido	Fotocatálisis heterogénea
Oxidación en agua sub/y supercrítica	

TABLA 7: TECNOLOGÍAS AVANZADAS DE OXIDACIÓN [45].

Foto-fenton

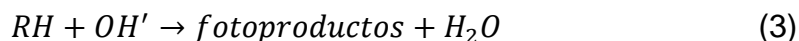
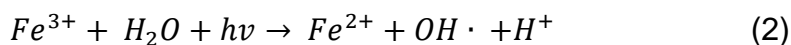
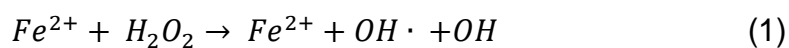
El reactivo fenton es una combinación de H_2O_2 y sales de Fe (II). El ion ferroso se oxida a férrico mientras el H_2O_2 produce iones hidróxido y radicales hidroxilo. Estos últimos oxidan al colorante y el compuesto formado precipita con el ion férrico y compuestos orgánicos [46].

Este método es muy amigable con el medio ambiente ya que el hierro es un elemento abundante y no tóxico y H_2O_2 es fácil de manejar; es por ellos que la oxidación fenton puede utilizarse eficazmente. Cabe destacar que este proceso se puede optimar al irradiar luz con una longitud de onda entre 300 y 650 nm, a esto

se le conoce como proceso foto-Fenton. La luz ultravioleta/visible mejora la eficiencia del proceso produciendo más radicales hidroxilo y permitiendo la regeneración del catalizador. Al aplicar la luz solar, mediante un simulador de radiación solar, se conseguirá degradar de manera rápida y eficaz [47].

La tecnología foto-fenton es usualmente utilizada cuando se requiere una alta reducción de Demanda Química de Oxígeno.

En este proceso el reactivo de Fe(II) se oxida a Fe(III) descomponiendo el peróxido de hidrógeno para formar radicales hidroxilo (ec. 1), el empleo de la radiación UV-Vis incrementa el poder de oxidación principalmente por la foto-reducción de Fe(III) a Fe(II) la cual produce más radicales hidroxilo (ec. 2) y de esta forma se establece un ciclo en el reactivo de Fenton y se producen los radicales hidroxilo para la oxidación de compuestos orgánicos (ec. 3); adicionalmente es posible usar la radiación solar, lo que eliminaría el costo de la radiación UV [48].



Ventajas [46]:

- ✚ Es eficiente en la decoloración de colorantes solubles como insolubles.
- ✚ Tiempo de residencia cortos.
- ✚ Formación de lodo mínima
- ✚ Aplicación exitosa en procesos a escala piloto y semi-industrial.

Desventajas [46]:

- ✚ Generación de lodos debida a la floculación de los reactivos con el colorante.
- ✚ Elevados costos de los reactivos.

Por lo tanto, en investigaciones recientes utilizando los procesos de oxidación avanzados de la degradación de Carmoisina; los rendimientos de eliminación que se obtuvieron fueron de un 92.7% para Fenton y un 95.1% para foto-Fenton [49]. En este presente trabajo investigamos el efecto que tiene la luz solar y el peróxido de hidrogeno en la degradación de la Carmoisina utilizando un nuevo catalizador que es el Óxido de Cobre (CuO) y el Óxido de Cobalto (CoO).

Análisis de muestras

Cabe destacar que para analizar los resultados obtenidos de estas pruebas que se realizaron se hizo uso de tres equipos principalmente:

- Espectroscopia de Rayos X por Dispersión de Energía ERXDE (EDS por sus siglas en ingles)
- Microscopía electrónica de barrido MEB (SEM por sus siglas en ingles)
- Difracción de rayos X DRX (XRD por sus siglas en ingles)

Espectroscopia de Rayos X por Dispersión de Energía (EDS)

El resultado del análisis es un espectro de “cuentas” vs. Energía. Las partes principales del espectrómetro son: - el detector - el procesador electrónico - el analizador multicanal [50]. Ver figura 9.

Principios del análisis por EDS:

- 1- El detector genera un pulso de carga proporcional a la energía del rayo X.
- 2- Este pulso se convierte en voltaje.
- 3- La señal se amplifica a través de un transistor (FET), se aísla de otros pulsos, se vuelve a amplificar y se identifica electrónicamente como proveniente de un rayo X con una energía específica.
- 4- La señal digitalizada se almacena en un canal asignado a esa energía en el analizador multicanal.

El espectrómetro realiza dos funciones: - Detecta los rayos X - Los separa (dispersa) en un espectro según su energía.

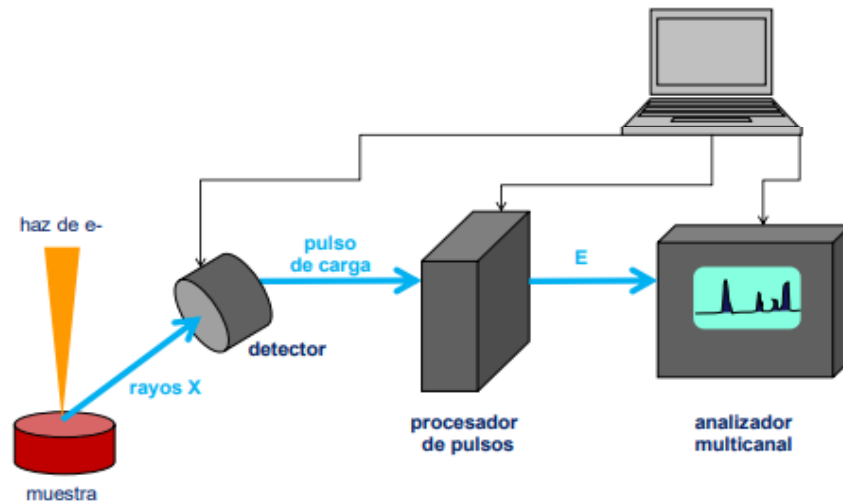


FIGURA 9: ESPECTROSCOPIA DE RAXOS X POR (EDS) [50]

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se basa en el principio de la microscopia óptica en la que se sustituye el haz de luz por un **haz de electrones**. Con esto conseguimos hasta los 100 Å, resolución muy superior a cualquier instrumento óptico [51]. Funcionamiento: Consiste en hacer incidir un barrido de haz de electrones sobre la muestra (ver figura 10). La técnica de preparación de las muestras se denomina “sputtering” o pulverización catódica [51]. Al alcanzar el haz la superficie de la muestra se generan principalmente las siguientes partículas:

- Electrones retrodispersados (e1)
- Electrones secundarios (e2)

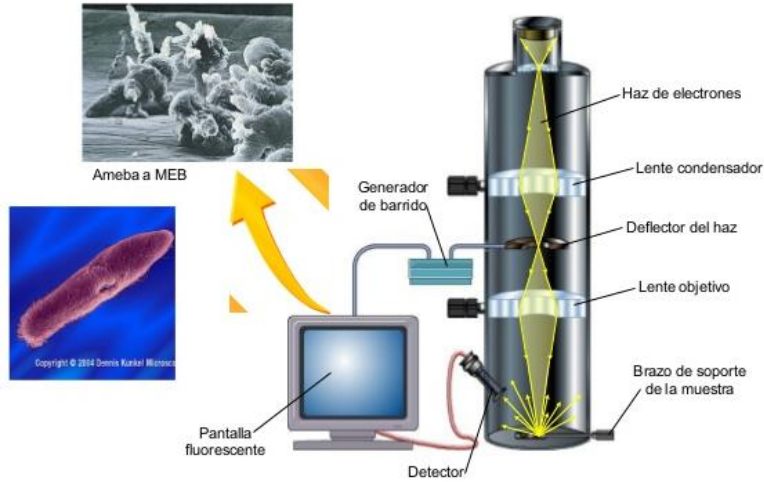


FIGURA 10: MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) [52]

Difracción de rayos X (XRD)

El análisis de Difracción de Rayos X (DRX o XRD) general para de identificación de fase/composición distingue los compuestos mayores, menores, y de traza presentes en una muestra. Los resultados comúnmente incluyen el nombre (común) de la sustancia, su formula química, sistema cristalino, y numero de patrón de referencia de la Base de Datos ICDD [53].

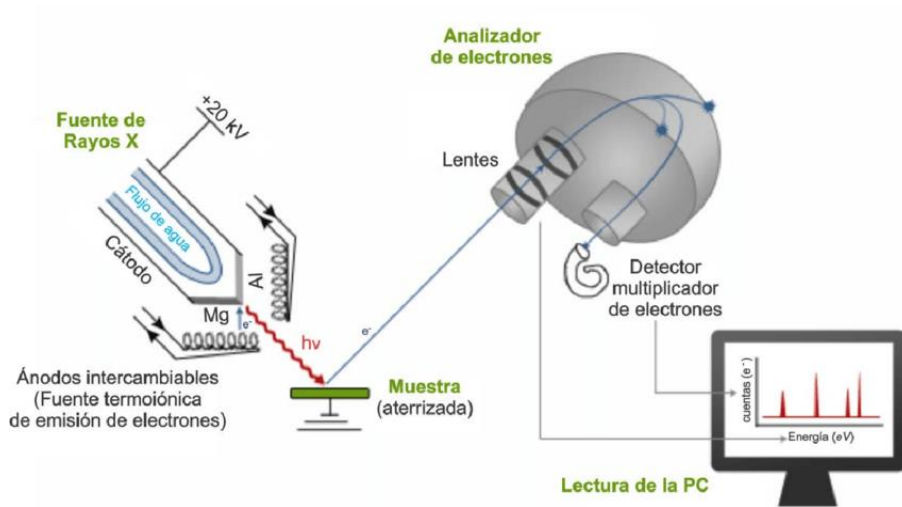


FIGURA 11: DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD) [54]

Capítulo 2: Metodología

Preparación de la solución de tinte

Reactivos:

- ✚ 5 mg de Carmoisina (Sigma-Aldrich) Número CAS: 3567-69-9
- ✚ 1 L de agua destilada

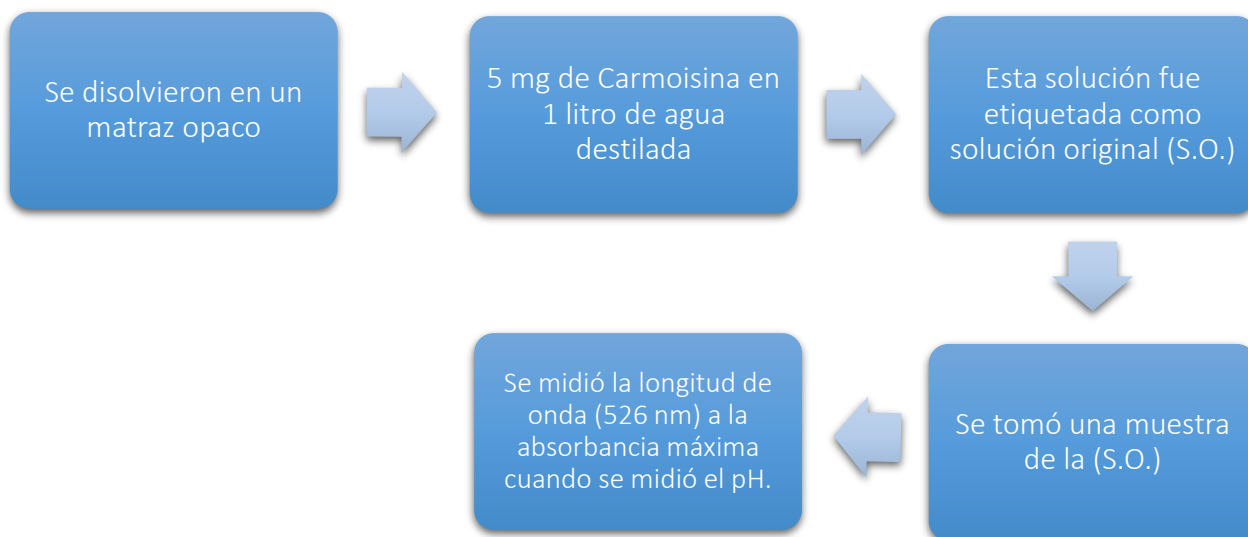
Materiales:

- ✚ Matraz opaco

Equipos:

- ✚ Espectrofotómetro UV-Visible (Marca: Thermo Scientific Modelo: Genesys 10s UV-VIS)
- ✚ Potenciómetro (Marca: Conductronic Modelo: pH 120
Tipo de electro Conductronic 577V521-003B)

Procedimiento



Preparación del catalizador

El catalizador está compuesto de 3% de CuO y 1% de CoO en peso en una matriz de zeolita que es 75% de aluminosilicato y 25% de zeolita Soronyl Mobil-5 (ZSM-5). El catalizador se preparó usando el método sol-gel descrito por Díaz, Cruz y Ocampo [55].

Unas de las formas más novedosas de preparar catalizadores zeolíticos es mediante la mezcla de silicatos, titanatos, vanadatos o sus mezclas con zeolitas durante un proceso de fabricación de sol-gel. Los métodos basados en sol-gel han demostrado una mayor eficacia para la impregnación del metal dentro de la red cristalina, dotando a los catalizadores obtenidos con una mayor actividad [55].

Los mejores resultados para las reacciones de tipo redox se encuentran cuando la carga de zeolita está entre el 15 y el 30% en peso. El uso principal ha sido para Hidrodesulfuración (HDS), Hidrodesnitrogenación (HDN) y Hidrodesoxigenación (HDO); sin embargo, las nuevas aplicaciones se encuentran en áreas ambientales utilizando la familia de zeolitas ZSM [55].

Recientemente se ha estudiado el uso de CuO soportado en zeolita Si-Al o ZSM-5 como catalizadores de-NO_x-CO-HC. En nuestro presente estudio CuO, junto con CoO como promotor en una proporción de 3: 1, se ha incorporado en las matrices de Si-Al- zeolita por impregnación en seco, 3 y 1% en peso, respectivamente. Las zeolitas utilizadas en este estudio son Y amoniacal (Si / Al) 80, ZSM-5 y zeolitas \hat{a} de PQ Corp. El soporte base final consistió en 75% en peso de Si-Al amorfo y 25% en peso de zeolita [55].

Experimentos por lotes

Para la construcción de los diferentes experimentos se examinaron con y sin la presencia del peróxido tanto en la oscuridad como a la luz solar; esto con la finalidad de ver que efectos produce la luz solar, el peróxido de hidrógeno y los nuevos catalizadores a experimentar.

Todos los experimentos se llevaron a cabo en:

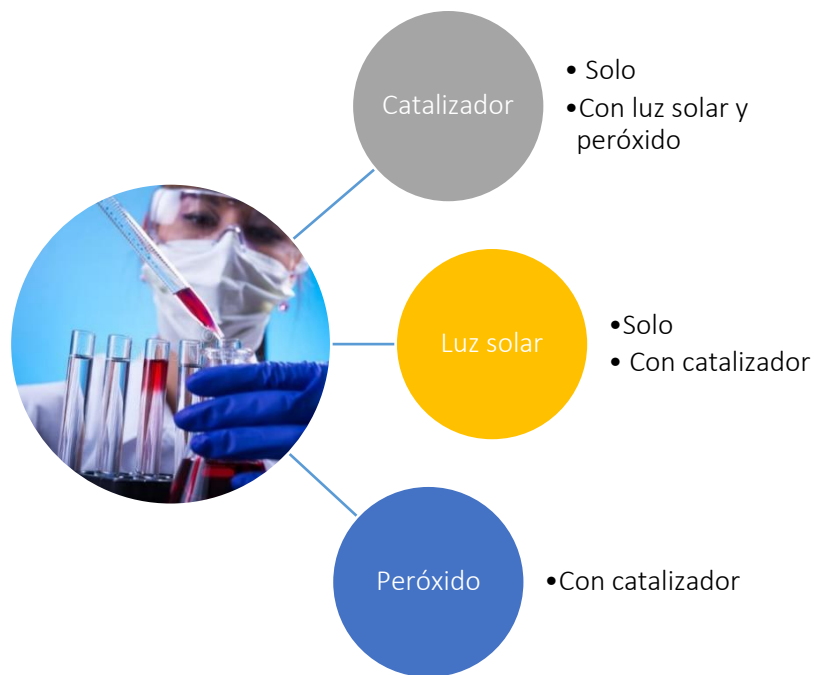
- ✚ Vaso de precipitado mecánicamente agitado con catalizador.
- ✚ Misma concentración de colorante inicial de 5 mg/L
- ✚ Relación en peso de catalizador a solución de 1:10.

Cabe destacar que para las pruebas de peróxido se agregaron 10 mL de H₂O₂ al 3% a 100 mL de solución y que todos los experimentos se realizaron por duplicado. (Solución de peróxido de hidrógeno al 30% Marca: Sigma-Aldrich Número CAS: 7722-84-1)

El procedimiento experimental fue el siguiente para cada caso:

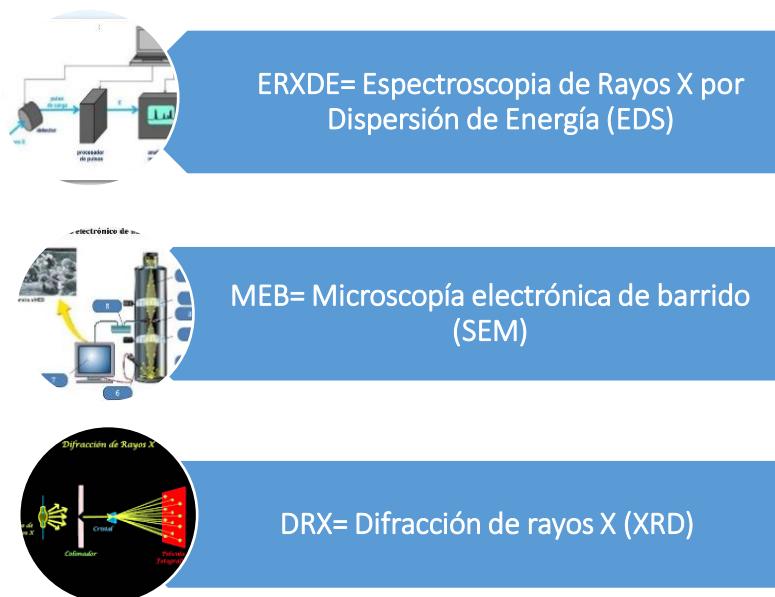


Se realizaron las siguientes combinaciones de experimentación para probar los efectos ya antes mencionados.



Análisis de muestras

Cabe destacar que para analizar los resultados obtenidos de estas pruebas que se realizaron se hizo uso de tres equipos principalmente.



Microscopía electrónica de barrido (MEB-SEM)

Las imágenes SEM de las superficies se obtuvieron de muestras pulverizadas de oro montadas en trozos de aluminio en un JEOL JSM 59000LV a 15 kV.

Espectroscopia de Rayos X por Dispersión de Energía (ERXDE-EDS)

El análisis de EDS se realizó con un zonda EDAX adjunto al detalle SEM anterior. La sonda se calibró antes del análisis con un patrón de cobre.

Difracción de rayos X (DRX-XRD)

XRD se realizó sobre catalizador de zeolita en polvo antes y después de la reacción de colorante usando un difractómetro SIEMENS D-5000 con objetivo de cobre para generar rayos X con una longitud de onda K alfa = 1.5406 Å y 30 kV.

Capítulo 3 Resultados y discusión

Caracterización del catalizador

Como se muestra en la figura 12 (a) una imagen 500X de la superficie muestra una matriz homogénea de zeolita-ZMS- 5; y una imagen 1000X (b) muestra la morfología del catalizador (SEM).

La composición de la superficie del catalizador se muestra en los espectros EDS en la figura 13. El espectro EDS indica la aparición de Cu y Co y el porcentaje atómico se presenta en la tabla 8.

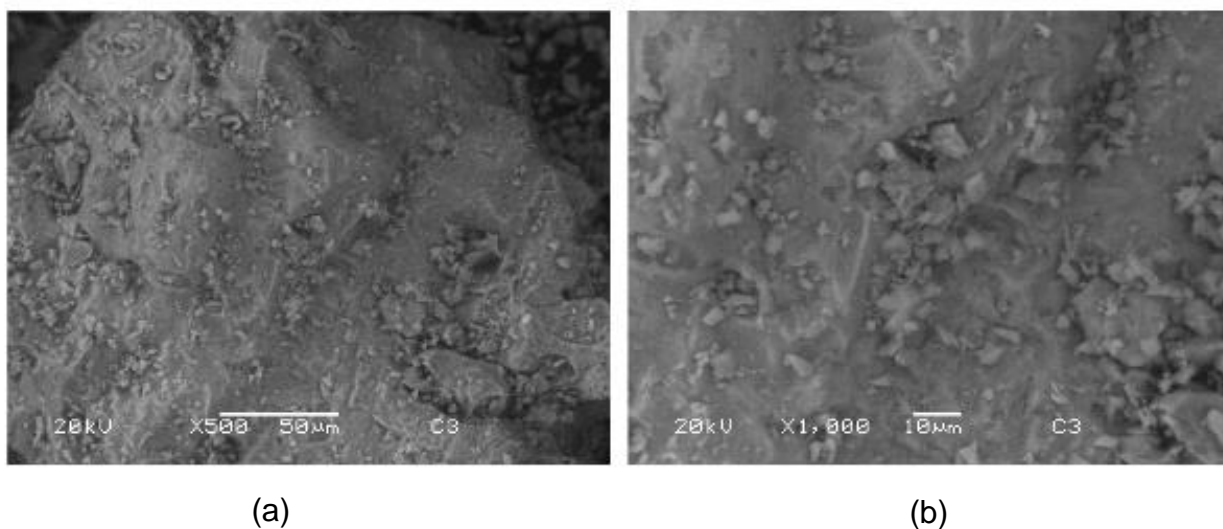


FIGURA 12: IMAGENES SEM DE LA SUPERFICIE A) A 500X Y B) A 1000X DEL CATALIZADOR

Elemento	% Atómico
C	18.41
O	37.08
Na	5.64
Al	4.94
Si	29.42
Cl	0.85
K	0.31
Co	0.58
Cu	2.78

TABLA 8: COMPOSICIÓN DEL CATALIZADOR

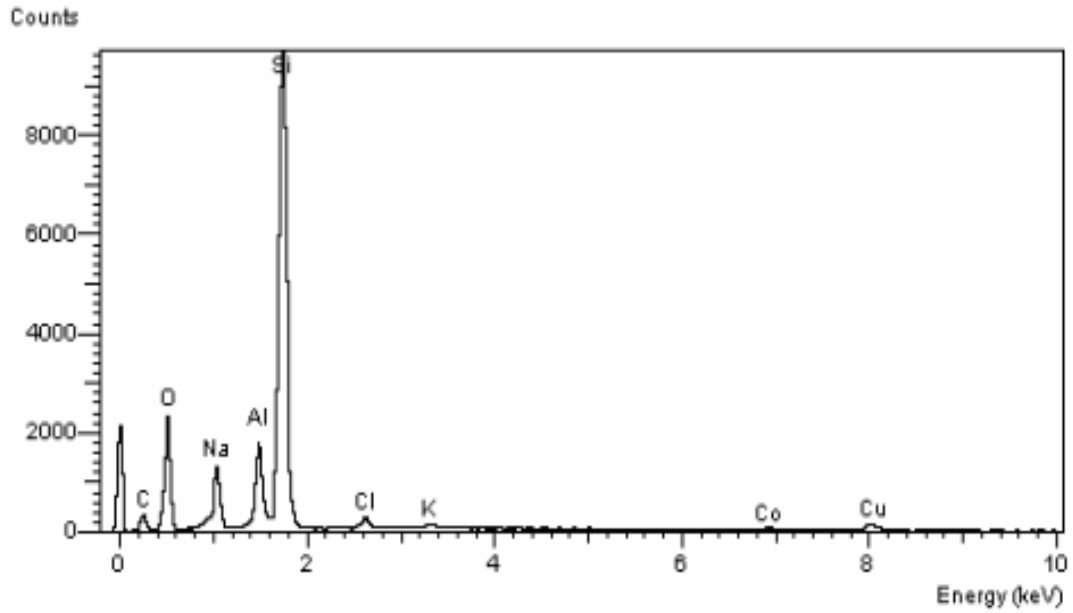


FIGURA 13: ESPECTRO ED'S DEL CATALIZADOR

Espectros XRD

El espectro XRD del catalizador se muestra en la figura 14. El cual muestra la identificación de fases presentes, la estructura cristalina y el tamaño de partícula del catalizador.

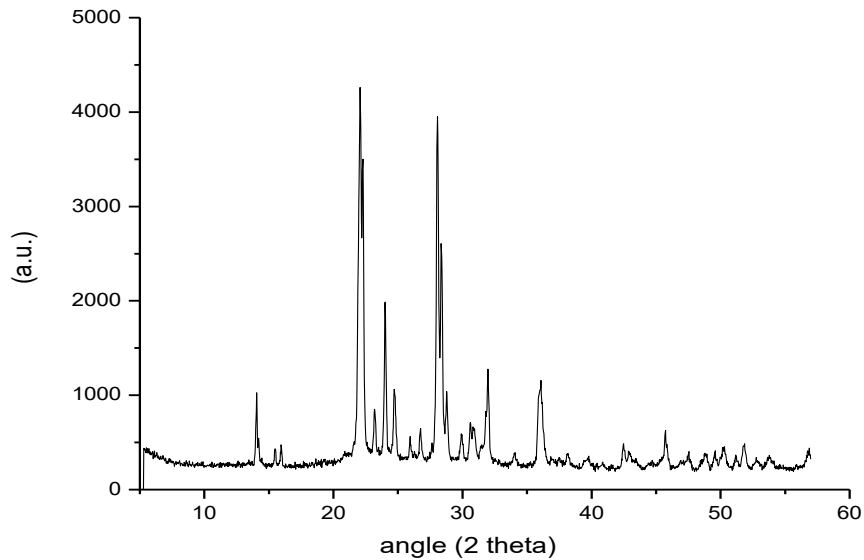


FIGURA 14: ESPECTRO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DEL CATALIZADOR

Reacciones de decoloración

Catalizador y H₂O₂ (sin luz solar)

Para el catalizador con experimentos de peróxido, se añadieron 10 mg de catalizador y 10 ml de H₂O₂ a 100 mL de solución de color 5 mg L⁻¹. Después de agitar las muestras, se pipetearon 2 mL del sobrenadante cada 20 minutos. La cantidad de colorante residual se determinó usando UV-vis. Todos los experimentos se realizaron por duplicado. La Tabla 9 muestra los resultados experimentales. Y la figura 15 muestra la curva de calibración.

Para la curva de calibración se prepararon disoluciones de concentraciones conocidas a las cuales se les midió la absorbancia. Mediante un ajuste lineal.

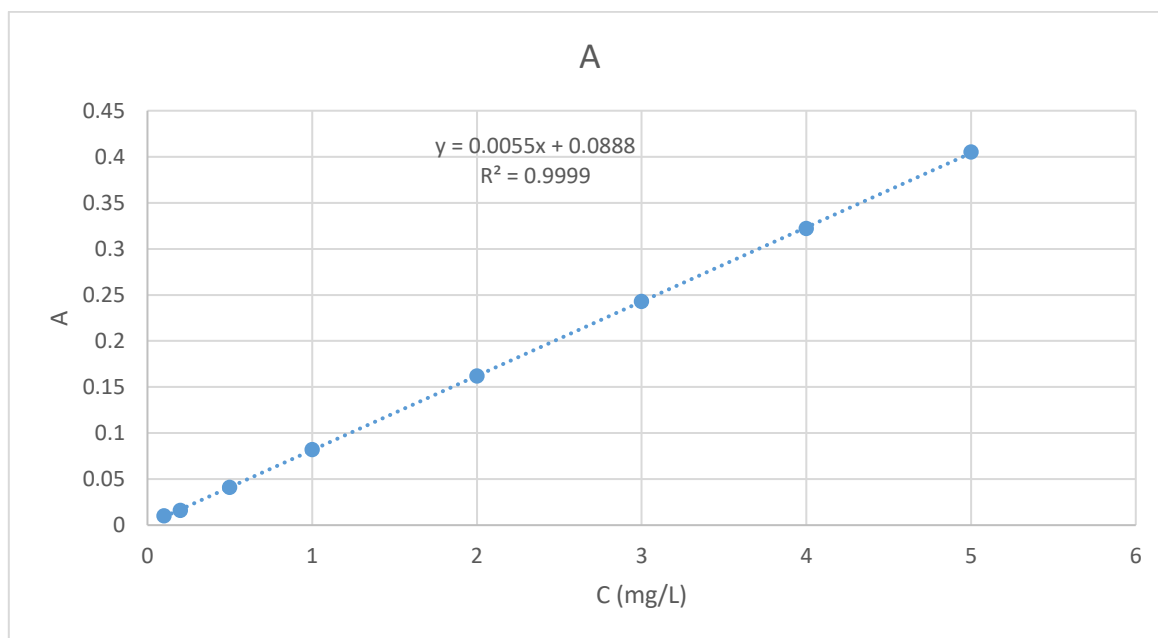


FIGURA 15: CURVA DE CALIBRACIÓN

Cuando el peróxido de hidrógeno se agrega al sistema de reacción, el efecto reductor del catalizador se potencia y la degradación de la molécula de Carmoisina aumenta al 21,3% en 100 minutos. En este caso, se manifiesta el efecto tipo Fenton, es decir; la formación de radicales hidroxilo (OH●) debido a la ruptura de la molécula

de peróxido de hidrógeno está influenciada por el catalizador CuO-CoO. Estos radicales OH • con gran capacidad oxidante causan la degradación más rápida de la Carmoisina.

t (min)	Absorbancia	pH
0	0.561	6.91
10	0.445	6.90
20	0.442	6.90
40	0.414	6.90
60	0.392	6.86
80	0.372	6.86
100	0.355	6.84
120	0.329	6.83
140	0.303	6.83
160	0.272	6.82
170	0.260	6.80
180	0.228	6.80

TABLA 9: ABSORBANCIA Y PH COMO UNA FUNCIÓN DEL TIEMPO PARA EL CATALIZADOR Y EL PERÓXIDO (SIN LUZ SOLAR)

Para determinar la concentración calculada (C^{cal}) se usó el modelo cinético de orden de fracción, como se describe en la ecuación 4.

$$-\frac{dC_A}{dt} = K[C_A]^n \quad (4)$$

Los resultados de decoloración experimentales del tinte como una fracción de tiempo se ajustaron a una ecuación cinética de orden cero, como se muestra en la ecuación 5 y la figura 16, la desviación relativa absoluta media (AARD) se calculó sumando el valor absoluto de los valores calculados y experimentales $[Abs (C_{cal} - C_{exp}) / C_{cal}]$ entre el total de valores por 100, dando como resultado un AARD de 2.91% como se muestra en la tabla 10.

$$-\frac{dC_{R3}}{dt} = 0.0123[C_{R3}]^0 \quad (5)$$

Cabe destacar que para las reacciones sin luz solar son de orden cero.

Tiempo (min)	C ^{exp} [mg/L]	% Degradación	C ^{cal} [mg/L]	AARD (%)
0	5.000	0.000	5.000	2.91
10	4.949	1.014	4.877	
20	4.916	1.689	4.754	
40	4.600	7.995	4.508	
60	4.352	12.950	4.262	
80	4.127	17.455	4.016	
100	3.936	21.284	3.770	
120	3.643	27.140	3.524	
140	3.350	32.995	3.278	
160	3.001	39.977	3.032	
170	2.866	42.680	2.909	
180	2.506	49.887	2.786	

TABLA 10: RESULTADOS EXPERIMENTALES Y CALCULADOS CON CATALIZADOR Y PERÓXIDO (SIN LUZ SOLAR)

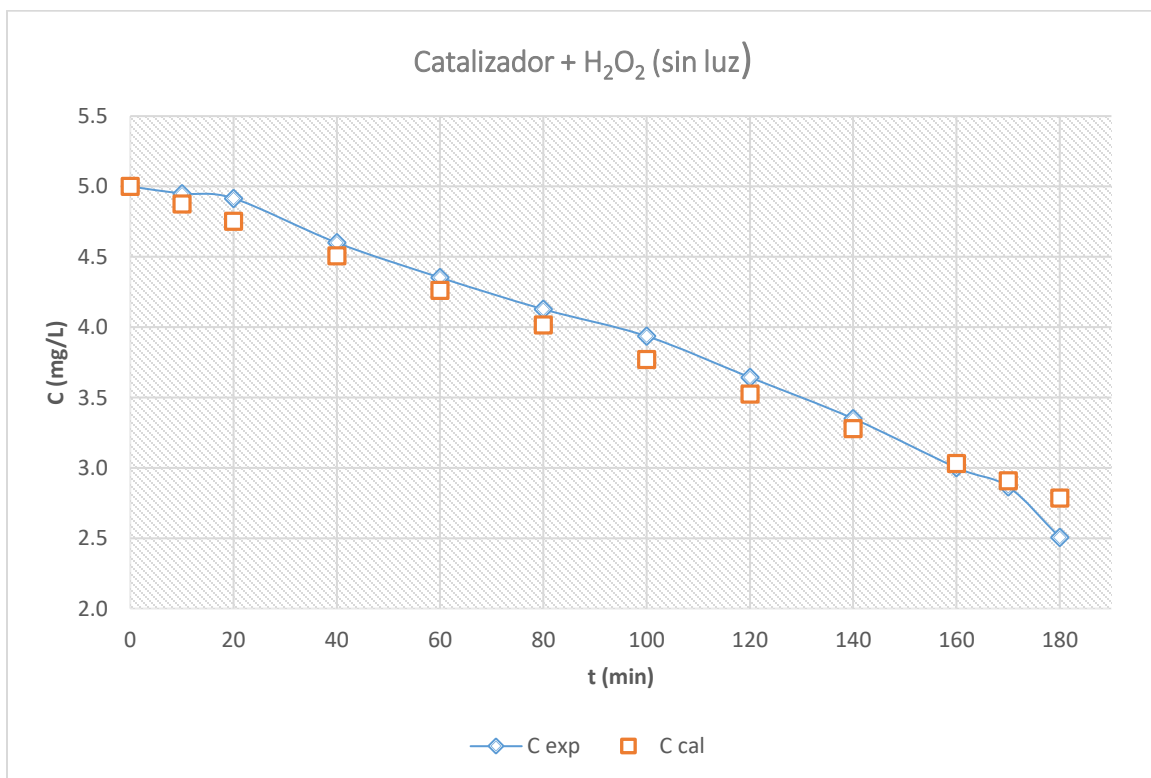


FIGURA 16: CINÉTICA DE DECOLORACIÓN CON CATALIZADOR Y PERÓXIDO SIN LUZ SOLAR

Catalizador solo, sin peróxido ni luz solar

Para el experimento que usa solo el catalizador, se añadieron 10 mg del catalizador a 100 mL de solución coloreada de 5 mg L^{-1} . en condiciones de oscuridad total. Después de agitar las muestras, se pipetearon 2 mL del sobrenadante cada 20 minutos.

La cantidad de colorante residual se determinó usando UV-vis. La Tabla 11 muestra los resultados experimentales.

El catalizador CuO-CoO en sí mismo es capaz de degradar la molécula de Carmoisina, pero en una extensión corta. Aunque el valor del pH no cambia, prácticamente la molécula permanece intacta. No hay agentes oxidantes fuertes en el sistema, por lo que solo el 8,4% del color disminuye en 100 minutos.

Tiempo (min)	Absorbancia	pH
0	0.561	7.31
10	0.445	7.31
20	0.439	7.30
40	0.429	7.30
60	0.425	7.30
80	0.419	7.30
100	0.401	7.30
120	0.395	7.30
140	0.375	7.29
160	0.361	7.29
170	0.347	7.28
180	0.327	7.28

TABLA 11: ABSORBENCIA Y PH COMO FUNCIÓN DEL TIEMPO DE REACCIÓN CON CATALIZADOR SOLAMENTE (SIN LUZ SOLAR NI PERÓXIDO)

Los resultados experimentales de decoloración del tinte como una función de tiempo fueron para una ecuación cinética de orden cero, como se indica en la ecuación 6 y

la figura 17, el AARD de los valores calculados y experimentales es 2.78%, como se muestra en la tabla 12.

$$-\frac{dC_{R3}}{dt} = 0.00063[C_{R3}]^0 \quad (6)$$

Time (min)	C ^{exp} [mg/L]	% Degradation	C ^{cal} [mg/L]	AARD (%)
0	5.000	0.000	5.000	2.78
10	4.949	1.014	4.937	
20	4.769	4.617	4.873	
40	4.657	6.869	4.747	
60	4.747	5.068	4.620	
80	4.690	6.194	4.493	
100	4.578	8.446	4.367	
120	4.386	12.275	4.240	
140	4.274	14.527	4.113	
160	3.992	20.158	3.986	
170	3.846	23.086	3.923	
180	3.564	28.716	3.860	

TABLA 12: RESULTADOS EXPERIMENTALES Y CALCULADOS DE LA REACCIÓN CON CATALIZADOR SOLAMENTE (SIN LUZ SOLAR NI PERÓXIDO)

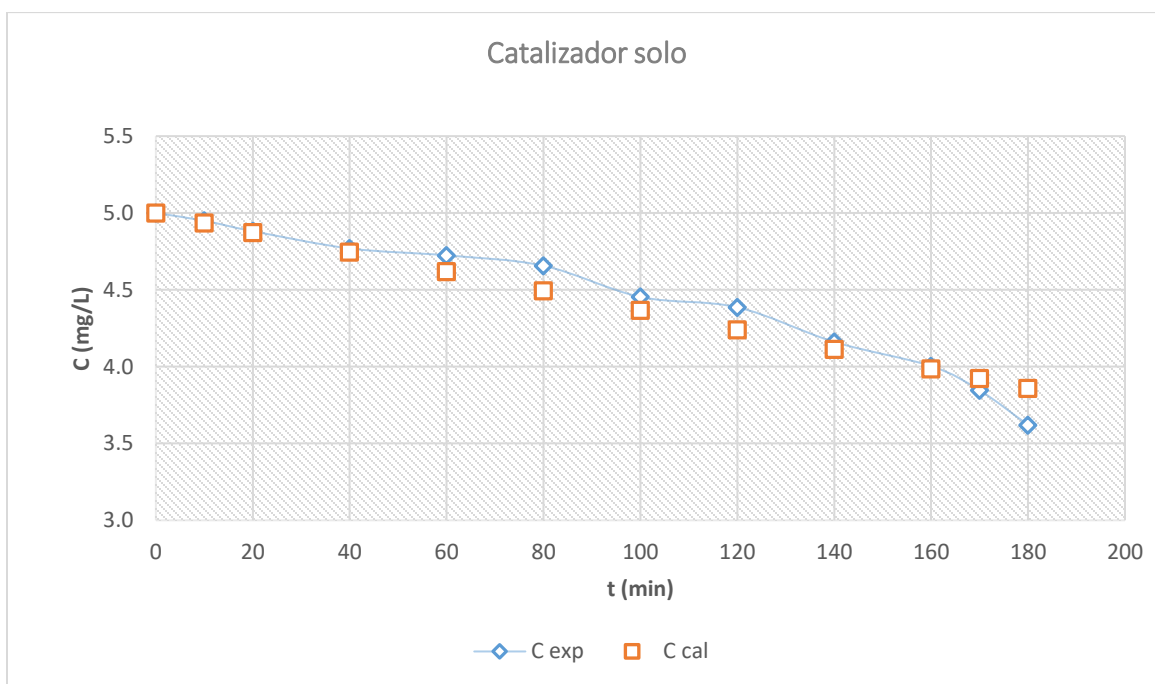


FIGURA 17: TASA CINÉTICA DE DECOLORACIÓN CON CATALIZADOR SOLAMENTE (SIN LUZ SOLAR NI PERÓXIDO)

Experimento de catalizador y luz solar (sin peróxido)

La misma metodología fue aplicada. Los experimentos se realizaron como una reducción del tiempo con una concentración de colorante inicial constante de 5 mg L^{-1} y se añadieron 10 mg de catalizador a 100 mL de solución coloreada. En estos experimentos, no se añadió H_2O_2 . Después de agitar las muestras, se pipetearon 2 mL del sobrenadante cada 20 minutos. La cantidad de colorante residual se determinó usando UV-vis. Todos los experimentos se realizaron por duplicado. La Tabla 13 muestra los resultados de los experimentos.

Aunque la presencia de luz solar sola causa la degradación de la molécula de Carmoisina, cuando se agrega el catalizador de cobalto y cobre, el porcentaje de degradación aumenta al 91%, este resultado sugiere que el efecto reductor del catalizador provoca una reducción de la reacción de óxido de la molécula de Carmoisina. Recientemente se descubrió que un material semiconductor de cobre puede degradar los contaminantes orgánicos por sí mismo sin agregar fotosensibilizadores, solo bajo luz UV / Vis. Este material se demostró que degradaba el azul de metilo bajo luz visible [56].

Tiempo (min)	Absorbancia	pH
0	0.561	7.30
5	0.391	7.25
20	0.241	7.15
40	0.129	7.03
60	0.077	6.97
80	0.058	6.88
100	0.045	6.76

TABLA 13: RESULTADOS DEL EXPERIMENTO DE LUZ SOLAR CATALIZADO SIN AGREGADO DE PERÓXIDO.

Los datos experimentales se ajustan a un modelo representado en la ecuación 7, figura 18.

$$-\frac{dC_{R3}}{dt} = 0.0255[C_{R3}]^{1.1804} \quad (7)$$

Cabe destacar que las reacciones no son necesariamente de orden entero. Puede ser de orden fraccionario, que en algunos casos por simplicidad se ajustan a ordenes enteros. Respecto al peróxido de hidrógeno los órdenes de reacción son de prácticamente 1. Además, es importante mencionar que el cambio de orden de reacción, en relación a los experimentos anteriores se debe a que en está ya hay presencia de luz solar.

El AARD en este caso fue del 6.82%, como se muestra en la tabla 14.

Tiempo(min)	C ^{exp} [mg/L]	% Degradación	C ^{cal} [mg/L]	AARD (%)
0	5.000	0.00	5.000	6.82
5	4.341	13.18	4.227	
20	2.652	46.96	2.628	
40	1.391	72.18	1.477	
60	0.805	83.90	0.877	
80	0.591	88.18	0.544	
100	0.445	91.10	0.351	

TABLA 14: RESULTADOS EXPERIMENTALES Y CALCULADOS PARA EL CATALIZADOR Y EL EXPERIMENTO DE LA LUZ SOLAR.

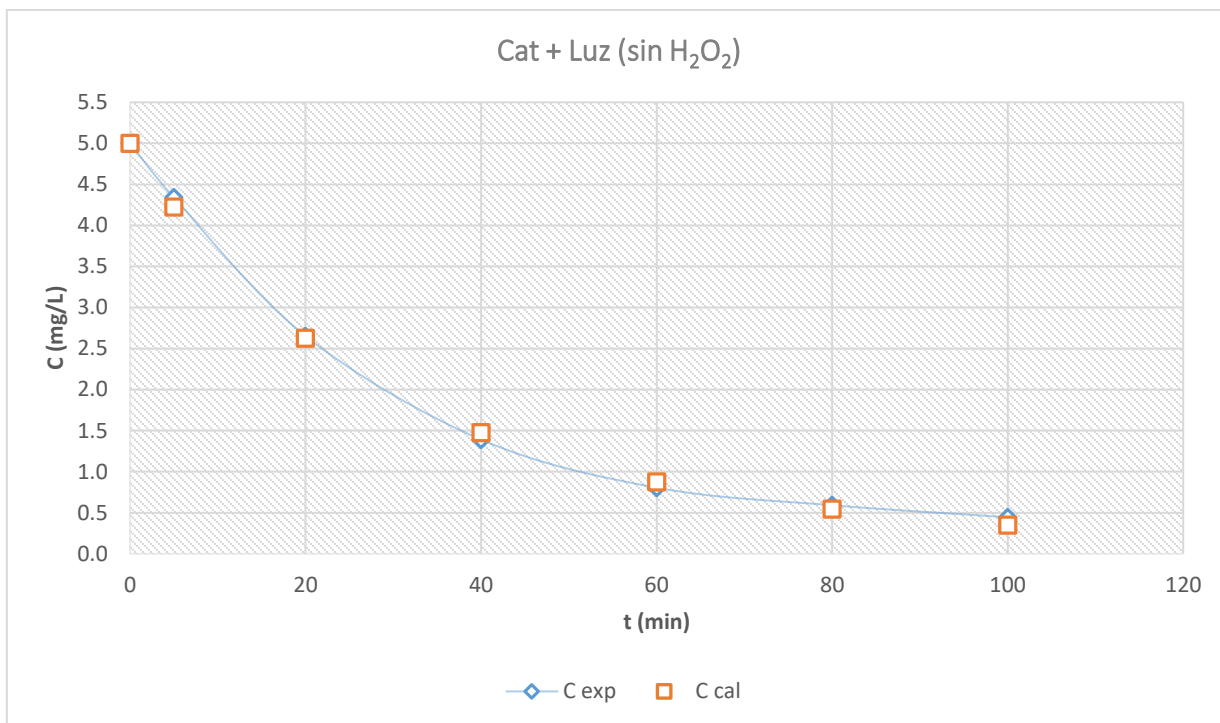


FIGURA 18: CINÉTICA DE LA DECOLORACIÓN CON CATALIZADOR Y LUZ SOLAR (SIN PERÓXIDO)

Como se puede observar en la figura 18, la concentración de este experimento con tan solo la adición de la luz solar disminuye significativamente a 0.44 mg/L en contraste de las figuras 16 y 17 que reportan una concentración de 2.50 mg/L y 3.56 mg/L respectivamente las cuales están en condiciones de oscuridad (ausencia de luz solar).

Reacción catalizada con luz solar y peróxido

El experimento se llevó a cabo en la misma condición descrita anteriormente, pero utilizando luz solar, catalizador y peróxido de hidrógeno. La Tabla 15 muestra los resultados.

El efecto sinérgico del catalizador, UV-Vis y Cobre-Cobalto sobre el peróxido de hidrógeno produce la rápida escisión de la molécula de peróxido de hidrógeno formando radicales hidroxilo a alta velocidad, que producen la energía de activación suficiente para romper simultáneamente los enlaces débiles y fuertes de la molécula

de Carmoisina, en este caso, se alcanza una degradación del 95.6% en 100 minutos.

Tiempo (min)	Absorbancia	pH
0	0.561	7.26
1	0.399	6.88
20	0.127	6.16
40	0.064	5.68
60	0.041	5.05
80	0.037	4.83
100	0.025	4.67

TABLA 15: ABSORBENCIA Y PH COMO FUNCIÓN DEL TIEMPO CON EL CATALIZADOR, LA LUZ SOLAR Y EL PERÓXIDO.

Los datos experimentales se ajustan a un orden de reacción de 1.7413 como se indica en la ecuación 8 y la figura 19, con un AARD de 5.71%, como se muestra en la tabla 16.

$$-\frac{dC_{R3}}{dt} = 0.0345[C_{R3}]^{1.7413} \quad (8)$$

Tiempo (min)	C ^{exp} [mg/L]	% Degradación	C ^{cal} [mg/L]	AARD (%)
0	5.000	0.00	5.000	5.71
1	4.431	11.37	4.483	
20	1.368	72.64	1.319	
40	0.659	86.82	0.684	
60	0.400	92.00	0.440	
80	0.355	92.91	0.316	
100	0.220	95.61	0.242	

TABLA 16: RESULTADOS EXPERIMENTALES Y CALCULADOS: CATALIZADOR, PERÓXIDO Y LUZ SOLAR.

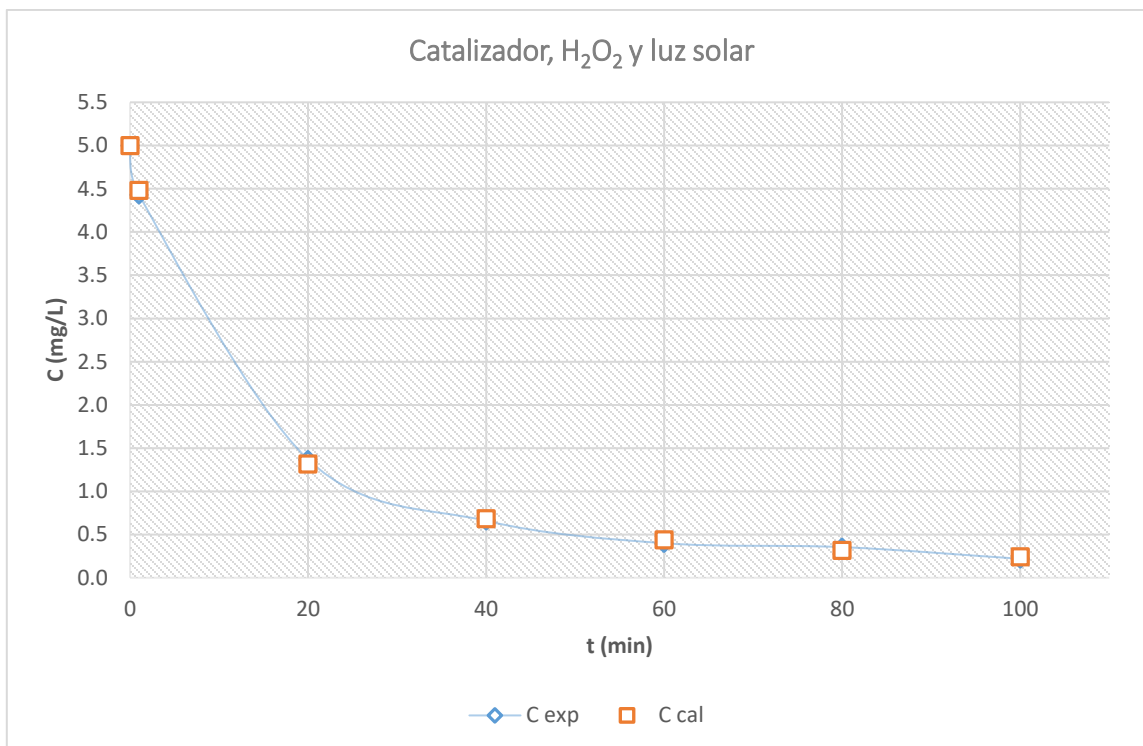


FIGURA 19: DECOLORACIÓN DE LA TASA CINÉTICA DEL TINTE (CATALIZADOR, PERÓXIDO Y LUZ SOLAR)

Experimento usando luz solar y no catalizada

Siguiendo el mismo procedimiento, los resultados del experimento de decoloración debido a la luz solar solo se muestran en la tabla 17. Todos los experimentos se realizaron a las 12:00 hrs del día para eliminar la variable de la radiación. (día completamente soleado).

Solo la luz ultravioleta del sol produce un 69% de degradación de la Carmoisina, luego del proceso de fotólisis en 100 minutos.

La absorción de la luz ultravioleta lleva a la Carmoisina a un estado moderadamente excitado, causando la ruptura de los enlaces más débiles en su molécula. La fotólisis directa y indirecta también se ha usado para degradar otros compuestos como el MTBE (éter metil tert-butílico) [57].

Tiempo (min)	Absorbancia	pH
0	0.561	7.13
5	0.39	7.05
20	0.32	6.95
40	0.247	6.88
60	0.181	6.83
80	0.145	6.79
100	0.128	6.76
120	0.118	6.73

TABLA 17: ABSORBENCIA Y PH COMO FUNCIÓN DEL TIEMPO DE EXPOSICIÓN A LA LUZ SOLAR.

Los datos experimentales se ajustan a un orden de reacción de 1.284 como se indica en la ecuación 9 y la figura 20, con un AARD de 4.15%, como se muestra en la tabla 18.

$$-\frac{dC_{R3}}{dt} = 0.0088[C_{R3}]^{1.284} \quad (9)$$

Tiempo (min)	C ^{exp} [mg/L]	% Degradación	C ^{cal} [mg/L]	AARD (%)
0	5.000	0.00	5.000	4.15
5	4.809	3.82	4.668	
20	3.940	21.20	3.827	
40	3.034	39.32	2.985	
60	2.215	55.71	2.367	
80	1.768	64.64	1.903	
100	1.557	68.87	1.551	
120	1.433	71.35	1.277	

TABLA 18: RESULTADOS EXPERIMENTALES Y CALCULADOS SOLO PARA LA LUZ SOLAR.

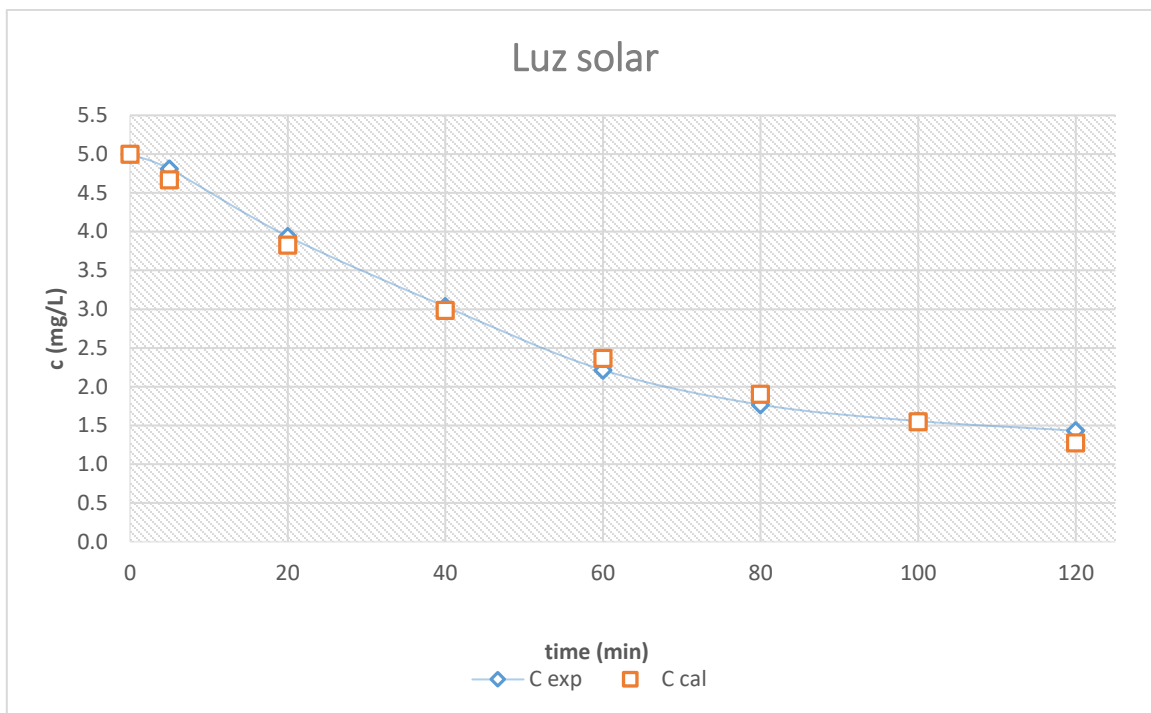


FIGURA 20: DECOLORACIÓN DE LA TASA CINÉTICA SOLAMENTE CON LUZ SOLAR (SIN CATALIZADOR NI PERÓXIDO)

La influencia de la luz solar es determinante para obtener un mayor % de degradación de Carmoisina; ya que el proceso es un 90% más eficiente en comparación con las condiciones de oscuridad.

Cabe mencionar que, bajo el proceso de luz solar, el pH inicial disminuye en función del tiempo, lo que indica que hay alguna reacción química involucrada. Sin embargo, en oscuridad total sin la presencia de luz solar, la degradación de la Carmoisina es lenta y la reacción es independiente de la concentración de Carmoisina.

Cuando solo se utiliza el catalizador [figura 21 b], sin luz y sin peróxido de hidrógeno, se alcanza una degradación del 8.4% en 10 minutos. Para la reacción catalizada en la oscuridad total y la adición de peróxido de hidrógeno [figura 21 c], se alcanza una degradación del 21.3% en 100 minutos. En los casos, donde la luz solar está involucrada en la reacción, el porcentaje de degradación alcanzado en 100 minutos es mucho mayor; un 69% con solo la presencia de luz solar, 91% en presencia de la luz solar y el catalizador; y un 95.6% con la presencia de luz solar, el catalizador

y el peróxido de hidrogeno [figura 21 d, e, f respectivamente]; siendo este el mayor porcentaje de degradación de Carmosina obtenido durante estas pruebas. En la figura 19 se observa la tonalidad de degradación de dichas pruebas.

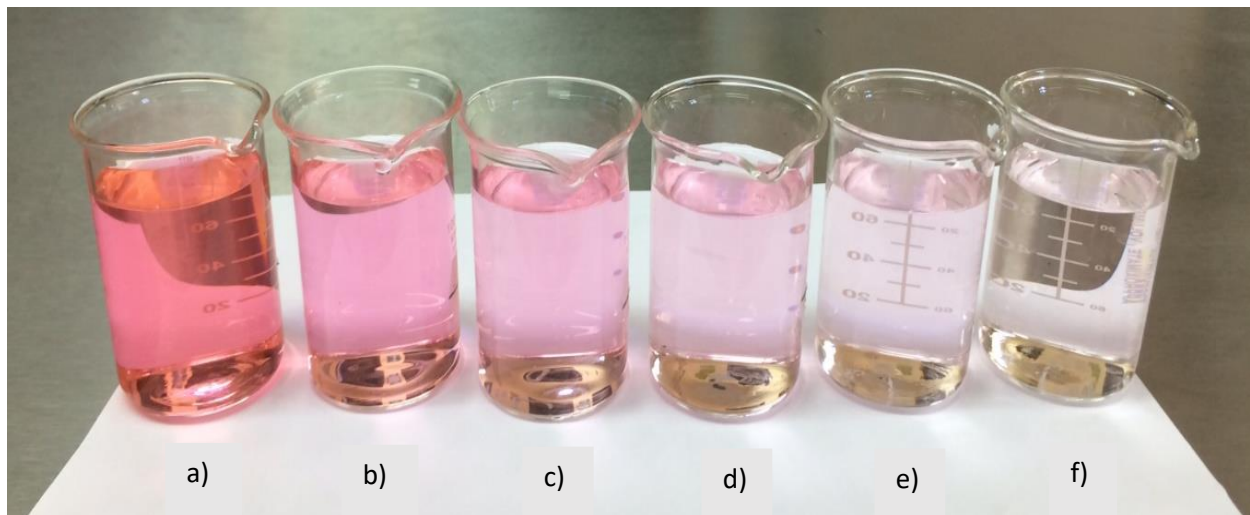


FIGURA 21: TONALIDAD DE DEGRADACIÓN DE CARMOSINA

- a) Solución original de Carmoisina
- b) Tratamiento 1: Utilizando solo el catalizador
- c) Tratamiento 2: Utilizando catalizador con peróxido de hidrógeno
- d) Tratamiento 3: Utilizando solo la luz solar
- e) Tratamiento 4: Utilizando catalizador con luz solar
- f) Tratamiento 5: Utilizando catalizador, peróxido de hidrógeno y luz solar

La figura 22 muestra la comparación del porcentaje máximo de degradación de la Carmoisina, alcanzada a 100 min, en todas las diferentes condiciones de reacción.

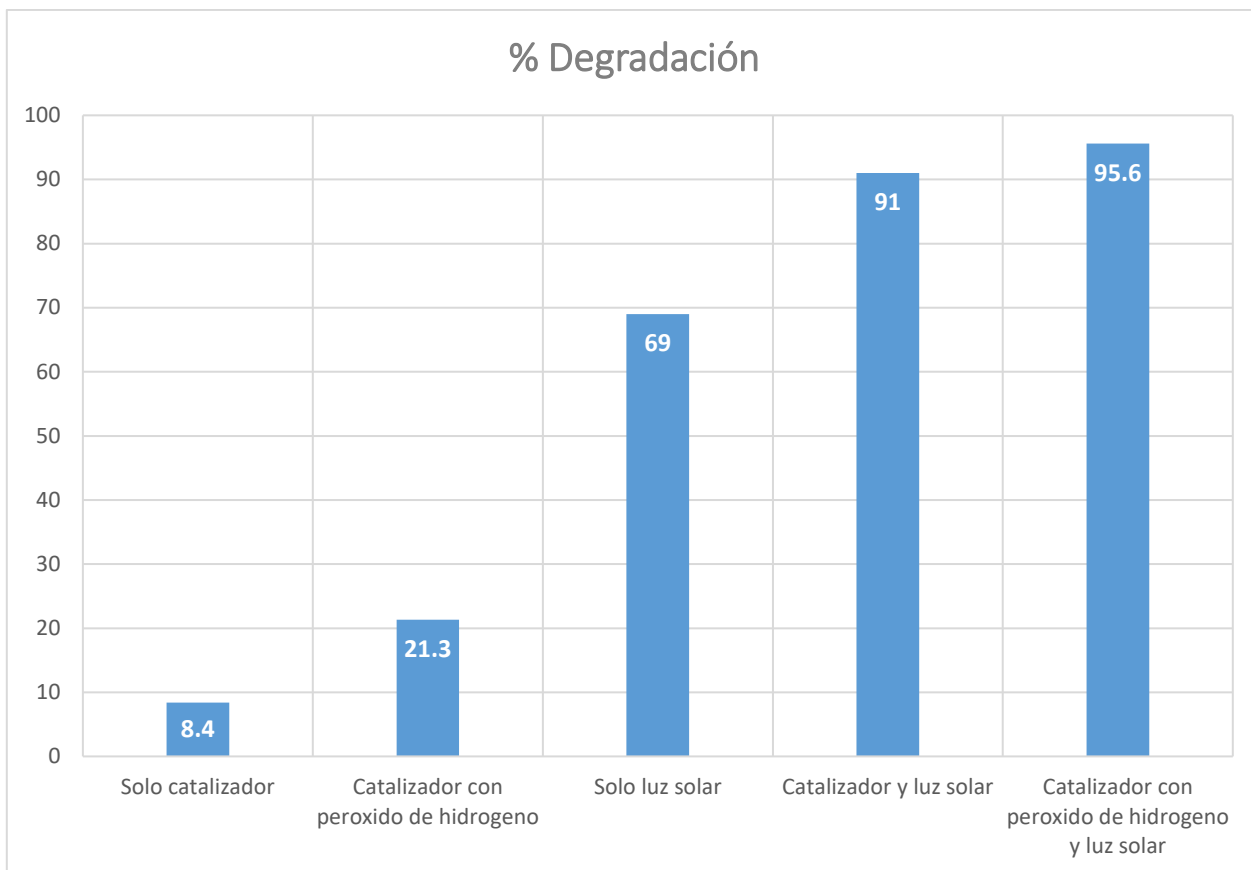


FIGURA 22: PORCENTAJE MÁXIMO DE DEGRADACIÓN DE LA CARMOSINA, ALCANZADA A 100 MIN CON LOS DIFERENTES TRATAMIENTOS.

Con respecto a la cinética de la reacción; en obscuridad total, solo usando el catalizador y este con la adición del peróxido de hidrogeno se ajustaba a una cinética de orden cero. Sin embargo, con presencia de luz solar esta cinética de reacción cambia ya que ahora la velocidad de degradación depende de la concentración de la Carmoisina en la solución.

La figura 23 y 24 muestra la comparación de la tonalidad resultante de degradación de Carmoisina con el tratamiento utilizando catalizador, peróxido de hidrógeno y luz solar.



FIGURA 23: A) TONALIDAD RESULTANTE DE DEGRADACIÓN DE CARMOISINA VISTA FRONTAL



FIGURA 24: B) TONALIDAD RESULTANTE DE DEGRADACIÓN DE CARMOISINA VISTA SUPERIOR

Reducción de DQO

El comportamiento químico de la demanda de oxígeno como una función del tiempo se describe en la figura 25. Como se observa, el valor de DQO disminuye en función del tiempo del proceso. En el minuto 80 se puede ver que los valores de DQO alcanzan el mínimo, lo que confirma que el proceso de coloración también está afectando la degradación de la molécula orgánica.

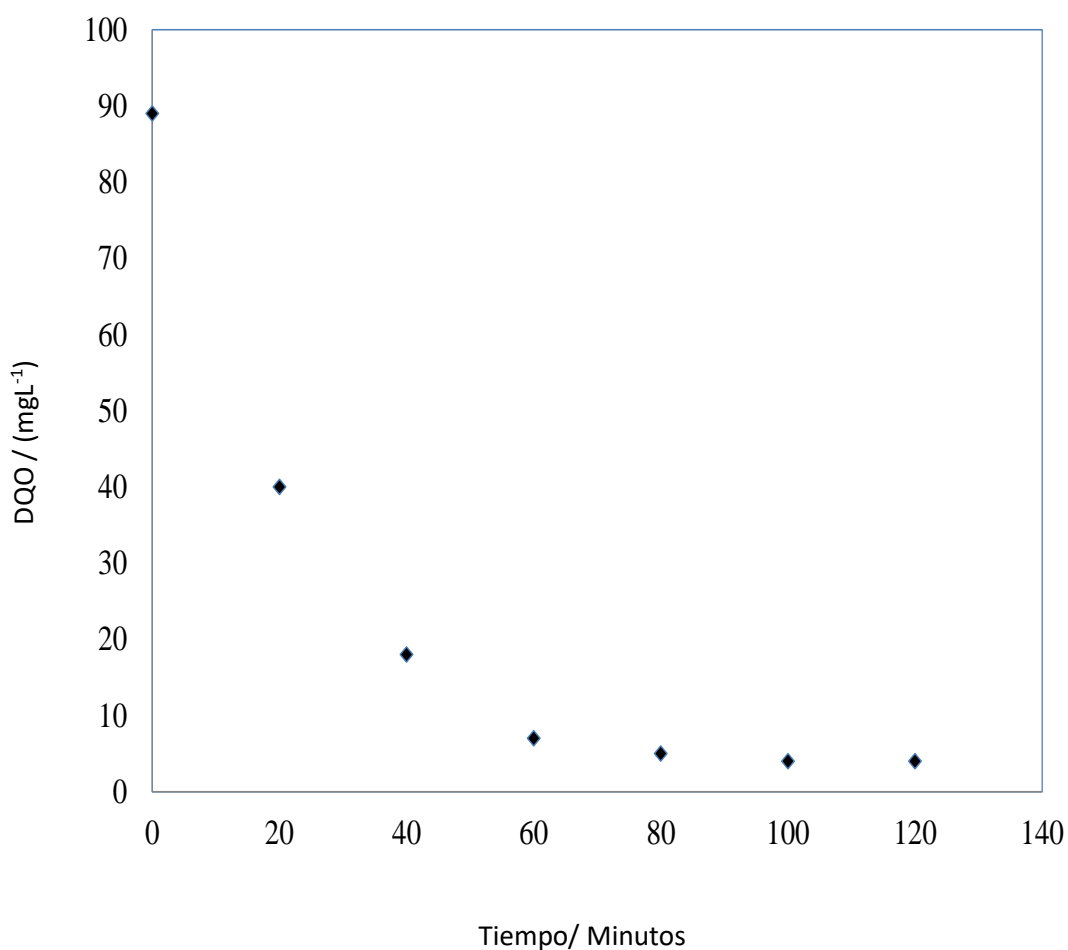


FIGURA 25: REDUCCIÓN DE DQO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE PROCESO.

En la figura 26 se muestra un mecanismo propuesto de degradación de la Carmoisina. La degradación de la Carmoisina se lleva a cabo mediante un proceso

de oxidación mediante radicales hidroxilo que se obtuvieron del peróxido de hidrógeno inducido por los efectos de la luz solar y el catalizador. Este tipo de mecanismo se ha informado en reacciones similares de sustancias coloreadas [58].

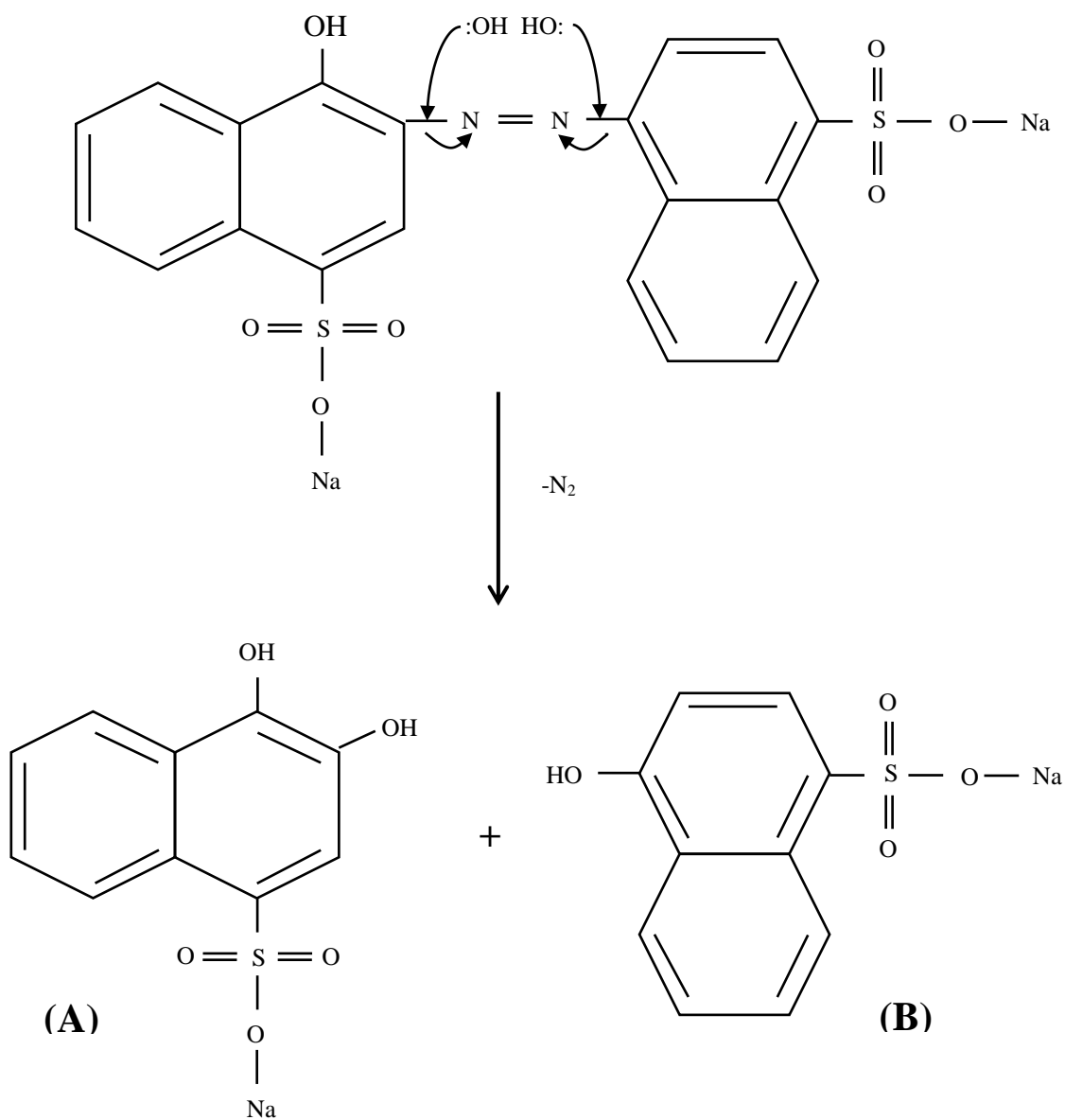


FIGURA 26: MECANISMO DE DEGRADACIÓN DE LA CARMOISINA.

Capítulo 4: Conclusiones

Se comprobó que se alcanza un mayor porcentaje de degradación de Carmoisina, utilizando el catalizador de cobre y cobalto, la luz solar y el peróxido de hidrógeno juntos, ya que la presencia de estos por separado se obtienen rendimientos muy bajos.

Al comparar las diferentes pruebas que se realizan para la degradación de Carmoisina; la reacción de degradación del tinte catalizado sin luz solar ni peróxido es lenta e ineficaz, logrando solo un 21.3% de reducción de color en 100 minutos de reacción. Con la luz solar, pero sin peróxido de hidrógeno, la reacción catalizada es más completa, pero aún lenta, alcanzando una decoloración máxima del 91.1% en 100 minutos de reacción. Con la luz solar y el peróxido de hidrógeno, la reacción catalizada es más completa, alcanzando una reducción de color del 95.6% en 100 minutos. Además, la disminución del pH durante las reacciones de la luz solar indica la formación de productos ácidos.

La reacción catalizada con y sin peróxido se ajusta a la cinética de orden cero, lo que significa que no depende de la concentración del colorante. Sin embargo, en condiciones de luz solar con o sin peróxido, la cinética muestra un comportamiento de orden distinto de cero y un efecto de concentración de colorante inicial.

Así mismo las diferentes pruebas tratadas bajo la luz solar indica una influencia importante y determinante para que dicha degradación sea, ya que a diferencia de las pruebas realizadas en oscuridad total la degradación de la Carmoisina es más lenta.

Cabe destacar que en el presente trabajo se estudió el efecto del peróxido de hidrogeno en la degradación y debido a su inestabilidad no aparece como producto en el agua coloreada.

Referencias bibliográficas

- [1] Comisión Nacional del Agua. (2017). Estadísticas del Agua en México edición 2017. Pág. 80
- [2] L. Sandoval, P. MijaylovaNacheva. (sin fecha). Evaluación de diferentes procesos de tratamiento para remoción de colorantes sintéticos utilizados en la industria textil. Instituto Mexicano de tecnología del agua. Pág. 2
- [3] Nawar S.S. y Doma H. S. (1989). Removal of dyes from effluents using low cost agricultural by-products, Science total Environ., 79(1). Pág. 271-279.
- [4] A. Madid. (2000). Los aditivos en los alimentos, Editorial AMV Ediciones Mundi-Prensa. Pág. 15-19
- [5] Devoré G., Química Orgánica, Editorial Publicaciones Cultural, Paris, Pág. 643-652
- [6] Elmadfa I., Muskat E., D. Fritzsche. (1991). Guía de los aditivos, colorantes y conservantes, Editorial RBA libros, Alemania, Pág. 11-15
- [7] S. Badui (2013). Química de los Alimentos, Editorial Pearson, 4 edición. Pág 401-402.
- [8] Los colorantes alimentarios: qué son, para qué sirven y tipos. (2016). Consumoteca. Recuperado de: <https://www.consumoteca.com/alimentacion>
- [9] 8 maneras de hacer colorantes orgánicos para alimentos en casa. (2016). Para los curiosos. Imagen. Recuperado de: <https://www.paraloscuriosos.com/b6542/8-maneras-de-hacer-colorantes-organicos-para-alimentos-en-casa>
- [10] N. Cubero, A. Monferrer, J. Villalta. (2002). Aditivos alimentarios. Editorial AMV Ediciones Mundi-Prensa, España, Pág. 21-25.
- [11] Gómez, L.M.A. (2001). "Producción de vacunas y compuestos farmacéuticos en plantas transgénicas". Avance y Perspectiva, Pág. 365-375.
- [12] Tipos de colorantes. (2011). Gesticorp. Imagen. Recuperado de: <http://gesticorp.com/colorantes.html>
- [13] A. Branen, P.M. Davidson, S. Salminen, Food Aditives, Editorial Marcel Dekke inc. New York and Basel, Pág. 341,621
- [14] Garelo, M. (2018). Efectos dañinos de los colorantes artificiales a nuestra salud. Vida Lucida. Recuperado de: <https://www.lavidalucida.com/efectos-daninos-colorantes-artificiales-nuestra-salud.html>

- [15] Sanz A. (sin fecha). La industria de los colorantes y pigmentos. Química orgánica industrial. Imagen. Recuperado de: <https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-11.php>
- [16] ADMIN. (2018). E122. Azorrubina. Colorante alimentario. Nutropedia. Recuperado de: <http://www.nutropedia.es/e122-azorrubina-colorante-alimentos/>
- [17] Química orgánica industrial. Imagen recuperada de <https://www.google.com/search?q=estructura+quimica+de+la+azorrubina>
- [18] Azorrubina o Rojo No. 3. (sin fecha). Hablemos claro. Recuperado de: <http://hablemosclaro.org/ingrepedia/azorrubina-o-rojo>
- [19] Fennema O.R., Química de los alimentos, Editorial Acribia S.A., España, Pág. 477
- [20] Colorantes con una IDA establecida. (2015). Cofepris. Imagen. Recuperado de: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/394201/ANEXO_III.pdf
- [21] Definición de procesos químicos. Definiciones de. Recuperado de: <https://definicion.de/procesos-quimicos/>
- [22] Metcalf y Eddy. (2003). "Wastewater Engineering. Treatment, Disposal, Reuse". Ed. Mc Graw Hill, 4a. Ed.
- [23] Muhye, A. (sin fecha). Agente oxidante: qué es, los más fuertes, ejemplos. Recuperado de: <https://www.lifeder.com/agente-oxidante/>
- [24] Sedecal. Recuperado de: http://www.sedecal.com/sedecal.com/files/descargas/Sedecal_descargas_10.pdf
- [25] Peróxido de hidrógeno seguridad y manejo. (2018). Solvay Chemicals, Inc. Recuperado de: <https://www.solvay.us/en/binaries/HH-2323-sp-236797.pdf>
- [26] Peróxido de hidrógeno: peligros, efectos en salud y controles. Seguridad Minera. (2016). Recuperado de: <http://www.revistaseguridadminera.com/materiales-peligrosos/peroxido-de-hidrogeno>
- [27] Proceso químico. (sin fecha). Conocimiento con todos y para todos. Recuperado de https://www.ecured.cu/Proceso_qu%C3%ADmico
- [28] J. Solis, (2013). Adsorción de colorante amarillo 5 tartracina en compuestos tipo Hidrotalcita Mg/ Al y Mg/Al/F. (Tesis). Instituto Politécnico Nacional.
- [29] J. M. Smith, H.C. Van Ness, M.M. Abbott, Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química. Editorial McGraw-Hill. Pág. 606
- [30] R.H. Perry, D. W. Green. (2010), Manual del ingeniero químico volumen III, Editorial McGraw-Hill. Pág. 4-24

- [31] W.L. McCabe, J.C. Smith, P. Harriott, Operaciones Unitarias en Ingeniería Química, Editorial McGraw-Hill, Pag 875-922
- [32] L. Ai, C. Zhang, L. Meng. (2011), Adsorption of methyl orange from aqueous solution on hydrothermal synthesized Mg-Al layered double hydroxide, Journal of Chemical and Engineering Data. Pag 4217-4225.
- [33] Forgacs, E., Cserhati, T., Oros, G., (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. Environmental. Int. 30: 953–971.
- [34] Procesos biológicos. Ciencias Naturales. Recuperado de: <https://sites.google.com/site/unespaciobiologico/contenido/procesos-biologicos>
- [35] McMullan, G., Meehan, C., Conneely, A., Kirby, N., Robinson, T., Nigam, P., Banat, I. M., Marchant, R. and Smyth, W. F. (2001) Microbial decolorization and degradation of textile dyes. Applied Microbiology and Biotechnology 56: 81-87.
- [36] Delee, W., O'Neill, C., Hawkes, F.R., Pinheiro, H.M., (1998). Anaerobic treatment of textile effluents: a review. Journal Chemistry Technol. Biotechnology. 73: 323–335.
- [37] 147. Van der Zee, F.P., Villaverde, S., (2005). Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes – a short review of bioreactor studies. Water Resource, 39: 1425–1440.
- [38] E. S. Bireller, P. Aytar, S. Gedikli, A. Cabuk, Removal of some reactive dyes by untreated and pretreated saccharomyces cerevisiae, an alcohol fermentation waste. J. Sci. Ind. Res. 71 (2012) 632-639.
- [39] A. Çabuk, S. Gedikli, P. Aytar, M. Çelikdemir, Color removal of reactive textile dyes from aqueous solution by raw and modified fungal biosorbent. Env. Eng. Manag. J. 14 (2015) 2353-2364.
- [40] V. K. Gupta, R. Jain, S. Varshney. (2007) Electrochemical removal of the hazardous dye Reactofix Red 3 BFN from industrial effluents. J. Colloid Interface Sci. 312 292-296.
- [41] K. Wantala, C. Khamjumphol, N. Thananukool, A. Neramittagapong, Degradation of Reactive Red 3 by heterogeneous. (2015) Fenton-like process over iron-containing RH-MCM- 41 assisted by UV irradiation. Desalin. Water Treat. 54 699-706.
- [42] K.K.P. Rivera, M.D.G. de Luna, T. Suwannaruang, K. Wantala, (2016). Photocatalytic degradation of reactive red 3 andalachlor over uncalcined Fe–TiO₂ synthesized via hydrothermal method. Desalin. Water Treat. 57 22017-22028.

- [43] Neamtu, M., Yediler, A., Siminiceanu, L., Macoveanu, M. & Kettrup, A. (2004). Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes—a comparative study. *Dyes Pigm.* 60(1), Pág. 61–68.
- [44] Sun, J. H., Sun, S. P., Fan, M. H., Guo, H. Q., Qiao, L. P. & Sun, R. X. (2007a) A kinetic study on the degradation of p-nitroaniline by Fenton oxidation process. *J. Hazard. Mater.* 148 (1–2), Pág. 172–177.
- [45] Domènech X., Jardim W y Litter M. (2004). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. Pág. 8.
- [46] Meric, S., Kaptan, D., Tunay, C., (2003). Removal of color and COD from a mixture of four reactive azo dyes using Fenton oxidation process. *Journal Environmental Science Health Part A-Toxic/Hazard. Subst. Environ. Engineering* 38: Pág 2241–2250.
- [47] Salas G. (2010). Tratamiento por oxidación avanzada (reacción fenton) de aguas residuales de la industria textil, *Rev. Per. Quím. Ing. Quím.* Vol. 13 N. 0 1, Pág. 33
- [48] Ocampo D, Restrepo G., Marín J., et al. (2011). Fotocatálisis Heterogénea y Foto-Fenton Aplicadas al Tratamiento de Aguas de Lavado de la Producción de Biodiesel Disponible en:
https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-07642011000200005
- [49] M.R. Sohrabi, A. Khavaran, S. Shahab Shariati, S. Shayan Shariatiet, Removal of Carmoisine edible dye by Fenton and photo Fenton processes using Taguchi orthogonal array design. *Arabian J. Chem.* (2014). In press.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.02.019>
- [50] Técnicas de análisis químico superficies. Recuperado de.
<https://ssyf.ua.es/es/formacion/documentos/cursos-programados/2012/especifica/tecnicas-instrumentales-en-el-analisis-de-superficie/26-noviembre-tecnicas-de-analisis-quimico-superficies.pdf>
- [51] La microscopía electrónica de barrido SEM (I) Concepto y usos. Patologías y construcción. Recuperado de: <https://www.patologiasconstruccion.net/2012/12/la-microscopia-electronica-de-barrido-sem-i-concepto-y-usos/>
- [52] Microscopía electrónica de barrido (SEM). The solid Word. Imagen. Recuperado de: <https://metodosexperimentales.wordpress.com/microscopia-electronica-de-barrido-sem/>
- [53] Análisis XRD general para de identificación de fase/composición. Recuperado de: <https://www.rigaku.com/es/products/xrd/miniflex/app005>

- [54] González. J. (2015). Esquema del sistema de Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X. Researchgate. Imagen. Recuperado de:
https://www.researchgate.net/figure/Figura-36-Esquema-del-sistema-de-Espectroscopia-Foelectrónica-de-Rayos-X_fig4_281230324
- [55] R. Díaz, J. Cruz, R. Ocampo, Fourier Transform Infrared Spectroscopic Comparison of Cu, Co/Si-Al-Zeolite Catalysts Prepared by a Combined Sol-Gel Method. *Langmuir* 13 (1997) 6861 – 6863
- [56] Z.L. Wu, C. H.Wang, B. Zhao, J. Dong, F. Lu, W.H. Wang, W.C. Wang, G.J. Wu, J.Z. Cui, P. Peng Cheng. (2016) Semi-Conductive Copper–Organic Framework with Two Types of Photocatalytic Activity. *Angewandte Chemie International Edition*. 55 4839–5095.
- [57] R.G. Zepp, Factors Affecting the Photochemical Treatment of Hazardous Waste. *Environ. Sci. Technol.* 22 (1988) 256 – 262.
- [58] E. M. Elgendy, N.A. Al-Zahrani, Comparative Study of Natural and Synthetic Food Additive Dye Amaranth” through Photochemical Reactions. *Inter. J. Sci. Res.* 4 (2015) 827-832.