



UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA

CENTRO UNIVERSITARIO DE LOS VALLES

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

Ameca, Jalisco a 13 de Marzo del 2019

**Junta Académica del Programa
Doctorado en Ciencias Físico Matemáticas
del Centro Universitario de los Valles**

Presente:

En mi carácter de directora de tesis del trabajo recepcional titulado: **“TRATAMIENTO DE VINAZA DE TEQUILA POR MEDIO DE COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN Y FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA EMPLEANDO NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 ”**, que presenta la **Mtra. Alicia Rodríguez Arreola** con código **397416095** expongo que lo he revisado y que a mi juicio cumple con los requisitos metodológicos y de contenido, para que pueda ser sometida al examen recepcional correspondiente al Doctorado en Ciencias Físico Matemáticas con orientación en Nanociencias.

Por lo antes expuesto, me permito emitir el presente oficio de liberación del trabajo recepcional, con la finalidad de que pueda llevarse a cabo la defensa del mismo.

Atentamente

Mra. Alejandra Carreón A.

Dra. María Alejandra Carreón Álvarez

Profesor Investigador Asociado B

Centro Universitario de los Valles, Universidad de Guadalajara



UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA
CENTRO UNIVERSITARIO DE LOS VALLES
Departamento de Ciencias Naturales y Exactas

Ameca, Jalisco a 12 de Marzo del 2019

**Junta Académica del Programa
Doctorado en Ciencias Físico Matemáticas
del Centro Universitario de los Valles**

Presente:

En nuestro carácter de lectores de tesis del trabajo recepcional titulado: "TRATAMIENTO DE VINAZA DE TEQUILA POR MEDIO DE COAGULACIÓN FLOCULACIÓN Y FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA EMPLEANDO NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 ", que presenta la Mtra. Alicia Rodríguez Arreola. con código 397416095 exponemos que lo hemos revisado y que a nuestro juicio cumple con los requisitos metodológicos y de contenido, para que pueda ser turnado y programado para el examen recepcional correspondiente al Doctorado en Ciencias Físico Matemáticas con orientación en Nanociencias.

Atentamente

Dr. Celso Velásquez Ordóñez
Profesor Investigador Titular "C",
Universidad de Guadalajara

Dr. Víctor Manuel Rentería Tapia
Profesor Investigador Titular "A",
Universidad de Guadalajara

Dr. Marciano Sánchez Tizapa
Profesor Investigador Titular "A",
Universidad de Guadalajara

Ocotlán, Jalisco; 14 de Marzo del 2019.

**Junta Académica del Programa
Doctorado en Ciencias Físico Matemáticas
del Centro Universitario de los Valles**

Presente:

En mi carácter de lector del trabajo recepcional titulado: **“TRATAMIENTO DE VINAZA DE TEQUILA POR MEDIO DE COAGULACIÓN-FLOCULACIÓN Y FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA EMPLEANDO NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 ”**, que presenta la **Mtra. Alicia Rodríguez Arreola** con código **397416095**, expongo que lo he revisado y que a mi juicio cumple con los requisitos metodológicos y de contenido para que pueda ser sometida al examen recepcional correspondiente al Doctorado en Ciencias Físico Matemáticas con orientación en Nanociencias.

Por lo antes expuesto, me permito emitir el presente oficio de liberación del mencionado trabajo recepcional, con la finalidad de que pueda llevarse a cabo la defensa del mismo.

Atentamente:



Dra. Florentina Zurita Martínez
Profesor Investigador Titular “C”
Centro Universitario de la CIÉNEGA
Universidad de Guadalajara



UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA

CENTRO UNIVERSITARIO DE LOS VALLES

COORDINACIÓN DE DOCTORADO EN CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

Oficio DCFM/090/2019

Mtro. Abraham Vega Tapia.
Coordinador de Control Escolar
CUVALLES

PRESENTE

Por este medio hago de su conocimiento que durante la sesión de la junta académica del día 12 de Febrero de 2019, fue revisado el expediente de la alumna del Doctorado en Ciencias Físico Matemáticas *Mtra. Alicia Arreola Rodríguez* con código 397416095. En esta reunión la junta Académica dictamino que SI CUMPLE con los requisitos para optar por el grado de Doctor en Ciencias Físico-Matemáticas con orientación en Nanociencias con el tema titulado **“TRATAMIENTO DE VINAZA DE TEQUILA POR MEDIO DE COAGULACIÓN FLOCULACIÓN Y FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA EMPLEANDO NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 ”**.....

Por tal motivo, le informamos que el examen de grado se efectuará el día 29 de Marzo del 2019 a las 12:00 hrs en la sala de Servicios Académicos de la biblioteca del Centro Universitario de los Valles. Al respecto le solicito atentamente la elaboración del acta correspondiente.

Asimismo le comunico que la designación del jurado de examen de grado está integrado por:

- **Dr. Víctor Manuel Rentería Tapia. (Presidente).**
- **.Dr. Celso Velásquez Ordóñez (Secretario).**
- **Dra. María Alejandra Carreón Álvarez (Vocal).**
- **Dra. Florentina Zurita Martínez (Vocal).**
- **Dr. Marciano Sánchez Tizapa. (Vocal).**

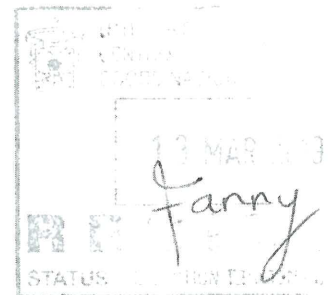
Sin otro particular aprovechamos la oportunidad para reiterarle mi atenta y distinguida consideración.

ATENTAMENTE
“PIENSA Y TRABAJA”

Ameca, Jalisco, a 12 de Marzo de 2019

Vo.Bo. Dr. Ramon Goyas Mejía
Coordinador de Posgrado

Dr. Celso Velásquez Ordóñez
Coordinador de Doctorado en
Ciencias Físico Matemáticas.



c.c.p Archivo

UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA
C. UNIVERSITARIO
DE LOS VALLES
Coordinación de Doctorado
en Ciencias Físico Matemáticas



Universidad de Guadalajara

Centro Universitario de los Valles

**“TRATAMIENTO DE VINAZA DE TEQUILA POR MEDIO DE COAGULACIÓN-
FLOCULACIÓN Y FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA EMPLEANDO
NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 ”**

**Tesis que para obtener el título de Doctorado en Ciencias Físico-
Matemáticas con Orientación en Nanociencias**

Presenta

M. en C. Alicia Rodríguez Arreola

Director: Dra. María Alejandra Carreón Alvarez

Co-director: Dr. Marciano Sánchez Tizapa

Ameca, Jalisco. 2019



Universidad de Guadalajara

Centro Universitario de los Valles

**“TRATAMIENTO DE VINAZA DE TEQUILA POR MEDIO DE COAGULACIÓN-
FLOCULACIÓN Y FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA EMPLEANDO
NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 ”**

**Tesis que para obtener el título de Doctorado en Ciencias Físico-
Matemáticas con Orientación en Nanociencias**

Presenta

M. en C. Alicia Rodríguez Arreola

Director: Dra. María Alejandra Carreón Alvarez

Co-director: Dr. Marciano Sánchez Tizapa

Ameca, Jalisco. 2019

A mis padres Alicia y Abundio, a mis hermanos Alejandro, Alberto y Ariana por su presencia, apoyo incondicional y forma de existir. Para ellos mi eterna admiración y agradecimiento.

Agradecimientos

- Al CONACyT y al Centro Universitario de los Valles (CUValles) de la Universidad de Guadalajara (UDG) por la beca y el apoyo otorgado al No. 279937 and CV/XVI/32/2017.
- A mi directora de tesis, Dra. María Alejandra Carreón Álvarez por el apoyo otorgado hasta la conclusión de la tesis.
- A mi codirector, Dr. Marciano Sánchez Tizapa por los conocimientos, experiencias y apoyo otorgados, siempre con disposición y paciencia.
- A los doctores Celso Velázquez Ordoñez y Víctor Rentería Tapia, por sus contribuciones y consejos en cada evaluación de tesis.
- Al Instituto de Energías Renovables de la Universidad Nacional Autónoma de México (IER-UNAM), Temixco, Morelos por concedernos el uso de instalaciones y equipo para poder realizar.
- Al Dr. José Luis Rodríguez López, investigador titular B, miembro del SNI, nivel 2, de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C. (IPICYT), por su colaboración en los estudios de TEM de las nanopartículas de TiO₂.
- Al Consejo Regulador del Tequila (CRT) por las facilidades en el suministro de las muestras de vinaza de tequila.
- Al Dr. Alex Guillen Bonilla, profesor investigador titular A, miembro del SNI nivel 1, del Departamento de Ciencias Computacionales e Ingenierías del CUValles de la UDG, por su colaboración en el estudio de MEB de muestras de vinaza de tequila.
- Se agradece al Laboratorio de Medio Ambiente y Energías Renovables (LAMAYER) por facilitar sus instalaciones y equipos para el desarrollo de trabajo experimental referente a esta Tesis.
- Se agradece al Centro de Investigación en Nanociencias y Nanotecnologías por permitir el uso de sus instalaciones y equipo analítico.
- Al Dr. Juan Pablo Morán Lázaro, miembro del cuerpo académico del área de Semiconductores Nanoestructurados del Departamento de Ciencias

Computacionales e Ingenierías del Centro Universitario de los Valles, por su colaboración en el estudio por XRD de las nanopartículas de TiO₂.

- A la Dra. Irma Idalia Rangel Salas, profesora investigadora titular del Departamento de Química del Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías (CUCEI) de la UDG, por compartir información y suministrarnos fenol.
- Se agradece al Laboratorio de Ciencia Básica del CUValles por el apoyo en el desarrollo del trabajo experimental correspondiente a esta tesis.
- A mis compañeros y amigos de la Maestría y Doctorado en Ciencias Físico Matemáticas con Orientación en Nanociencias del CUValles de la UDG, por hacer más agradable el tiempo de estudio y a todas aquellas personas que me han apoyado de una u otra manera durante la realización de este trabajo de tesis.

Índice general

Índice general	I
Índice de figuras	IV
Índice de tablas	VI
Nomenclatura	VII
Resumen	1
Abstract	2
Capítulo 1	
1. Introducción	3
1.1. Justificación	5
1.2. Hipótesis	7
1.3. Objetivo general	7
1.4. Objetivo específicos	8
Capítulo 2	
2. Antecedentes	9
2.1. Nanociencia y Nanotecnología	9
2.2. Dióxido de titanio: propiedades y aplicaciones	11
2.3. Método sol gel	13
2.4. Tamaño de partícula y cristal: importancia en los procesos fotocatalíticos	17
2.5. Prueba de jarras	18
2.6. Reactor tipo batch	19
2.7. Tipos de tratamientos de aguas residuales más comunes	19
2.7.1. Procesos biológicos: aerobios y anaerobios	19
2.7.2. Coagulación/floculación	21
2.7.3. Sedimentación	26
2.7.4. Procesos de oxidación avanzada	27
2.7.4.1. Fotólisis	28
2.7.4.2. Fotocatálisis heterogénea empleando dióxido de titanio	30
2.7.4.3. Brecha de energías prohibidas	34
2.8. El pH y la temperatura en el proceso fotocatalítico	36
2.9. Vinaza de tequila: origen, composición e impacto ambiental	37
2.10. Fenol: toxicidad y tratamiento por fotocatalisis heterogénea empleando dióxido de titanio	39
2.11. Melanoidinas y reacción de Maillard	41

2.12.	Tipos de tratamientos de vinaza de tequila: estado del arte	44
2.12.1.	Procesos biológicos: aerobios y anaerobios para el tratamiento de vinaza de tequila	45
2.12.2.	Coagulación/floculación para tratamiento de vinaza de tequila	48
2.12.3.	Procesos de oxidación avanzada para el tratamiento de vinaza de tequila	51
2.12.4.	Procesos de oxidación avanzada para el tratamiento de vinaza distinta a la del tequila	53
Capítulo 3		
3.	Experimentación	58
3.1.	Parte 1: Nanopartículas de dióxido de titanio	58
3.1.2.	Síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio por el método sol-gel	58
3.1.3.	Técnicas de caracterización de nanopartículas de dióxido de titanio	62
3.1.3.1.	Difracción de rayos X	62
3.1.3.2.	Espectroscopia de luz UV-vis	63
3.1.3.3.	Espectroscopia Raman	64
3.1.3.4.	Microscopia electrónica de transmisión	65
3.1.3.5.	Dispersión de luz dinámica	65
3.2.	Parte 2: Vinaza de tequila	67
3.2.1.	Pretratamiento de vinaza de tequila por coagulación/floculación orgánica e inorgánica	67
3.2.2.	Pretratamiento de vinaza de tequila por coagulación/floculación orgánica	68
3.2.3.	Pretratamiento de vinaza de tequila por coagulación/floculación inorgánica	68
3.2.4.	Procesos de oxidación avanzada en el tratamiento de vinaza de tequila	72
3.2.5.	Tratamiento de vinaza de tequila por fotólisis	73
3.2.6.	Tratamiento de vinaza de tequila por peróxido de hidrógeno	73
3.2.7.	Tratamiento de vinaza de tequila por fotólisis y peróxido de hidrógeno	74
3.2.8.	Tratamiento de vinaza de tequila por fotocatalisis heterogénea usando nanopartículas de dióxido de titanio	74
3.2.9.	Tratamiento de vinaza de tequila clarificada por fotocatalisis heterogénea usando nanopartículas de dióxido de titanio	75
3.2.10.	Tratamiento de vinaza de tequila clarificada por fotocatalisis heterogénea usando nanopartículas de dióxido de titanio y peróxido de hidrógeno	75
3.2.11.	Análisis de varianza	79
3.2.12.	Técnicas de caracterización de la vinaza de tequila	79
3.2.12.1.	Espectroscopia de luz UV-vis	79
3.2.12.2.	Espectroscopia Raman	80
3.2.12.3.	Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier y reflectancia total atenuada	80
3.2.12.4.	Microscopia electrónica de barrido	82

3.2.12.5.	Cromatografía de gases acoplado a espectroscopia de masas: determinación de fenol	83
Capítulo 4		
4.	Resultados y discusión	84
4.1.	Parte 1: Caracterización de nanopartículas de dióxido de titanio	84
4.1.1.	Difracción de rayos X	84
4.1.2.	Espectroscopia UV-vis	88
4.1.3.	Espectroscopia Raman	91
4.1.4.	Microscopía electrónica de transmisión	92
4.1.5.	Dispersión de luz dinámica	96
4.2.	Parte 2: Tratamiento y caracterización de vinaza de tequila	96
4.2.1.	Tratamiento de vinaza de tequila por coagulación/floculación	97
4.2.2.	Fotocatálisis heterogénea	99
4.2.3.	Análisis de varianza	104
4.2.4.	Espectroscopia UV-vis	105
4.2.5.	Espectroscopia Raman	106
4.2.6.	Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier y reflectancia atenuada	108
4.2.7.	Microscopia electrónica de barrido	111
4.2.8.	Cromatografía de gases y espectrometría de masas	120
Capítulo 5		
5.1.	Conclusiones	127
5.2.	Trabajo a futuro	128
	Listado de referencias	129

Índice de figuras

2.1	Proceso sol-gel	16
2.2.	Diferencias entre tamaño de partícula (o grano) y tamaño de cristal: 1) tamaño de partícula (o grano), 2) tamaño de cristal	17
2.3.	Fotocatálisis empleando TiO ₂ como catalizador	32
2.4.	Bandas de energía de materiales conductores, semiconductores y aislantes	36
2.5.	Producción de melanoidinas (componentes responsables de la coloración marrón de la vinaza) a partir de las reacciones de Maillard.	43
2.6.	Uso directo de la vinaza: a) compostaje y b) fertirrigación	45
2.7.	Tratamiento de vinaza por procesos biológicos: a) aerobio y b) anaerobio .	46
2.8.	Tratamiento de vinaza por CF/sedimentación: a) formación de flóculos y b) sedimentación de lodos y clarificación de vinaza de tequila	49
2.9.	POA: reactor fotocatalítico utilizado en el tratamiento de aguas	53
3.1.	Proceso sol-gel para la elaboración de NPs-TiO ₂	61
3.2.	Espectrofotómetro de UV-vis, modelo UV-3600, marca Shimadzu.	63
3.3.	Microscopio Raman, marca Thermo Scientific DXR 633 nm	64
3.4.	Equipo de dispersión de luz dinámica, ZSizer NanoZS90 Malvern Instruments	66
3.5.	Proceso de CF usando CF ₀ : quitosano y Ca(OH) ₂	67
3.6.	Proceso de CF usando CF _i : Al ₂ (SO ₄) ₃ y Ca(OH) ₂	70
3.7.	Material empleado en los procesos de tratamiento de vinaza por POAs . .	77
3.8.	Configuración experimental para los procesos de fotólisis y F-H: a) reactor tipo batch conteniendo vinaza de tequila; b) reactor cubierto con papel de aluminio	77
3.9.	Equipo FTIR-ATR: Infrared Spectrometer Varian 660 FT-IR with Pike ATR Accessory	81
3.10.	a) Microscopio electrónico de barrido FE-SEM Tescan Mira3, b) magnetron de revestimiento de pulverización de plasma compacta con objetivo de oro	82
4.1.	XRD de muestras a) ST, b, c, d) muestras de TiO ₂ obtenidas a una temperatura de 200°C (S5, S6 y S9). e, f, g) 300°C (S1, S2 y S8). h, i, j, k) 400°C (S3, S4, S7, S10). l) SA. A: anatasa. R: rutilo. NR: dato no reportado	86
4.2.	Tamaños de cristal de muestras de TiO ₂ obtenidos por el método sol-gel. b, c, d) muestras de TiO ₂ (S5, S6 y S9) obtenidas a 200°C. e, f, g) (S1, S2 y S8) a 300°C. h, i, j, k) (S3, S4, S7, S10) a 400°C	87
4.3.	Espectros UV-vis de la muestra ST, las NPs-TiO ₂ obtenidas en los diez procesos de síntesis (S-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10) y la muestra SA	89
4.4.	Band gap de NPs TiO ₂ : (αhν) ² vs. E(eV)	90
4.5.	Espectroscopia Raman de NPs-TiO ₂ tratadas térmicamente a temperaturas de (a) 200, (b) 300 y (c) 400°C por 1 hora. A: Anatasa. R: Rutilo	92
4.6.	a) TEM de S7: a) imagen TEM; b) distribución de tamaños de granos . . .	94

4.7.	a) TEM de SA:a) imagen TEM; b) distribución de tamaños de granos . . .	95
4.8.	DLS de una solución coloidal de nanopartículas de TiO ₂ (notar que la escala del eje X es logarítmica).	96
4.9.	Porcentajes de reducción de los parámetros SST, color y DQO evaluados en el tratamiento de vinaza de tequila, y aspectos de las soluciones después de los tratamientos	102
4.10.	Parámetros evaluados por el modelo estadístico de ANOVA para cada tipo de tratamiento de vinaza de tequila aplicado: a) SST, b) Color y c) DQO	105
4.11.	Espectro de absorción de luz UV-vis correspondiente a la vinaza de tequila cruda y tratada, vinaza cruda (1), CF _i (prueba 7), S7 (prueba 13), SA (prueba 15), la línea negra corresponde a la muestra de agua destilada utilizada como un blanco	106
4.12.	Espectroscopia Raman de la vinaza de tequila antes y después de ser tratada: vinaza cruda (1); vinaza tratada por CF _i (prueba 7); vinaza tratada usando S7 (prueba 13), y SA (prueba 15)	108
4.13.	Espectro infrarrojo de muestras de vinaza de tequila sin y con tratamiento por CF _i , F-H-S7 y F-H-SA	110
4.14.	Zoom de la región del espectro infrarrojo de muestras de vinaza de tequila sin y con tratamiento por CF _i , F-H-S7 y F-H-SA, en el rango de frecuencias de aproximadamente 1000-1500 cm ⁻¹	111
4.15.	SEM de partículas sólidas de la vinaza de tequila	113
4.16.	SEM de partículas sólidas de la vinaza de tequila	115
4.17.	SEM de partículas sólidas de la vinaza de tequila	117
4.18.	SEM de partículas sólidas de la vinaza de tequila	119
4.19.	Concentración de fenol en vinaza de tequila sin tratamiento (prueba 1), con tratamiento por CF _i (prueba 7) y con los tratamientos por F-H usando S7 (prueba 13) y SA (prueba 15)	121
4.20.	Mecanismo de oxidación del fenol por F-H empleando NPs-TiO ₂	125
4.21.	Análisis por cromatografía de gases de las muestras de vinaza de tequila sin tratamiento (prueba 1), con tratamiento por CF _i (prueba 7) y con los tratamientos por F-H usando S7 (prueba 13) y SA (prueba 15)	126

Índice de tablas

2.1.	Ventajas y desventajas del uso de nanopartículas de NPs-TiO ₂	13
2.2.	Ventajas y desventajas de la aplicación del método de síntesis de nanomateriales por sol-gel	16
2.3.	Ventajas y desventajas del proceso de F-H empleando NPs-TiO ₂	34
2.4.	Proceso de las reacciones de Maillard	44
2.5.	Tratamiento de vinaza de tequila por métodos biológicos	47, 48
2.6.	Tratamiento de vinaza de tequila por CF	50, 51
2.7.	Tratamiento de vinaza por F-H-TiO ₂	54-56
3.1.	Parámetros aplicados en cada síntesis para la obtención de NPs- TiO ₂ . . .	60
3.2.	Masas de polvos de TiO ₂ obtenidos de manera práctica por el método sol-gel	60
3.3.	Parámetros considerados para el análisis por DLS dispersión de luz dinámica por el equipo ZSizer NanoZS90 de Malvern Instrument. La temperatura de operación fue de 25°C	66
3.4.	Condiciones experimentales para el pretratamiento de vinaza de tequila empleando CF ₀	68
3.5.	Condiciones experimentales para el pretratamiento de vinaza de tequila empleando CF _i	71
3.6.	Condiciones óptimas para el tratamiento de vinaza de tequila por CF ₀ y CF _i	72
3.7.	Factores considerados en el tratamiento de vinaza de tequila	78
4.1.	Band gap de NPs-TiO ₂ tratadas térmicamente a temperaturas de 200, 300 y 400°C	91
4.2.	Características físico-químicas de la vinaza de tequila cruda	97
4.3.	Porcentajes de reducción obtenidos en los pretratamientos de vinaza de tequila empleando CF ₀	98
4.4.	Eficiencias de reducción obtenidos en los pretratamientos de vinaza de tequila empleando CF _i	99
4.5.	Pruebas de tratamiento aplicados a la vinaza de tequila	101
4.6.	Tipos de tratamientos de vinaza de tequila y porcentajes de reducción de parámetros	103
4.7.	Átomos y % atómico del análisis SEM de las partículas sólidas de la vinaza de tequila	114
4.8.	Átomos y % atómico del análisis SEM de las partículas sólidas de la vinaza de tequila	116
4.9.	Átomos y % atómico del análisis SEM de las partículas sólidas de la vinaza de tequila	118
4.10.	Átomos y % atómico del análisis SEM de las partículas sólidas de la vinaza de tequila	120
4.11.	Parámetros obtenidos del análisis de la vinaza de tequila por CG-EM . . .	126

Nomenclatura

<i>AD</i>	Anaerobic digestion. Digestión anaerobia
$Al_2(OH)_3$	Hidróxido de aluminio
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$	Sulfato de aluminio hidratado o alumbre
<i>ANOVA</i>	Analysis of variance. Análisis de varianza
<i>APHA</i>	American Public Health Association
<i>A, R</i>	Porcentajes presentes en el TiO_2 de las fases cristalinas anatasa y rutilo
<i>at. (%)</i>	Porcentaje atómico
<i>Batch</i>	Por lotes
<i>BR</i>	Bioremediación
<i>BT</i>	Biológicamente tratada
$Ca(OCOR)_2$	Sal de calcio del ácido carboxílico
$Ca(OH)_2$	Hidróxido de calcio, proceso de sedimentación
<i>CF</i>	Coagulación/Floculación
<i>CFi</i>	Coagulante/Floculante inorgánico (sulfato de aluminio, $Al_2(SO_4)_3$)
<i>CFo</i>	Coagulante/Floculante orgánico (uso de quitosano)
<i>CG-EM</i>	Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas
C_6H_5OH	Fenol

<i>CIATEJ</i>	Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco, A. C.
<i>COLFLOC®</i>	Polímero orgánico catiónico
<i>COT</i>	Carbón orgánico total
<i>CRT</i>	Consejo Regulador del Tequila
<i>CSTR</i>	Continuos stirred tank reactor. Reactor de tanque agitado continuo
<i>CUCEI</i>	Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías
<i>Degussa P-25</i>	Nanopartículas de dióxido de titanio de la marca comercial Degussa P-25
<i>Dil</i>	Dilución
<i>DLS</i>	Dynamic light scattering. Dispersión dinámica de la luz
<i>DQO</i>	Demanda química de oxígeno
e^-	Electrón
<i>ec.</i>	Ecuación
<i>ecs.</i>	Ecuaciones
E_g	Banda de energías prohibidas o band gap
<i>F-H</i>	Fotocatálisis heterogénea
<i>F-H-Nb₂O₅-TiO₂</i>	Fotocatálisis heterogénea usando una mezcla de partículas de TiO ₂ y Nb ₂ O ₅
<i>F-Hs</i>	Fotocatálisis heterogénea solar
<i>F-H-TiO₂</i>	Fotocatálisis heterogénea usando partículas de

	TiO ₂
<i>F-H-TiO₂GBi</i>	Fotocatálisis heterogénea usando partículas de TiO ₂ inmovilizadas en perlas de vidrio
<i>FTIR-ATR</i>	Fourier transform infrared spectroscopy FTIR-ATR Espectroscopia de infrarrojo en el modo de reflectancia total atenuada
<i>FWHM</i>	Full width at half maximum. Ancho del pico a la mitad de su altura
<i>h⁺</i>	Hueco
<i>HCl</i>	Ácido clorhídrico
<i>h,d</i>	Horas, días
<i>h/d</i>	Horas de irradiación por día
<i>HOCH₂-CHOH-CH₂OH</i>	Glicerol
<i>H₂O₂</i>	Peróxido de hidrógeno
<i>H₂SO₄</i>	Ácido sulfúrico
<i>HRT</i>	Hydraulic retention time. Tiempo de retención hidráulica
<i>hν</i>	Energía (relación Planck-Einstein) h: Constante de Planck: 4.14x10 ⁻¹⁵ eV.s ν: Frecuencia: c/λ c: Velocidad de la luz: 3.00x10 ¹⁷ nm/s λ: Longitud de onda (nm)

I_A	Intensidad del pico de difracción de la anatasa
I_R	Intensidad del pico de difracción del rutilo
IR	Infrared radiation. Radiación infrarroja
K	Constante de proporcionalidad de la ecuación de Debye-Scherrer
L_s	Luz solar
M	Materia orgánica
Min	Minutos
M_{oxi}	Materia orgánica oxidada por radicales *OH
M_{oxi}^*	Materia orgánica oxidada por radicales HO_2^*/O_2^{*-}
N_2	Gas nitrógeno como atmósfera de operación
NE	No eficiente-No existe remoción
NF	No funcional
NH_3	Amoníaco
NH_4Cl	Cloruro de amonio
NH_4OH	Hidróxido de amonio
NIR	Near infrared. Cercano infrarrojo
NR	No reportado
O_2^{*-}	Radicales superóxidos
O_2	Oxígeno molecular, diatómico o gas
*OH	Radicales hidroxilo

$*O_2H$	Radical perhidroxilo o hiperóxido
$*OR$	Grupo alcóxido
<i>PAM</i>	Poliacrilamida
<i>PGA</i>	Polyglutamic acid
	Ácido poli- γ -glutámico
<i>pH</i>	Potencial de hidrógeno
<i>POAs</i>	Procesos de oxidación avanzada
<i>PO-TT</i>	Cepas de hongos <i>P. ostreatus</i> 7992-Cepas de hongos <i>T. trogii</i> 8154
<i>Pt-Co</i>	Platino-Cobalto. Unidad producida al disolver un mg de platino/L en forma de ion cloro platinato. Proceso basado en la NMX-AA-045-SCFI-2001
R'	Ácidos grasos
R	Protón, ligando o alquilo
$R (\%)$	Porcentaje de eficiencia de reducción
<i>R-A-F</i>	Reactor anular fotocatalítico
<i>R-batch</i>	Reactor tipo batch
<i>ROH</i>	Alcohol
<i>ROM</i>	Alcóxido o alcoholato, donde R es un grupo alquilo, O un átomo de oxígeno y M un ión metálico u otro tipo de catión
$ROOCH_2C-HCCOOR-CH_2COOR$	Triglicérido

<i>RPM</i>	Revoluciones por minuto
<i>RPM_i</i>	Velocidad de agitación inicial de la solución a tratar por coagulación/floculación
<i>RPM_f</i>	Velocidad de agitación final de la solución a tratar por coagulación/floculación
<i>Rs-PP</i>	Reactor solar de placa plana
<i>S</i>	Síntesis de nanopartículas
<i>S7</i>	Nanopartículas de dióxido de titanio sintetizadas en el laboratorio
<i>SA</i>	Nanopartículas de dióxido de titanio de la marca comercial Aldrich
<i>SC</i>	Semiconductor
<i>S-C</i>	Semi-continuo
<i>SEM</i>	Scanning electron microscopy. Microscopia electrónica de transmisión
<i>Sol-Gel</i>	Técnica de elaboración de óxidos metálicos
<i>SST</i>	Sólidos suspendidos totales
<i>ST</i>	Material sólido de dióxido de titanio sin tratamiento térmico
<i>T</i>	Temperatura
<i>T (%)</i>	Porcentaje de transmitancia
<i>t₀</i>	Tiempo de agitación inicial rápida (5 minutos)
<i>t_c</i>	Tiempo de contacto

<i>TEM</i>	Transmission electron microscopy. Microscopia electrónica de transmisión
t_i	Tiempo de irradiación
$Ti(C_3H_6OH)_4$ ó <i>Ti-Isopropox</i>	Isopropóxido de titanio Isopropóxido de titanio
TiO_2	Dióxido de titanio
TiO_2 <i>AEROXIDE®</i>	Nanopartículas de dióxido de titanio de la marca Degussa Aeroxide P25
TiO_2 - <i>Aldrich</i>	Nanopartículas de dióxido de titanio de la marca comercial Aldrich
$Ti(OR)_{4-n}(OH)_n$	Alcóxido de titanio (isopropóxido de titanio) en medio acuoso
t_l	Tiempo en agitación lenta (60 minutos)
t_{f0}	Tiempo final en agitación lenta (30 minutos)
t_m	Tiempo en agitación media (5 minutos)
t_0	Tiempo en agitación inicial (5 minutos)
t_r	Tiempo en reposo
t_s	Tiempo en sedimentación (60 minutos)
t_a	Tiempo de agitación
<i>UASB</i>	Up flow Anaerobic Sludge Blanket Manta de lodos anaerobios de flujo ascendente
<i>UV</i>	Radiación Ultravioleta

<i>UV-vis</i>	Espectroscopia de luz ultravioleta-visible
<i>UV-VIS-NIR</i>	Ultravioleta visible y cercano infrarrojo
<i>V_c</i>	Vinaza cruda
<i>V_{cD}</i>	Vinaza cruda proveniente de destilería de alcohol
<i>V_{CDil}</i>	Vinaza de tequila diluida con agua
<i>V_{CFD}</i>	Vinaza clarificada (tratada por coagulación/floculación) proveniente de destilería de alcohol
<i>V_{c-líq-SN}</i>	Líquido sobrenadante de la vinaza cruda
<i>V_{CM}</i>	Vinaza mixta
<i>V_{cV}</i>	Vinaza cruda de vino
<i>VE</i>	Vinaza de la producción de alcohol etílico
<i>v₀</i>	Velocidad de agitación inicial rápida
<i>v₁</i>	Velocidad de agitación lenta
<i>v₁₀</i>	Velocidad de agitación lenta final
<i>v_m</i>	Velocidad de agitación media
<i>VTB</i>	Vinaza de tequila tratada por los métodos biológicos aerobio y anaerobio
<i>XRD</i>	X ray diffraction. Difracción de rayos X

Letras griegas y simbología

λ	Longitud de onda
B	Ancho del pico de la difracción más intensa a la altura media, medido en radianes
θ	Ángulo donde ocurre la difracción más intensa. Ángulo de Bragg

Resumen

Esta tesis presenta los resultados del tratamiento de la vinaza de tequila por medio de un proceso de coagulación floculación, combinado con fotocátalisis heterogénea, utilizando nanopartículas de dióxido de titanio comerciales y sintetizadas en nuestro laboratorio por la técnica sol-gel. Las nanopartículas de dióxido de titanio sintetizadas en el laboratorio fueron tratadas térmicamente a diferentes temperaturas durante 1 hora, y en conjunto con las nanopartículas comerciales fueron caracterizadas por difracción de rayos X, espectroscopia ultravioleta visible, espectroscopia Raman, microscopia electrónica de transmisión, y dispersión dinámica de la luz. Se observó que las nanopartículas presentaron concordancia entre el tamaño de grano y el tamaño de cristal, siendo los tamaños de 9 nm para el dióxido de titanio sintetizado y de 22 nm para el dióxido de titanio comercial, los anchos calculados de las brechas de energía prohibidas fueron del orden de 3 eV; en cuanto al análisis de su composición química por espectroscopia Raman se observó que tenía la composición química requerida. Referente a la vinaza de tequila, se le hizo caracterización fisico-química antes y después de ser tratada midiendo el pH, los sólidos suspendidos totales, el color, y la demanda química de oxígeno, utilizando las técnicas de espectroscopia ultravioleta visible, espectroscopia Raman, espectroscopia de infrarrojo, y cromatografía de gases. Los resultados de caracterización de la vinaza cruda mostraron que contiene varios compuestos, siendo uno de los más peligrosos el fenol. Con el procedimiento descrito en esta tesis de fotocátalisis heterogénea acoplado con coagulación floculación fue posible reducir significativamente los porcentajes de varios parámetros, como por ejemplo: los sólidos suspendidos totales (99.4%), el color (86%), y la demanda química de oxígeno (70%). Con respecto a la descomposición de fenol, se observó que con las nanopartículas sintetizadas en nuestro laboratorio se alcanzaron mayores porcentajes de 90% de reducción, contra el 46% alcanzado con las nanopartículas comerciales.

Abstract

This thesis describes the results of the treatment of raw tequila vinasse using heterogeneous photocatalysis coupled with a coagulation-flocculation process. For the photocatalysis process, we have used two types of titanium dioxide nanoparticles: i) nanoparticles synthesized in our laboratory by a sol-gel process; ii) commercial nanoparticles. The nanoparticles that were synthesized in our laboratory were annealed at several temperatures for 1 h, and together with commercial nanoparticles were characterized by X-ray diffraction, ultraviolet-visible and Raman spectroscopies, transmission electron microscopy, and dynamic light scattering. Titanium dioxide nanoparticles synthesized in our laboratory showed particle and crystallite size of 9 nm, while the commercial ones showed sizes of 22 nm. Band gap energy values were around 3 eV for all the materials, and the chemical composition analyzed by Raman spectroscopy showed characteristic signals of titanium dioxide. Tequila vinasse was characterized before and after the treatments measuring parameters as pH, total suspended solids, color and chemical oxygen demand, as well as ultraviolet-visible, infrared and Raman spectroscopies, and gas chromatography. Using the process described in this research of photocatalysis coupled with coagulation-flocculation it was possible to reduce total suspended solids (99.4%), color (86%), and chemical oxygen demand (70%). Raw tequila vinasse contained several compounds, including harmful ones, as the phenol, regarding the degradation of this compound, using nanoparticles synthesized in our laboratory we reached 90% of reduction, versus 46% reached with commercial nanoparticles.

Capítulo 1

1. Introducción

La vinaza es un residuo nocivo de la industria del tequila (Cedeño, 1995), debido a que se generan aproximadamente de 9-14 litros de vinaza por cada litro de tequila (Colin *et al.* 2016). En 2014 se produjeron 1,763 millones de litros de vinaza en el estado de Jalisco, México, que representan 88,145.50 toneladas de materia orgánica, lo cual a su vez equivale a la contaminación anual producida por 4'829,880 residentes (López *et al.* 2015). Por otro lado, Padilha *et al.* 2016, reportan que la producción de vinaza de tequila es cien veces más contaminante que los residuos domésticos. Los parámetros fisicoquímicos de este tipo de vinaza son 50-150 g.L⁻¹ de de la demanda química de oxígeno (DQO), 30-70% de la demanda biológica de oxígeno (DBO), temperaturas de 80-90 °C, pH de 3-5 y concentraciones de sólidos sedimentables de ~39,910 mg/L. La vinaza de tequila contiene compuestos orgánicos altamente tóxicos y recalcitrantes a la biodegradación, como los compuestos fenólicos, los cuales son uno de los elementos causantes de la coloración amarillo marrón de la vinaza, debido a la oxidación que presentan por efecto del oxígeno ambiental (Becerra, 2014). Por otra parte, la vinaza de tequila contiene sales de potasio y una variedad de metales pesados (Colin *et al.* 2016) como el arsénico, cadmio, cobre, cromo, mercurio, níquel, plomo, zinc y cianuros (Monroy, 1999). También, la vinaza de tequila es considerada como contaminante, debido a que al ser vertida en ríos y suelos, provoca serios problemas tales como: la reducción o agotamiento del oxígeno disuelto en las aguas debido a que la coloración marrón y la gran concentración de materia orgánica evitan la penetración de los rayos solares, impidiendo que la vegetación acuática lleve a cabo el proceso de fotosíntesis. Además, las vinazas producen salinización, acidez e impermeabilización del suelo (Santana *et al.* 2008; López *et al.* 2015; Moran *et al.* 2016).

Algunas vinazas similares a la del tequila han sido tratadas mediante procesos físico-químicos, como coagulación-floculación (López *et al.* 2015), biopolímeros (Ferral *et al.* 2016), tratamientos aeróbicos y anaeróbicos (Alonso *et al.* 1995; Harada *et al.* 1996), etc.

Sin embargo, se han observado mejores resultados utilizando tratamientos combinados, por ejemplo, tratamientos electroquímicos (Zayas *et al.* 2007) con procesos de oxidación avanzados (POAs) tales como ultravioleta visible (UV), radiofrecuencia de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) u ozono, fotocátalisis (utilizando TiO_2 u otros óxidos de metales), reacciones de Fenton y foto-Fenton (Riga *et al.* 2007; Navarro *et al.* 2005).

El catalizador TiO_2 es uno de los materiales más estudiados en la fotocátalisis debido a sus características tales como eficiencia fotocatalítica, bajo costo, baja toxicidad (según la Food and Drug Administration, 2010), alta estabilidad (Zhang *et al.* 2016), capacidad para degradar diversos contaminantes orgánicos, por ejemplo, compuestos aromáticos (Herrmann *et al.* 1993; Matos *et al.* 2016).

La actividad fotocatalítica de un material depende de las propiedades estructurales y de superficie del catalizador, tales como el band gap (E_g), el tamaño de partícula, la fase cristalina, la morfología, etc. (Padilha *et al.* 2016). La foto-actividad de la fase anatasa es debida a que tiene un mayor valor de la brecha de energía, banda prohibida o band gap que el rutilo, por lo tanto, se genera en su superficie una mayor cantidad de especies altamente oxidantes como los radicales libres hidroxilo, este atributo hace a este material atractivo para considerarlo en aplicaciones de reacciones catalíticas en donde logra degradar de manera parcial o total, diversos contaminantes orgánicos presentes en medios acuosos (Tian *et al.* 2006; Liu *et al.* 2008).

Padilha *et al.* (2013) investigaron el tratamiento de la vinaza de la caña de azúcar mediante un proceso de coagulación-floculación combinado con fotocátalisis heterogénea utilizando nanopartículas de TiO_2 -P25, logrando que la DQO se redujera hasta un 80%. En otro informe, los mismos autores investigaron el tratamiento de la vinaza de caña de azúcar con los mismos métodos pero comparando la efectividad de TiO_2 -P25 con la del material TiO_2 -34-Kronos y concluyeron que ambos catalizadores redujeron la demanda química de oxígeno (DQO) en un porcentaje del 85 y 63%, respectivamente (Padilha *et al.* 2016). En otro estudio similar, Vieneetha *et al.* (2013) investigaron el tratamiento de la vinaza de

alcohol mediante fotocatalisis heterogénea utilizando nanopartículas de TiO_2 de la marca comercial Aeroxide-P25 en combinación con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y obtuvieron reducciones del 60 y 75% para la DQO y el color, respectivamente.

Los estudios realizados anteriormente se han dirigido a efluentes similares a los de vinaza de tequila y, hasta donde sabemos, solamente ha sido publicado un trabajo de tesis (Abarca, 2017) que se ha enfocado en el tratamiento de vinaza de tequila por fotocatalisis heterogénea empleando TiO_2 .

Por los motivos antes expuestos, el primer objetivo de esta investigación es evaluar el tratamiento de vinaza de tequila mediante un proceso de coagulación/floculación acoplado al proceso de fotocatalisis heterogénea utilizando nanopartículas de TiO_2 (NPs- TiO_2) sintetizadas por sol-gel; mientras que el segundo objetivo fue comparar la eficiencia de la actividad fotocatalítica del TiO_2 comercial, frente al TiO_2 sintetizado por el proceso sol-gel. Para el proceso de coagulación/floculación, se usó un coagulante orgánico (quitosano) y otro inorgánico (sulfato de aluminio, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). También se investigó el porcentaje de remoción del fenol, el cual es uno de los contaminantes nocivos en la vinaza. Finalmente, para determinar de forma estadística si los contaminantes se redujeron significativamente después de los tratamientos, se llevó a cabo un análisis de varianza.

1.1. Justificación

La industria tequilera es de gran importancia económica para México y principalmente para el estado de Jalisco, donde se localiza la mayoría de las empresas certificadas para la fabricación del tequila. La creciente producción de tequila trae consigo el aumento de subproductos como el bagazo y la vinaza, esta última sustancia tiene un alto contenido de materia orgánica y una alta DQO, gran cantidad de sólidos totales (ST), valores ácidos de pH y alta temperatura. El alto contenido de materia orgánica y el color reducen la penetración de luz en ríos, lagos y lagunas provocando una reducción en la actividad fotosintética de la vegetación acuática; disminuyendo así, la concentración de oxígeno

disuelto y causando un deterioro de la vida acuática. Por otro lado, utilizar los suelos para la disposición final de la vinaza de tequila sin tratamiento alguno, puede favorecer la presencia de organismos patógenos para algunos cultivos o la laterización del suelo (por causa de las ceras que contiene la vinaza), las cuales endurecen los suelos e impiden el crecimiento de vegetación en los mismos (Juárez, 2012). Es urgente frenar el impacto ambiental de la industria tequilera y obligar a los responsables a que tomen medidas para disminuir la contaminación. Pocas compañías tequileras, pertenecientes a la iniciativa privada, llevan a la práctica el tratamiento de sus aguas residuales (vinazas). La mayoría tiende a descargar las vinazas de manera directa al drenaje o en las aguas superficiales, sin aplicar algún tratamiento previo. La Procuraduría Estatal de Protección al Ambiente (PROEPA) señaló de manera concreta que, en la ciudad de Tequila, Jalisco, aproximadamente un 75% de las industrias tequileras, descargan diariamente alrededor de 400 mil metros cúbicos de vinaza sin el tratamiento establecido por la norma ambiental de descarga: Norma Oficial Mexicana 001 de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (NOM-001-SEMARNAT-1996). Debido a que en México no se cuenta con una norma que regule las descargas de vinazas a suelos y cuerpos de aguas, es que se utilizan tanto la norma antes mencionada (NOM-001-SEMARNAT-1996), como la NOM-002-SEMARNAT-1996 o la norma regulatoria de disposición de aguas residuales de los Estados Unidos, EPA/625/R-04/108 (USEPA, 2004). Las tequileras realizan esfuerzos para cumplir estas normas, aplicando acciones de tratamiento primario que regulen la contaminación que generan con las descargas de las vinaza en acuíferos y suelos, evitando que este problema resulte muy negativo (periódico El Informador, 2016; Consejo Regulador del Tequila, CRT, 2018; Jiménez, 2018). Sin embargo, las tecnologías implementadas, distan mucho de ser sustentables. Por tal razón, es importante realizar estudios e implementar métodos que sean adecuados para el tratamiento de vinaza tequilera con el fin de reducir al máximo la cantidad de materia orgánica y color presentes en la misma.

Las técnicas físico-químicas de coagulación-floculación empleando sulfato de aluminio $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O]$ son las más utilizadas en procesos de tratamiento a escala piloto e

industrial para remover la alta carga orgánica presente en efluentes provenientes de la industria productora de bebidas alcohólicas, reduciendo considerablemente la concentración de sólidos suspendidos (SS), sólidos coloidales, color y DQO. Por otro lado, la fotocátalisis heterogénea es el proceso de oxidación avanzada (POA) más empleado en la degradación de distintos contaminantes orgánicos debido a la alta actividad fotocatalítica de las NPs-TiO₂ y el poder oxidante del peróxido de hidrógeno (H₂O₂) en presencia de luz UV y en condiciones de reacción a temperatura y presión atmosféricas. Este método puede ser una excelente vía para la degradación de contaminantes orgánicos tóxicos y bioresistentes presentes en la vinaza tequilera. Por estas razones, los POAs cobran cada vez más importancia en la investigación fundamental y aplicada.

1.2. Hipótesis

El tratamiento de vinaza de tequila por coagulación/floculación inorgánica [Al₂(SO₄)₃.18H₂O + Ca(OH)₂], acoplado al proceso de fotocátalisis heterogénea empleando nanopartículas de TiO₂ sintetizadas por sol-gel, H₂O₂ e irradiación UV, resultará en aplicaciones potencialmente eficientes, debido a su alta eficiencia para reducir la carga orgánica y degradar contaminantes orgánicos tóxicos y recalcitrantes.

1.3. Objetivo general

Verificar la posibilidad de lograr altas eficiencias en el tratamiento de vinaza de tequila por medio de fotocátalisis heterogénea empleando nanopartículas de TiO₂, aplicando un pre-tratamiento por coagulación/floculación para reducir las concentraciones de materia orgánica y compuestos tóxicos como el fenol.

1.4. Objetivos específicos

- Evaluar el tratamiento de la vinaza de tequila por coagulación/floculación acoplado con fotocátalisis heterogénea utilizando nanopartículas de TiO_2 sintetizadas por sol-gel.
- Comparar el rendimiento en fotocátalisis del TiO_2 sintetizado por sol gel en nuestro laboratorio, contra el TiO_2 comercial.
- Reducir la concentración de fenol de la vinaza de tequila.
- Determinar si los factores empleados fueron significativamente diferentes o no por medio de un análisis de varianza.

Capítulo 2

2. Antecedentes

2.1. Nanociencia y Nanotecnología

La Nanociencia tiene un multidisciplinario campo de investigación y es considerada una interface entre la Física, Química, Mecánica cuántica, moléculas y sólidos. Esta ciencia ha tenido un gran desarrollo debido a la necesidad de nuevas tecnologías (Ozin *et al.* 2006). La Nanotecnología es un campo emergente que abarca una amplia gama de tecnologías las cuales están actualmente en fase de desarrollo en nanoescala. Ésta desempeña un papel importante en el desarrollo de métodos innovadores para producir nuevos productos y equipos, reformular nuevos materiales y productos químicos con un mejor rendimiento, resultando en un menor consumo de energía y materiales, beneficiando al medio ambiente.

La Nanotecnología está dando posibilidades para remediar los problemas asociados con los procesos existentes de una manera sostenible. Las aplicaciones ambientales de la nanotecnología abordan el desarrollo de soluciones para los problemas ambientales existentes, medidas preventivas para problemas futuros derivados de las interacciones de energía y materiales con el ambiente, y los posibles riesgos que pueden ser impuestos por esta misma ciencia.

La Nanotecnología está centrada en el diseño, caracterización y aplicación de materiales y dispositivos a escala manométrica. Esta rama del conocimiento es una sub-clasificación de la tecnología en la ciencia de los coloides, Biología, Física, Química u otros campos científicos e implica el estudio de los fenómenos y la manipulación de materiales a escala nanométrica. Estos materiales y sistemas nanométricos frecuentemente exhiben cambios novedosos y significativos en sus propiedades físicas, químicas y biológicas debido a su tamaño y estructura.

Otro aspecto único de la Nanotecnología es el gran incremento de la proporción del área superficial con respecto al volumen, lo cual abre nuevas posibilidades en las ciencias basadas en el estudio de superficies (Mansoori *et al.* 2008). La ciencia de superficies de óxidos metálicos es un campo relativamente joven que goza de un rápido crecimiento, debido a que las superficies de óxidos metálicos juegan un papel importante en campos como la adsorción y catálisis, debido a la presencia de geometrías estructurales con diferentes conductividades eléctricas, y la alta reactividad química, así como la gran relación superficie/volumen (Diebold, 2003; Shen *et al.* 2009; Li *et al.* 2011; Maturana, 2012).

La nano-estructuración de materiales ha abierto una nueva dimensión y el tamaño del material se ha convertido en un parámetro a tomar en cuenta. Las propiedades de los semiconductores son dependientes del tamaño de la partícula. Las propiedades físicas de los nano-cristales semiconductores están dominadas por el confinamiento espacial de excitaciones (electrónicas y vibracionales). Los confinamientos cuánticos se manifiestan en la ampliación de la brecha de energía prohibida entre la banda de valencia y la banda de conducción. La estructura electrónica y foto-física de los nanocristales ha generado un interés considerable (Madhusudan *et al.* 2002; Hu *et al.* 2003).

Algunos materiales muy importantes en el campo de la Nanotecnología son los óxidos metálicos (dióxido de titanio, dióxido de estaño, etc.), los cuales al ser reducidos a tamaños nanométricos, modifican fuertemente sus propiedades, dando origen a sólidos con características tecnológicas sin precedentes las que los hacen adecuados para ser aplicados en circuitos microelectrónicos, dispositivos piezoeléctricos, baterías, recubrimientos anticorrosivos, sensores y catalizadores (Diebold, 2003; Shen *et al.* 2009; Li *et al.* 2011; Maturana, 2012).

2.2. Dióxido de titanio: propiedades y aplicaciones

En años recientes, el dióxido de titanio (TiO_2) en su fase anatasa ha resultado de gran interés como un fotocatalizador pero su aplicación ha sido restringida debido a la dificultad para sintetizarlo en solo fase anatasa. El dióxido de titanio (TiO_2) es considerado como un material de importancia debido a su versatilidad de aplicaciones en áreas como la farmacéutica, cosméticos, alimentos, pinturas, celdas solares y ambiental, por mencionar algunas (Beydoun *et al.* 2000; Ibadon *et al.* 2013). Es conocido que el TiO_2 existe en tres formas principales: brookita (ortorrómbica), anatasa (tetragonal) y rutilo (tetragonal). La fase brookita es metaestable solamente a temperaturas muy bajas y por lo tanto no es tan útil. La fase anatasa es metaestable, alcanza su estabilidad a temperatura relativamente baja en comparación con el rutilo y ha ganado significancia solamente después de que los materiales nanoestructurados y su síntesis comenzaron a jugar un mayor papel en la ciencia de materiales, debido a que este material es capaz de descomponer y oxidar diversos componentes orgánicos. El rutilo es el único que es obtenido después de altas temperaturas de calcinación y es considerado como la fase estable. El TiO_2 es usado en la catálisis heterogénea y en fotocátalisis, en celdas solares para la producción de energía eléctrica e hidrógeno, como sensor de gases, como pigmento blanco, como capa protectora contra la corrosión, como un recubrimiento óptico, en cerámicos, y en dispositivos eléctricos. Una de las aplicaciones más comunes del TiO_2 es en el proceso de foto-degradación de moléculas orgánicas. El TiO_2 es un semiconductor con un gran poder oxidante, debido a la generación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) cuando se irradia con luz UV con una longitud de onda menor que 385 nm (Kim *et al.* 2006). Este material se caracteriza por la presencia de fenómenos fotoinducidos, los cuales se producen cuando los fotones con energía mayor que la energía de la banda de energía prohibida del semiconductor impactan en el material, y son absorbidos por el mismo, produciendo electrones, los cuales son promovidos de la banda de valencia a la banda de conducción. Estos electrones fotoexcitados pueden ser usados para crear electricidad en celdas solares fotovoltaicas o permitir que se lleve a cabo una reacción química, la cual es llamada fotocátalisis (Madhusudan *et al.* 2002; Hu *et al.* 2003).

Los materiales de TiO₂ al ser reducidos a escala nanométrica y dependiendo de sus formas, ofrecen beneficios aún mayores, debido a que cambian sus propiedades físico-químicas, presentando características exclusivas tales como, grandes áreas superficiales con respecto al volumen, lo que provoca un incremento en la interacción superficial de los nanomateriales con otros materiales que se encuentran en contacto. Los cambios en las propiedades del material a escala nanométrica se debe al efecto de confinamiento cuántico de los portadores de energía. Esto se refiere en especial a la limitación que presentan los electrones para moverse a través de un espacio o región muy pequeña con longitudes de onda en el rango de aproximadamente 0.0001 mm a 10⁻⁹ m o una millonésima de mm (Fainstein *et al.* 2001). Los nanomateriales de TiO₂ pueden ser sintetizados por varios métodos para la obtención de diversas formas, por ejemplo, para la obtención de nanobarras de TiO₂ se usan diferentes métodos como la oxidación directa del titanio, métodos solvotermales o hidrotermales, o deposición química en fase vapor. Para la formación de nanoalambres se aplican los métodos de síntesis por electrodeposición en plantilla, sol-gel de plantilla de electroforesis, métodos solvotermales o hidrotermales, deposición física de vapor de partículas de titanatos. Por medio de métodos como la oxidación anódica del titanio, plantilla de sol-gel e hidrotermal, se pueden obtener formas de nanotubos. Por medio de métodos solvotermales o hidrotermales, deposición química de vapor, micela y micela inversa y sol-gel, se obtienen formas esféricas de nanopartículas de TiO₂ (NPs-TiO₂). Por su variedad de formas y propiedades, el TiO₂ nanométrico es aplicado en procesos fotocatalíticos y fotovoltaicos (para sensores) (Chen *et al.* 2006). En la Tabla 2.1 se menciona las ventajas y desventajas del uso de NPs-TiO₂.

Tabla 2.1. Ventajas y desventajas del uso de NPs-TiO₂ (Beydoun *et al.* 2000; Bhatkhande *et al.* 2001; Giammar *et al.* 2007; Azevedo *et al.* 2009; Chong *et al.* 2010; Munjal *et al.* 2017).

Ventajas	
Foto-activas	Se puede usar luz visible o UV
No tóxicas	Materiales de naturaleza química y biológicamente inertes
Foto-estables	Se pueden regenerar y reciclar
Sirven como un fotocatalizadores para reacciones de oxidación y reducción	Actúan como adsorbentes
Desventajas	
A nivel industrial, dificultad en la recolección	

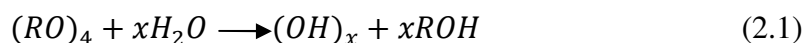
2.3. Método sol-gel

El método sol-gel es considerado como el más ampliamente aplicado para sintetizar NPs-TiO₂ de tamaño nanométrico (Chen *et al.* 2006; Ramirez *et al.* 2010). Esta técnica consiste de una suspensión coloidal dispersa de partículas con tamaños en un rango aproximado de 1-100 nm, y a las cuales, la fuerza de gravedad no afecta. Las fuerzas de Van der Waals (fuerzas de corto alcance) y las cargas superficiales son las que dominan las interacciones entre las partículas coloidales, provocando difusiones o movimientos Brownianos; estos movimientos son aleatorios como consecuencia del choque entre las partículas del medio. Las soluciones coloidales se forman a partir de un precursor que consiste de un elemento metálico o metaloide rodeado por varios ligandos. Los precursores más populares son los alcóxidos metálicos, debido a su facilidad para reaccionar con el agua. A partir de las soluciones coloidales que se forman por medio del uso de los precursores, se producen los materiales cerámicos, los cuales se definen como óxidos metálicos (Brinker *et al.* 1990).

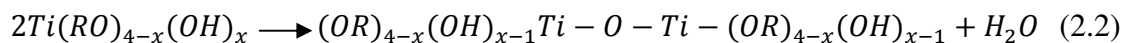
En el proceso sol-gel se llevan a cabo dos reacciones principalmente: hidrólisis y condensación (Ramirez *et al.* 2010). La hidrólisis para el caso específico del dióxido de titanio, ocurre con un precursor alcóxido de titanio (IV) o un haluro en medio ácido acuoso, donde el ion hidrógeno se une al átomo oxígeno. Dependiendo de la cantidad de

agua y catalizador empleados en el proceso, la hidrólisis puede ser parcial o total, es decir, para el primer caso, el proceso de reacción se detiene en el momento en que el metal se encuentra parcialmente hidrolizado: $Ti(OR)_{4-n}(OH)_n$, mientras que para el segundo caso, todos los grupos OR o alcóxidos son reemplazados por grupos OH o hidroxilos (ec. 2.1) (Brinker *et al.* 1990), es decir, el proceso de hidrólisis del grupo $Ti(RO)_4$ se lleva a cabo por la transferencia de carga a partir del orbital enlazante $3a_1$ correspondiente a la molécula del agua, hacia los orbitales vacíos d del metal, generando un ion hidroxilo que se une al átomo de metal (Marchi, 2001). Posteriormente, se efectúa el proceso de condensación del sistema orgánico en donde se lleva a cabo la liberación de moléculas de agua o alcohol (ec. 2.2). En la etapa de condensación se forman polímeros, grandes moléculas, macromoléculas o cadenas conteniendo titanio. Por otra parte, cuando la cantidad de agua es menor, entonces, también serán pocos los ligandos que se condensarán, es decir, se formarán ramificaciones pequeñas. Al proceso de formación de enlaces de polímeros, cadenas o ramificaciones se le denomina gelificación, el cual está formado de una parte sólida amorfa y un fluido disperso, atrapado en una estructura tridimensional (Brinker *et al.* 1990; Oskam *et al.* 2003; Chen *et al.* 2006). El gel se produce debido al incremento en la viscosidad de la solución por la interacción que existe entre partícula-partícula y partícula-solvente (Marchi, 2001).

Hidrólisis:



Condensación:



donde:

- R Grupo alquilo
- ROH Alcohol
- RO Grupo alcoxi

- $Ti(OR)_4$ Alcóxido de titanio (compuesto del grupo ROM, donde R es un grupo alquilo, O un átomo de oxígeno y M es un ión metálico u otro tipo de catión)

El cambio en la estructura y propiedades del gel se lleva a cabo en el transcurso del tiempo, es decir, después del proceso de gelificación ocurre el proceso de envejecimiento, en donde al transcurso del tiempo se presentan nuevas reacciones de hidrólisis y re-esterificación (esterificación es el proceso de síntesis por medio del cual se produce una reacción entre un ácido carboxílico y un alcohol en presencia de un ácido fuerte, eliminando una molécula de agua). Posteriormente, el gel presenta un encogimiento o contracción espontánea denominada sinéresis, que consiste en la expulsión del líquido a través de los poros del gel (efecto capilar o de presión capilar, a condiciones normales), debido a la formación de bandas o atracción entre partículas. También la expulsión de líquido se puede efectuar por medio de la aplicación de evaporación durante el proceso de secado. Al gel seco se le denomina xerogel (xero significa seco). Los xerogeles son usados en la preparación de cerámicas densas y son muy útiles para su uso como filtros y catalizadores, por su gran porosidad y área superficial (ver proceso sol-gel en Figura 2.1). La mayoría de los geles son amorfos o no cristalinos a pesar de estar secos, pero muchos cristalizan después de tratarlos térmicamente en condiciones adecuadas (tiempo y temperatura) para producir óxidos metálicos. En los geles amorfos o no cristalinos, el transporte de átomos se lleva a cabo por el proceso de sinterización viscosa, es decir, por medio del flujo viscoso, que es un mecanismo de transporte de masa. Si se requiere de una cerámica sin poros, el gel debe ser tratado térmicamente hasta una temperatura lo suficientemente alta para lograr el proceso de sinterizado, es decir, el colapso, contracción o densificación de los poros por acción del movimiento o energía superficial. La completa sinterización puede llevarse a cabo antes de que se produzcan los cristales, debido a que se facilita la densificación del material. En la Tabla 2.2 se muestran las ventajas y desventajas de la aplicación del método de síntesis de nanomateriales por sol-gel (Brinker *et al.* 1990).

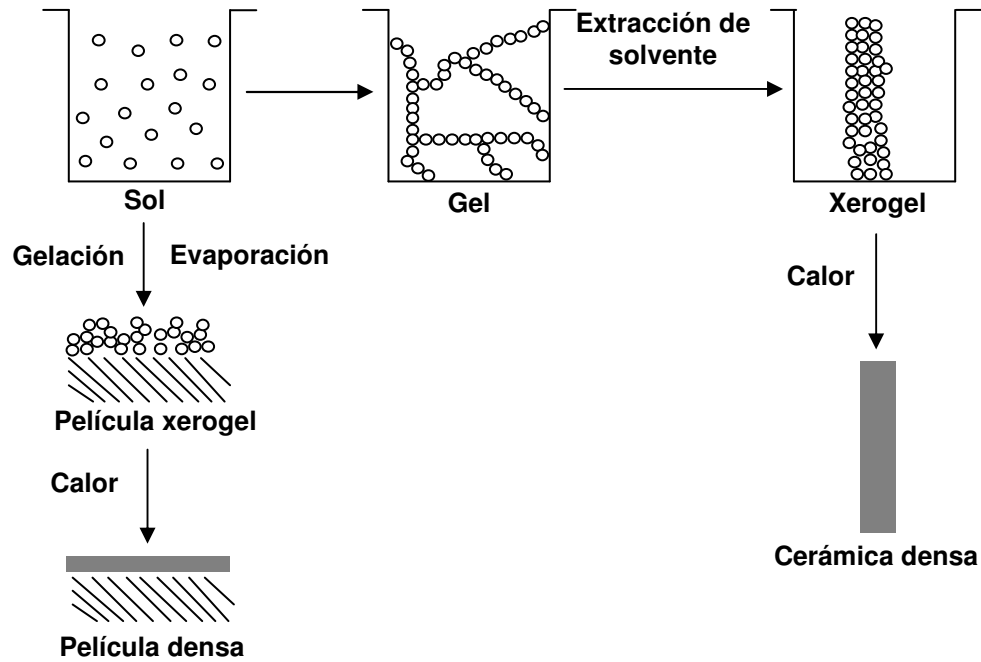


Figura 2.1. Proceso sol-gel (adaptado de Brinker *et al.* 1990).

Tabla 2.2. Ventajas y desventajas de la aplicación del método de síntesis de nanomateriales por sol-gel (Brinker *et al.* 1990).

Ventajas	
Uso de químicos no corrosivos	Aplicación de temperaturas considerablemente bajas en el proceso de síntesis
Band gap amplio	Evita la generación de polvos peligrosos
Facilita la formación de esferas	Homogeneidad en las disoluciones compuestas por varios productos químicos, gel y material producido
Obtención de diversidad de formas de material: fibras, varillas, esferas, etc.	Gasto menor de energía en la producción del material
Obtención de sólidos amorfos y cristalinos	Control de cada una de las etapas del proceso de síntesis
Pérdida mínima de material por evaporación y mínima contaminación del material por impurezas ambientales	Mayor área superficial, homogeneidad, pureza, distribuciones más estrechas de poros y obtención de menor tamaño partícula
Desventajas	
Largo tiempo de duración del proceso de síntesis	Producto final dependiente de multi-variables: precursores, características de reacción y tratamiento térmico

2.4. Tamaño de partícula y cristal: importancia en los procesos fotocatalíticos

El tamaño de partícula o grano se refiere a la dimensión de la región que incluye a uno o varios cristales junto con la fracción del material amorfo. Una partícula o grano puede estar formado por un solo cristal (monocristalino) o por un grupo de cristales (policristalino) (Figura 2.2). El tamaño de cristal es la dimensión del dominio donde existe periodicidad de la distribución atómica y en donde se pueden dar fenómenos como la difracción de rayos X. Los cristales están formados por elementos unidos por enlaces covalentes o iónicos (electrovalencia) y ordenados de manera continua, con un esquema que se reproduce en forma y orientación en todos los cristales, dando origen a redes tridimensionales (Eslava, 2008; Prabhat, 2010).

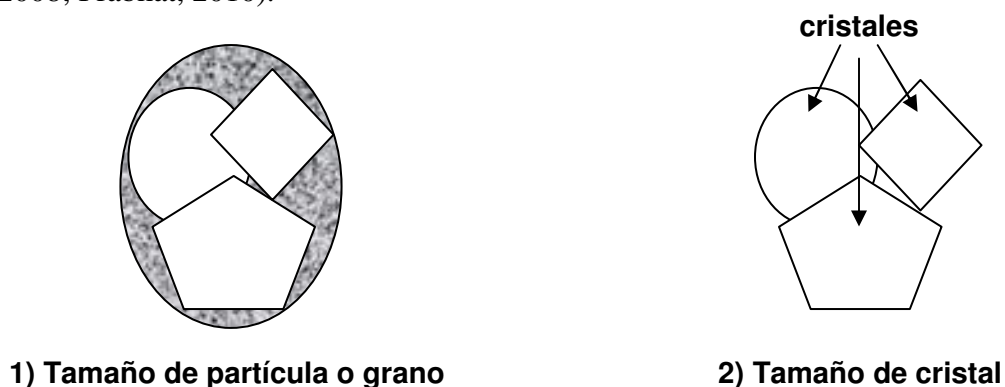


Figura 2.2. Diferencias entre tamaño de partícula (o grano) y tamaño de cristal: 1) tamaño de partícula (o grano), 2) tamaño de cristal.

El tamaño de partícula es considerado como un factor importante en los procesos de fotocatalisis heterogénea (F-H), debido a que un tamaño menor implica poder tener en el medio de reacción materiales con una mayor área superficial y por consiguiente, altas eficiencias debido a la alta actividad fotocatalítica generada (Lium *et al.* 2007; Eslava, 2008). Además del tamaño, las fases cristalinas presentes en una partícula, juegan un papel importante en la eficiencia de adsorción. Gimmar *et al.* 2007 considera que la fase cristalina del TiO_2 tiene una importancia igual o mayor que el tamaño de partícula durante un proceso de adsorción y que los materiales de anatasa en tamaño nanométrico (<33 nm)

son más eficientes para diversos tratamientos como los de metales pesados en agua, debido a su gran capacidad de adsorción, actividad fotocatalítica y mayor área de superficie.

Almquist *et al.* (2002) comentan en su publicación, el fuerte efecto del tamaño de partícula en la fotoactividad, es decir, su efecto en la eficiencia de absorción y dispersión de luz y el dinamismo del transporte de carga; características que logran destacar por su alta efectividad, cuando se utilizan tamaños de partícula <25 nm.

Colón *et al.* (2002) consideran al área superficial como la propiedad más importante de las estructuras a escala nanométrica, pues al igual que otros autores consideran que se pueden obtener materiales para múltiples aplicaciones. También asumen que la anatasa es la fase más activa en los procesos fotocatalíticos en tamaños de partícula a 30 nm.

2.5. Prueba de jarras

Las pruebas de jarras son métodos llevados a cabo a escala laboratorio, con la finalidad de determinar las condiciones óptimas de operación, selección y dosificación de reactivos para lograr altas eficiencias en el tratamiento de aguas sin desperdicio de reactivos ni riesgos innecesarios que afecten el sistema de tratamiento a escala industrial.

En las pruebas de jarras se seleccionan los tratamientos adecuados que deberán ser aplicados al tipo de agua a considerar, es decir, aguas crudas, diluidas o residuales, las cuales requieren de la reducción de sólidos en suspensión y aceites. El equipo y material utilizado para este tipo de prueba son, agitadores, 4-6 contenedores para colocar muestras (vasos), equipo de agitación eléctrico, y reactivos químicos a dosificar. Un vaso contendrá a la muestra de agua sin tratar y en cada uno de los vasos restantes se colocarán muestras de agua con distintas dosis de reactivos y condiciones de operación (velocidad y tiempo de agitación) para finalmente comparar resultados y elegir el más eficiente para lograr el mejor rendimiento. Con este diseño experimental las condiciones de mezclado y

sedimentación o coagulación/floculación (CF) que ocurrirán en un clarificador grado industrial o planta de tratamiento de aguas (Zane, 2005).

2.6. Reactor tipo batch

El reactor tipo batch o por lotes presenta características óptimas para llevar a cabo tratamientos en los que no se requiere un tiempo largo de reacción o permanencia de los elementos de fluido a tratar. Se distingue por presentar uniformidad de concentración en todo su volumen y su eficiencia o rendimiento dependerá del tiempo de reacción. Este reactor tiene un mezclado de la muestra en cuestión, que en términos ideales, es considerado como *perfecto*, permitiendo la homogeneidad en el medio de reacción. En el mismo contenedor se puede realizar una serie de distintas operaciones sin requerir fraccionar el contenido, lo cual resulta de mucha utilidad para casos en los que se procesan componentes tóxicos, por estas razones son usados a nivel industrial (Coeuret, 1992).

2.7. Tipos de tratamientos de aguas residuales más comunes

Los tratamientos de aguas residuales consisten en la reducción o eliminación de especies consideradas como contaminantes, mediante procesos biológicos, físico-químicos y por procesos de oxidación avanzada (POAs).

2.7.1. Procesos biológicos: aerobios y anaerobios

El estudio de la biología y la bacteriología son considerados de gran importancia, debido a que estas ciencias se fundamentan en el saneamiento y tratamiento de aguas. Los microorganismos encargados de la biodegradación de la materia orgánica hasta convertirla en células y gases volátiles, son diversos tipos de bacterias: aerobias, anaerobias y facultativas (Guerrero, 2011).

Los procesos biológicos son la base para la aplicación de otros tipos de tratamientos de aguas residuales, los cuales son categorizados como: filtros de suelo, humedales, estanques, lagos, sistemas de absorción de arena, filtros de goteo, plantas de tratamiento: lechos fluidizados, sistema de lodos activados: secuenciación de reactores discontinuos, etc. (Pellet *al.* 2011), CF y sedimentación (Guerrero, 2011).

Los procesos de tratamiento de aguas aerobios son aquellos en los que se introduce oxígeno a las aguas de manera natural o artificial, por medio de métodos diversos como por ejemplo, el método de descarga de agua a través de una tubería que se encuentra elevada, y la cual lleva al agua a una serie de artenas con agujeros en su fondo o por sus bordes en donde el agua cae y su contacto con el aire atmosférico, se disuelve el oxígeno en el agua. Otro método es el de aspersores, en donde el agua se *pulveriza* en la atmósfera, formando neblina o gotas muy pequeñas. La función del oxígeno es la de permitir que los microorganismos y bacterias contenidas en las aguas residuales, lleven a cabo sus actividades de degradación o descomposición de los sólidos, reduciendo los gases disueltos como el dióxido de carbono (provoca corrosión en las plantas de tratamiento de aguas) y las sustancias como el ácido sulfhídrico (originan malos olores en las aguas) que son productos naturales resultantes de la descomposición de la materia orgánica (Guerrero, 2011).

Los tratamientos anaerobios son aquellos en los que hay ausencia de oxígeno, es decir, los microorganismos anaerobios que predominan en las aguas (se originan por la putrefacción), no requieren de oxígeno para llevar a cabo la degradación de materia orgánica de las aguas residuales. Los tanques sépticos son un ejemplo de dispositivos anaerobios, los cuales están diseñados para reducir la concentración de sólidos sedimentables después de un periodo de tratamiento de 12 a 24 horas. Como resultado de la descomposición de los sólidos en el fondo del tanque, existe la producción de gases, los cuales arrastran a los sólidos hacia la superficie en forma de natas, permaneciendo en flotación hasta que el gas escapa y por lo tanto, se vuelven a sedimentar (Guerrero, 2011).

Los procesos de tratamientos biológicos aerobio y anaerobio, son considerados de gran importancia para el tratamiento de aguas residuales por sus ventajas, tales como, bajo consumo de energía de operación, bajo requerimiento de productos químicos, así como bajo requerimiento de equipo (Hanif *et al.* 2017). Pero existen desventajas como el largo tiempo de retención de las aguas residuales, la limitación de la efectividad para eliminar olores ocasionados por la existencia de materia orgánica disuelta, arrastre de lodos hasta la salida de los tanques por la corriente de las aguas, debido a la continua sedimentación y flotación de sólidos. También se dan situaciones en las que después de llevarse a cabo el tratamiento de aguas residuales se producen cantidades excesivas de lodos, los cuales resultan un grave problema debido a que representa un gran desafío su tratamiento y eliminación, por razones económicas, ambientales y de regulación (Wei *et al.* 2003). Los tratamientos biológicos también tienen otras desventajas como las de no poder tratar todo tipo de sustancias (Marco *et al.* 1997) como son los sólidos inorgánicos, residuos orgánicos insolubles y las que contienen fenol (Grady *et al.* 2011; Guerrero, 2011).

2.7.2. Coagulación/floculación

La coagulación es un proceso comúnmente usado en el tratamiento de agua residual (Yang *et al.* 2016), este proceso consiste en mantener en agitación la mezcla de agua a tratar y el agente coagulante para que interactúe con los materiales coloidales (partículas muy pequeñas con tamaños de 1-1000 nm, con cargas eléctricas superficiales que provocan repulsión entre ellas, manteniéndolas dispersas en las aguas), ya sea por neutralización o adsorción, hasta alcanzar la formación de grandes masas de flocúlos que posteriormente se depositarán en el fondo del tanque por efecto de la gravedad (sedimentación). Los agentes coagulantes por lo general reaccionan con el agua formando hidróxidos hidrofóbicos y componentes poliméricos con diferentes cargas, dependiendo del pH de la solución. Los coagulantes convencionales en el tratamiento de agua son: alumbre $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}]$, cloruro férrico $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, aluminato de sodio, cloruro de aluminio y sulfato férrico. Los coagulantes convencionales son de una fuerte acidez (por ejemplo, HCl o H_2SO_4) mezclados con bases débiles [por ejemplo, $\text{Al}_2(\text{OH})_3$ o $\text{Fe}(\text{OH})_3$]; por lo tanto son una

mezcla de un catión (de una base) y un anión (de un ácido) (Domínguez *et al.* 2007; Guerrero, 2011; Padilha *et al.* 2013).

Las sales de aluminio como el sulfato de aluminio o alumbre son sustancias químicas de fácil uso, debido a que son solubles en medios acuosos y se pueden aplicar en forma de material seco o en solución. Este tipo de sales son generalmente utilizadas como coagulantes en el tratamiento de aguas residuales. El alumbre en el tratamiento de aguas es muy eficaz para reducir la concentración de sólidos suspendidos coloidales por medio de su desestabilización por neutralización de cargas, causando que las partículas pequeñas se aglomeren hasta formar flóculos grandes y sedimentables. La eficiencia de este proceso dependerá del agente coagulante usado, la dosificación, el tiempo de agitación o mezclado (se han probado tiempos de: 10, 20 y 30 min) y sobre todo, del pH, el cual es necesario mantenerlo en valores adecuados (dependiente de cada coagulante y agua a tratar), por ejemplo, el sulfato de aluminio tiene un intervalo de pH efectivo de 5.0-8.0, aproximadamente, debido a que en esos valores, el aluminio se precipita y arrastra partículas en suspensión, logrando también la desestabilización por neutralización del sistema coloidal (el cual puede tener cargas positivas y negativas pero, generalmente presenta cargas negativas, deducción que se explica posteriormente), anulando las fuerzas repulsivas existentes entre las partículas, logrando la formación de flóculos (conjunto de partículas de tamaño pequeño, las cuales se aglutinan formando dimensiones más grandes y con capacidad de sedimentarse) y la claridad del agua residual tratada (Ghafari *et al.* 2008; Guerrero, 2011).

Semmens *et al.* 1980, realizaron varias pruebas aplicando diversas dosis de alumbre y variando el valor de pH para remover concentraciones de componentes orgánicos de agua de río. Estos mismos autores determinaron que el pH del agua de río a tratar debe estar dentro del rango de valores de 4.5-5.5, que es el recomendado para el uso de concentraciones menores que 100 mg.L^{-1} de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, y un rango de 4.5-7 para concentraciones de mayores que 100 mg.L^{-1} de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. El rango de pH será más amplio conforme la concentración de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ aumenta, sin embargo, el pH = 5 es el considerado

como ideal. Establecieron que dependiendo de la naturaleza del agua a tratar y la concentración de materia orgánica, así como la turbidez, será la concentración de coagulante a utilizar, es decir, a mayor concentración de carga orgánica y turbidez, mayor será la dosis de alumbre que se utilizará, debido a que, como se mencionó anteriormente, se requiere un pH bajo y una concentración de coagulante adecuado para lograr una mayor generación de cargas positivas en el medio y así neutralizar las cargas de la materia orgánica coloidal, la cual tiene cargas negativas, pero sin llegar a generar un exceso de cargas positivas por exceso de coagulante, por la razón de que se provocaría un efecto opuesto, es decir, las partículas se volverían a dispersar por la repulsión que se generaría entre ellas, debido al efecto entre cargas del mismo signo (Ghafari *et al.* 2008). La dosis del coagulante es muy importante, debido a que, si se utilizan cantidades por debajo de lo requerido, se impide la neutralización total de las cargas de las partículas coloidales, resultando una baja formación de flóculos y por lo tanto, una gran presencia de turbidez en el agua tratada. Para el caso contrario, es decir, un exceso de dosis de coagulante en el agua a tratar, producirá la inversión de cargas de las partículas coloidales y la generación de una gran cantidad de flóculos de tamaños demasiado pequeños que no lograrán sedimentar (Andía, 2000).

En soluciones acuosas, cuando las sales de aluminio se disuelven, los iones metálicos (Al_3^+) se hidratan y se hidrolizan para formar especies monoméricas $-\text{[Al(H}_2\text{O)}_6\text{]}_3^+$, $[\text{Al(H}_2\text{O)}_5(\text{OH})]^{2+}$ (pK1 = 4.9), $[\text{Al(H}_2\text{O)}_4(\text{OH})_2]^{+1}$ (pK2 = 5.6), $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ (pK3 = 6.7) y $[\text{Al(OH)}_4]^{-1}$ (pK4 = 7.6) – (donde un valor de pK bajo, significa una mayor fuerza de disociación o ionización de los ácidos, mientras que para el caso de las bases ocurre el efecto contrario, es decir, a un valor de pK alto, representa una mayor fuerza de disociación de la base) (Harris, 2001) y especies poliméricas $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Al}_3(\text{OH})_4]^{5+}$ o el conocido “ Al_{13} ” $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$, que es la especie polimérica considerada como la de mayor eficiencia para los procesos de coagulación, por su gran cantidad de cargas positivas que forman flóculos más compactos y de mayor densidad, debido a que atrapan a una mayor cantidad de partículas en un tiempo rápido (Trejo, 2012). En condiciones muy ácidas (pH < 3), en la solución hay restos del ion complejo de aluminio que contiene

6 moléculas de agua $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, pero cuando hay incrementos en la concentración del coagulante, ocurre la formación de hidróxido de aluminio, $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$. Los polímeros de hidróxido de metal resultantes tienen estructuras amorfas con áreas de superficie muy grandes y cargas positivas. El aluminio tiene una fuerte tendencia a formar complejos insolubles con un número de ligandos, especialmente con moléculas polares y con el oxígeno conteniendo grupos funcionales tales como los grupos hidroxilo o grupos carbonilo. Estos proveen una carga negativa local la cual reacciona con el catión de aluminio. La neutralización de la carga permite la desestabilización coloidal con la posterior precipitación del catión de aluminio y aniones orgánicos. Esto induce al proceso denominado como coagulación barrido-flóculo, la adsorción y los puentes de redes de partículas sólidas orgánicas e inorgánicas forman grandes flóculos amorfos. Los compuestos orgánicos disueltos son removidos primeramente por adsorción sobre la superficie del hidróxido. Los *modelos clásicos* muestran varios mecanismos que pueden desestabilizar coloides: (a) un incremento en la concentración de especies iónicas, así como la desestabilización de partículas coloidales por compresión de la bi-capa eléctrica, (b) una reducción del potencial zeta (medida de la fuerza de repulsión entre partículas), debido a la adsorción de especies polinucleares aniónicas-aluminio (III)-complejos hidroxilo-sobre la superficie coloidal, provocando la colisión entre partículas y su sedimentación, finalmente se tiene (c) coagulación barrido-flóculo, en el cual las partículas coloidales son barridas de la suspensión debido a la formación de redes de estas partículas con el precipitado de hidróxido de aluminio (Domínguez *et al.* 2007). Hwei *et al.* (1998) también mencionan este funcionamiento basados en el trabajo de Semmens *et al.* (1980) en donde se manifiesta que la eliminación de sustancias orgánicas naturales del agua mediante su coagulación por medio del uso de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, se realiza por la acción de las especies solubles que quizá pertenezcan a los polímeros catiónicos del $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, sobre las moléculas orgánicas solubles que contienen las aguas, también por efecto del proceso de adsorción de las moléculas orgánicas en los flóculos de $\text{Al}(\text{OH})_3$ precipitados.

También existen coagulantes/floculantes orgánicos como el quitosano, que es un polímero natural derivado de la quitina, componente que se encuentra en los exoesqueletos de los

crustáceos como los camarones y cangrejos. El quitosano tiene como principales características: no-toxicidad, biodegradabilidad y capacidad de flocular, lo que lo hace un componente apto para un gran número de aplicaciones, entre ellas, el tratamiento de agua residual procedente de diversas fuentes como por ejemplo, las vinazas que provienen de las destilerías (Georgiev *et al.* 2000).

El factor determinante más simple en el proceso de coagulación es indudablemente el pH, debido a que afecta a todo el equilibrio de la hidrólisis resultante de la adición del catión metálico. El pH ácido junto con el coagulante, son los responsables de que el mecanismo predominante sea el de adsorción-neutralización de cargas. Si se requiere elevar el valor del pH, cuando se tiene una alta dosis de coagulante (provoca acidez en el medio de reacción), con la finalidad de llevar a cabo los procesos de coagulación/barrido/floculación, es necesario adicionar el compuesto $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que es uno de los elementos empleados en la regulación del pH durante el proceso de CF (Domínguez *et al.* 2007; López *et al.* 2010).

Aunque el uso de tratamientos de coagulación puede reducir el color, turbidez y la DQO de la vinaza, sin embargo, la coagulación por sí sola no es suficiente para lograr los estándares requeridos para la reutilización del agua, ni tampoco puede remover o transformar los compuestos tóxicos contenidos en ésta (por ejemplo, la degradación del fenol hasta llegar a componentes menos tóxicos). En consecuencia, se encuentran en la literatura diversos estudios para el tratamiento de estos componentes tóxicos y recalcitrantes entre los cuales se destaca la aplicación de los POAs, que han alcanzado un amplio desarrollo en el área de la purificación del agua y se basan en procesos fisicoquímicos que producen nuevas especies químicas, es decir, reducen los compuestos contaminantes hasta convertirlos en especies de menor complejidad química y menor carga orgánica (Segovia *et al.* 2003; Isaza *et al.* 2011; Padilha *et al.* 2013). El método de CF aunado a tratamientos como los POAs, especialmente al de F-H empleando NPs-TiO₂ pueden resultar eficientes en el tratamiento de vinaza proveniente de la industria del

tequila, debido a que, basándonos en investigaciones relacionadas con el tratamiento de efluentes con alta carga orgánica, se puede inferir que se pueden reducir considerablemente la DQO, color y SST presentes en la vinaza de tequila.

2.7.3. Sedimentación

En el proceso de sedimentación actúa la fuerza de gravedad, es decir, las partículas que se encuentran suspendidas en un líquido precipitan por acción de la gravedad, a las partículas precipitadas se les denomina sedimentos. En el proceso de sedimentación se emplean tanques con agitadores, denominados tanques de sedimentación, también se requiere del uso de coagulantes/floculantes de alto peso molecular como poli-electrolitos e hidróxidos (Gregory *et al.* 2010; Voutchkov, 2005). También se utilizan sales de aluminio y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para incrementar el proceso de sedimentación y de esa forma lograr porcentajes de reducción de sólidos en suspensión en efluentes de hasta un 60% (Gupta *et al.* 2012; Robles *et al.* 2012) La sedimentación sigue a la CF para la reducción física de *impureza* del agua. Durante el proceso de sedimentación, el material en suspensión caerá y se depositará en el fondo del contenedor o tanque, dando como resultado un aclaramiento relativo del agua (Guerrero, 2011).

Cuando no se aplica un agente sedimentador, se trata con agua con alta carga orgánica y se decide dejar sedimentar las partículas en suspensión de manera natural a través del tiempo, lo que se obtendrá será un proceso de sedimentación muy lento debido a que las densidades de los sólidos y del agua son casi similares, provocando que se mantengan en suspensión por largo tiempo, y es por eso que se requiere provocar la colisión y adhesión entre partículas con la finalidad de lograr un incremento en el tamaño de partícula por medio de la agitación de la solución durante un determinado tiempo, para posteriormente dejar reposar la mezcla y permitir que los sólidos sedimenten en un menor tiempo (Semmens *et al.* 1980; Gregory *et al.* 2010; Guerrero, 2011). El objetivo principal de la etapa de sedimentación es homogeneizar el líquido para sus posteriores tratamientos.

2.7.4. Procesos de oxidación avanzada

Los POAs son considerados como una tecnología innovadora y adecuada para ser aplicada en el tratamiento y de diversos compuestos orgánicos y biológicos, de difícil degradación, presentes en el aire y disueltos en agua (Rincón *et al.* 2013-1014), logrando su oxidación completa. Este tipo de procedimientos presentan algunas limitaciones y los efectos secundarios para los seres vivos son pocos, además todos los oxidantes que se generan en el proceso se acaban destruyendo. Otra ventaja es que los POAs son aplicados *in situ* en condiciones de temperatura y presión ambientales, pueden ser combinados entre sí o con otras técnicas de tratamiento como las biológicas y físico-químicas, logrando incrementar las eficiencias de remoción de contaminantes y bajar costos de operación. Los POAs generan especies de alta reactividad química y de gran poder oxidante como son los radicales hidroxilo (*OH) y superóxidos (O_2^{*-}) (Glaze *et al.* 1987; Johar *et al.* 2015; Munjal *et al.* 2017). La desventaja de los POAs es su alto costo de operación para llevar a cabo la eliminación de tóxicos por medio de oxidación hasta la total mineralización de éstos (la conversión de la materia orgánica en minerales de fácil asimilación por los suelos, mejorando su fertilidad), llevando a cabo la oxidación del carbono orgánico en CO_2 , el cual es aprovechado por los vegetales para llevar a cabo su proceso de fotosíntesis. Por tal motivo, es recomendada su aplicación en combinación con otro tipo de métodos de tratamiento de aguas (Gros, 1976; Marco *et al.* 1997).

Los POAs aplicados junto con otro tipo de tratamientos resultan ser muy eficientes, tal es el caso del trabajo de investigación de Navarro *et al.* (2005) quienes encontraron que la degradación eficiente de los componentes orgánicos contenidos en la vinaza de vino, es posible si se implementa una serie de métodos de tratamiento de aguas residuales como los POAs (F-H empleando NPs-TiO₂ y arcillas que contienen hierro), y el uso de H₂O₂ combinado con luz natural o artificial.

2.7.4.1. Fotólisis

La fotólisis es un POA que consiste en la foto-oxidación (también llamado foto-disociación o foto-descomposición) de moléculas por medio de la aplicación de radiación UV para el tratamiento de contaminantes ambientales como los contenidos en las aguas residuales. Existen dos tipos de fotólisis, i) fotólisis directa, y ii) por inducción de radicales *OH . Un ejemplo de fotólisis por inducción de radicales *OH son los procesos foto-Fenton y por fotocatalisis. Por otra parte, el proceso de fotólisis directa con radiación UV consiste en la irradiación directa del contaminante a tratar (el cual debe absorber la radiación UV) para alcanzar un estado de excitación y comenzar el proceso de degradación. La fotólisis directa se convierte en un importante componente de tratamiento cuando los contaminantes a destruir son altamente absorbentes de la radiación UV. Un ejemplo de fotólisis directa es la del H_2O_2 (Parsons, 2004).

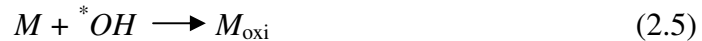
El método de tratamiento empleando UV y H_2O_2 es considerado como uno de los procesos comerciales de gran potencial para ser aplicado en la degradación de componentes orgánicos y el mejoramiento de aguas residuales, estos problemas son considerados como graves para los ecosistemas acuáticos y los seres vivos en general. Este método genera productos de menor toxicidad que los provenientes de otras técnicas, aunque algunos trabajos de investigación han reportado la formación de productos mutagénicos/genotóxicos al aplicar este sistema a efluentes con contenido de nitratos (Metz *et al.* 2012; Stefan, 2017).

El H_2O_2 absorbe poca cantidad de luz UV, razón por la cual requiere de mayor energía para producir radicales *OH (Lee *et al.* 2006). La eficiencia en el proceso de oxidación llevado a cabo por los radicales libres formados durante el tiempo de actividad del sistema de tratamiento usando H_2O_2 y luz UV, (ecs. 2.3, 2.4), presenta una tendencia a la baja cuando la descomposición fotolítica del H_2O_2 se ve afectada por la intervención de la materia orgánica en el mecanismo de absorción de luz UV, debido a que la existencia de especies absorbentes provocan una menor incidencia de luz disponible para que el H_2O_2

genere radicales libres. A las especies absorbentes de luz UV y a la alcalinidad se les considera como especies y componentes eliminadores de radicales libres. Algunos de los constituyentes que intervienen en la eficiencia de absorción de luz UV por parte del H₂O₂, evitando su fotólisis y reduciendo la velocidad de destrucción de componentes orgánicos son: carbonatos (CaCO₃), nitratos, hierro, y otros componentes inorgánicos (Baxendale *et al.* 1956; Hsiang *et al.* 1995; Ortiz *et al.* 2010; Metz *et al.* 2012; He *et al.* 2012).



En las ecs. (2.5) y (2.6) se muestran las reacciones que se llevan a cabo durante la oxidación de materia orgánica contenida en efluentes (Hsiang *et al.* 1995).



donde:

- M Materia orgánica
- M_{oxi} Materia orgánica oxidada por radicales *OH
- M_{oxi}^* Materia orgánica oxidada por radicales HO_2^*/O_2^{*-}

El método de fotólisis usando UV y H₂O₂ es considerado como un tratamiento de aguas para ser aplicado después de un pre-tratamiento por CF del efluente, y es valorado como un sistema confiable y eficiente contra microorganismos patógenos y contaminantes orgánicos (Kruithof *et al.* 2007).

2.7.4.2. Fotocatálisis heterogénea empleando nanopartículas de dióxido de titanio

La F-H empleando TiO_2 es un POA considerado como un método no selectivo para degradar en su totalidad componentes altamente complejos y tóxicos, por tal razón, ha resultado ser un método muy atractivo para diversos investigadores (Oller *et al.* 2011; Johar *et al.* 2015; Munjal *et al.* 2017).

La fotocatalisis se basa en la fotoquímica y catálisis, es decir, en el uso de luz y catalizador, con la finalidad de provocar una mayor rapidez o aceleración en los procesos de reacciones químicas (Anandan *et al.* 2010). La F-H es un POAs considerado como alternativo para ser aplicado para el tratamiento ambiental (aire, suelo y agua) (Azevedo *et al.* 2009; Teoh *et al.* 2012; Ibhaddon *et al.* 2013) junto con materiales semiconductores como el TiO_2 , el cuales considerado como el más adecuado para su aplicación en este tipo de tecnología (Gaya, 2014; Anandan *et al.* 2010), debido a que es un oxidante muy eficaz para llevar a cabo la destrucción de diversas especies hasta lograr su total mineralización, obteniéndose eficiencias de degradación de materia orgánica por arriba del 97%. Es decir, los componentes orgánicos logran transformarse en elementos más simples como el CO_2 y H_2O (Satyawali *et al.* 2008). Desde hace 20 años el proceso de fotocatalisis empleando el semiconductor TiO_2 , ha sido usado de manera satisfactoria para la remoción de más de 1200 compuestos orgánicos tóxicos distintos en medios diversos (Adesina, 2004). El fotocatalizador de TiO_2 por su bajo costo, su fotorrespuesta a radiaciones cercanas al UV, ($\lambda \leq 387$ nm) y la estabilidad que presenta su fase anatasa en medios acuosos, es utilizado a escala laboratorio y piloto (Trillas *et al.* 1992). Durante el proceso de F-H empleando TiO_2 , se producen agentes oxidantes por medio de la influencia de la luz (Adesina, 2004). Las reacciones de oxidación-reducción o redox que se originan durante el proceso de F-H empleando TiO_2 , forman radicales hidroxilo (altamente oxidantes) por medio de la oxidación de los radicales hidróxido y moléculas de agua que se encuentran adsorbidos en la superficie del semiconductor de TiO_2 (ecs. 2.7-2.9) (Azevedo *et al.* 2009), los cuales son los responsables de la degradación oxidativa de contaminantes presentes en aire y agua. Durante el proceso de fotocatalisis también se generan radicales superóxidos (a partir de la

presencia de oxígeno molecular) (ec. 2.10) e hidroperoxilos (ecs. 2.11 y 2.12), los cuales son considerados demucho menor poder oxidante comparados con los radicales hidroxilo, pero resultan de gran importancia en el proceso de oxidación fotocatalítica global (Teoh *et al.* 2012).

La diferencia entre un proceso de catálisis convencional y uno de fotocatalisis, está en el modo de activación del catalizador, es decir, en el proceso de catálisis el catalizador es activado térmicamente, mientras que en el proceso fotocatalítico es activado por medio de fotones (Schiavello *et al.* 1988; Trillas *et al.* 1992; Herrmann, 1999).

Los procesos fotocatalíticos empleando NPs-TiO₂, son considerados como tecnologías eficientes para ser aplicados en el tratamiento de aguas residuales, desodorizando, decolorando, degradando compuestos orgánicos, eliminando virus, bacterias, algas, células cancerígenas (Ollis *et al.* 1991; Ibrahim *et al.* 2008; Ibadon *et al.* 2013) hasta su degradación a CO₂ y H₂O, transformando también, compuestos tóxicos como el fenol, hasta componentes menos nocivos y ácidos de los sustituyentes no metálicos (ecs. 2.15 y 2.16) (Ibrahim *et al.* 2008). Las reacciones de oxidación y reducción pueden tomar lugar en la superficie del fotocatalizador semiconductor foto-excitado (Figura 2.3). La aplicación del proceso de F-H empleando NPs-TiO₂ para llevar a cabo la oxidación del fenol, ha resultado un tema de interés para diversos investigadores. La F-H ha demostrado ser de real interés como una herramienta eficiente para la degradación de contaminantes presentes en vinaza (Giratá *et al.* 2011).

Las reacciones fotocatalíticas se llevan a cabo por medio del proceso de generación de radicales oxidantes que consiste en la irradiación del semiconductor de TiO₂ (Ollis *et al.* 1991; Komaguchi *et al.* 2010), con luz que tenga un valor de energía igual o mayor al de la banda prohibida, brecha de energía o band gap (E_g , proveniente del inglés, energy gap, ver sección 2.7.4.3.) del semiconductor de TiO₂ (Figura 2.3). Los electrones crean huecos en la banda de valencia (se considera la banda de menor energía y se encuentra ocupada por

electrones (Figura 2.3) a temperatura de cero Kelvin emigrar hacia la banda de conducción (se considera la banda de mayor energía y se encuentra por encima de la banda de valencia y que permite la aceleración de los electrones, debido a la existencia de corrientes eléctricas formadas por un campo eléctrico) (Figura 2.3), donde reaccionan con diversas especies orgánicas en solución con potenciales redox adecuados. Los electrones oxidantes son conocidos como agentes oxidantes indiscriminantes (Trillas *et al.* 1992; Callister, 1996; Rapin, 2002; De Ercilla *et al.* 2003; Carp *et al.* 2004; Tipler *et al.* 2005).

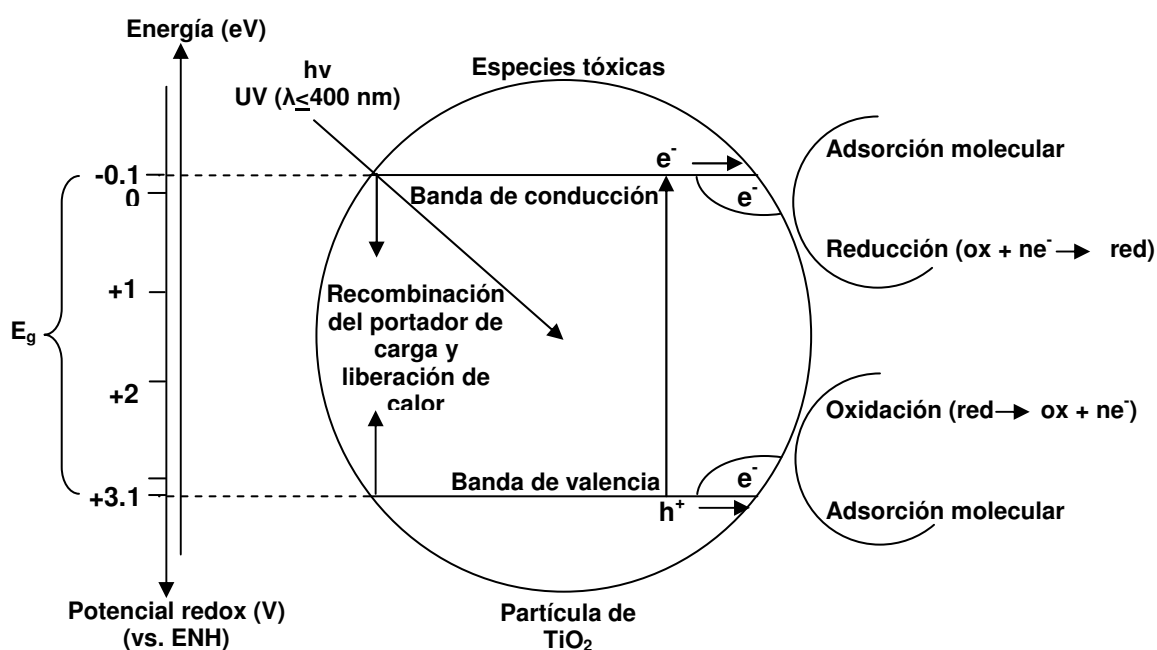


Figura 2.3. Fotocatálisis empleando TiO_2 como catalizador (adaptado de Hermann, 1999; Henderson, 2011).



donde:

- $h\nu$ Fotón de energía absorbido
- e^- , h^+ Electrón, hueco

Ionización de agua:



La recombinación entre los electrones y huecos puede ocurrir cuando en el medio de reacción existe poco oxígeno, debido a que el oxígeno funciona como un *capturador* de huecos. El oxígeno tiende a *barrer* los electrones para formar superóxidos (ec. 2.10), los cuales al ser protonados, generan radicales hidroperoxilo (ec. 2.11) (Henderson, 2011).

Ionosorción de oxígeno:



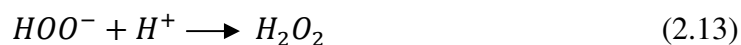
Protonación de superóxidos:



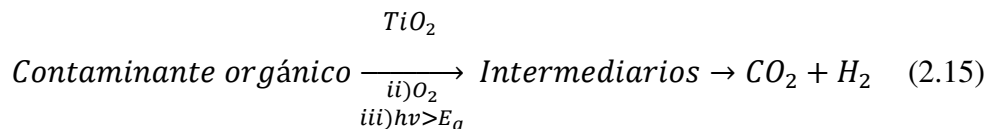
El radical hidroperoxilo formado en la ec. (2.11) también tiene propiedades de *barrido* de electrones como el O_2 , prolongando el tiempo de vida del par electrón-hueco:



El radical HO_2^- al combinarse con un protón producirá H_2O_2 , el cual al reducirse dará origen a radicales OH altamente reactivos (ecs. 2.13, 2.14) (Gerischer *et al.* 1991):



Los radicales altamente oxidantes formados durante el proceso de fotocatalisis, en presencia de oxígeno, son los encargados de llevar a cabo la oxidación de los contaminantes orgánicos hasta su degradación a compuestos menos nocivos, ec. (2.15) (Ibrahim *et al.* 2008; Agustina *et al.* 2008).



En la Tabla 2.3 se mencionan algunas de las ventajas y desventajas del proceso de F-H, empleando NPs-TiO₂. Durante el proceso de F-H se debe tomar en cuenta la cantidad de NPs-TiO₂, debido a que en cantidades altas se produce el efecto de *apantallamiento o sombreado*, debido a que la luz UV no puede irradiar a todas las NPs y lograr su activación (Agustina *et al.* 2008).

Tabla 2.3. Ventajas y desventajas del proceso de F-H empleando NPs-TiO₂ (Beydoun *et al.* 2000; Bhatkhande *et al.* 2001; Chong *et al.* 2010; Munjal *et al.* 2017).

Ventajas	
Bajo costo	Producción de radicales libres [•] OH altamente oxidantes
Ambientalmente amigable	Operación a temperatura y presión ambiente
Desventajas	
Dificultad de recuperación de las NPs-TiO ₂ , posteriormente a su aplicación a escala industrial	

2.7.4.3. Brecha de energías prohibidas

La brecha de energías prohibidas o band gap (E_g , proveniente del inglés, energy gap) es la distancia existente entre la banda de valencia y la banda de conducción. Representa la energía mínima que se requiere para excitar los electrones de la banda de valencia, para pasar a la banda de conducción y ser portadores de carga libres. En un material conductor

la corriente fluye libremente, debido a que los electrones externos de sus átomos están libres para repelerse entre sí y desplazarse a través de éste. La mayoría de los metales son buenos conductores eléctricos y de calor (Hanania *et al.* 2015).

Los semiconductores presentan propiedades eléctricas intermedias entre los conductores y aislantes. Tienen una conductividad directamente proporcional a la temperatura y son materiales con una menor conductividad que los conductores pero mayor que los aislantes. En los semiconductores la banda de valencia se encuentra completa y tiene un rango de valores de band gap de aproximadamente 0.5-2 eV. Es una banda estrecha que permite de manera más fácil el transporte de electrones desde la banda de valencia hasta la banda de conducción. Al aplicarse un incremento de temperatura al semiconductor, los electrones localizados en la banda de valencia absorberán energía suficiente para lograr transportarse hasta la banda de conducción. De esta manera, se produce un incremento de electrones en la banda de conducción, contribuyendo al aumento de la conductividad por causa de la generación de los denominados huecos, los cuales se consideran como portadores de carga positiva. Los aislantes muestran una fuerte resistencia al flujo de corriente eléctrica, teniendo un rango de valores de band gap de aproximadamente 5-10 eV, estos valores indican una gran separación entre la banda de valencia y la banda de conducción, lo que dificulta la transferencia de electrones hasta la banda de conducción. En un aislante los electrones están tan estrechamente unidos que se considera nulo el flujo de electrones a través de este tipo de material. En la Figura 2.4 se muestra un diagrama de las bandas de energía de los conductores, semiconductores y aislantes (Travizano *et al.* 2002; Hanania *et al.* 2015).

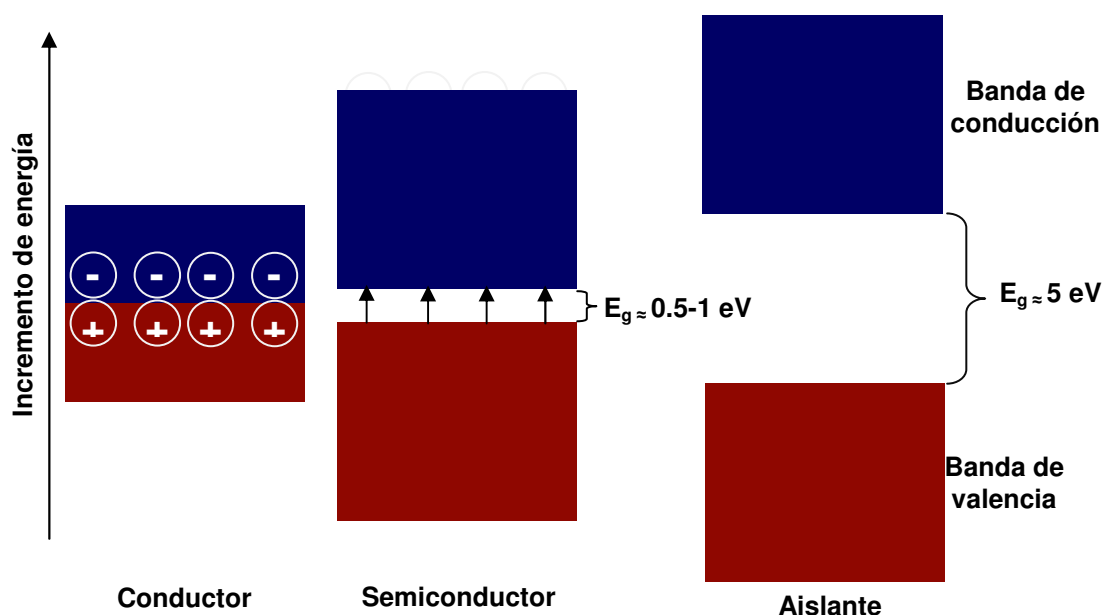


Figura 2.4. Bandas de energía de materiales conductores, semiconductores y aislantes (adaptado de Hanania *et al.* 2015).

2.8. El pH y la temperatura en el proceso fotocatalítico

En un proceso de F-H empleando NPs-TiO₂, es muy importante tener en cuenta el valor de pH del sistema, debido a que de este parámetro depende el grado de eficiencia del proceso fotocatalítico. El pH del sistema de reacción afecta la carga superficial del fotocatalizador de TiO₂, debido a las interacciones electrostáticas, por consecuencia a la velocidad de degradación de la materia orgánica, debido a la influencia del pH en la ionización de contaminantes orgánicos por razones de protonación y desprotonación (Ahmed *et al.* 2011; Saien *et al.* 2008). La formación de radicales hidroxilo a pH ácido y en presencia de oxígeno, contribuye y favorece la degradación de compuestos orgánicos o sustratos (Chen *et al.* 2001). La aceptación de electrones por parte del oxígeno disuelto provocará una reducción en el proceso de recombinación de los e⁻ (en la banda de conducción) y los h⁺ (en la banda de valencia). A valores de $4 \leq \text{pH} \leq 9$ se logra una gran eficiencia de oxidación de materia orgánica, debido a la generación significativa de radicales hidroxilo y una alta

adsorción de especies en la superficie del fotocatalizador, y por consecuencia, su incremento en el medio de reacción, lo cual se traduce en una eficiencia de remoción más alta (Panades *et al.* 2000).

La temperatura es considerada un parámetro importante en el proceso de F-H, debido a que este parámetro influye en la velocidad de reacción del proceso. Es recomendable una temperatura que contribuya a mejorar la eficiencia de evitar la recombinación de los e^- y los h^+ esto, debido que la recombinación provoca una reducción en la eficiencia del proceso fotocatalítico, porque resulta en una competencia para el proceso de oxidación de especies orgánicas. El rango de temperatura recomendado por Saien *et al.* 2008 es de 25-45°C y establecieron un máximo de 45°C para evitar la evaporación de las soluciones, también encontraron que el valor más adecuado de temperatura fue de 25°C.

2.9. Vinaza de tequila: origen, composición e impacto ambiental

La vinaza es el efluente resultante de la producción de alcohol a partir de la fermentación de azúcares y su destilación (Larrahondo, 2009). Existen diversos tipos de vinaza las cuales se clasifican de acuerdo a la materia prima de la que provienen. Algunos ejemplos son, la vinaza de maíz, vinaza de caña de azúcar, vinaza de cebada, vinaza de remolacha y vinaza de agave. La vinaza también se clasifica de acuerdo a su contenido de sólidos totales, es decir, vinaza diluida (8-10% de sólidos totales); vinaza semi-concentrada (20-30% de sólidos totales), vinaza concentrada (55-60% de sólidos totales) y vinaza sólida (99-99.9% de sólidos totales) (Armengol *et al.* 2003). En general, las vinazas están compuestas principalmente de una alta concentración de materia orgánica y componentes como sodio, fósforo, nitrógeno, azufre, potasio, magnesio, calcio, hierro, cobre, zinc, alcoholes, aldehídos, ácidos orgánicos y fenoles como las melanoidinas, las cuales son consideradas como recalcitrantes por su alta dificultad para degradarse. La composición química de la vinaza depende de varios factores como: la naturaleza de la materia prima, el proceso de fermentación, tipo de levaduras utilizadas, entre otros, pero el componente en

común es la materia orgánica (Almeida *et al.* 1952; Gloria *et al.* 1973; Gloria *et al.* 1983; Orlando *et al.* 1983; Rodella *et al.* 1977; Subirós *et al.* 1992; Colin *et al.* 2016).

En este trabajo de tesis nos enfocaremos en la vinaza proveniente de la fabricación de tequila, industria que produce grandes cantidades de este desecho (por 1L de tequila producido, se generan 10-12 L de vinaza) (López *et al.* 2010; CRT, 2018), el cual es un residuo líquido de olor peculiar a alcohol-caramelo (agave cocido), generada por la posterior destilación de los azúcares fermentados del *Agave tequilana Weber*. La vinaza está compuesta principalmente de materia orgánica, aldehídos, alcoholes, nutrientes (N, S, P, K) y compuestos fenólicos (FAO, 1998). Es considerada como un residuo altamente tóxico y catastrófico cuando es descargado sin tratamiento previo en el suelo, debido a su contenido de grasas y aceites, los cuales se transforman en ceras que causan la impermeabilización del suelo, provocando que los suelos se vuelvan duros y sin porosidad, evitando la filtración de agua (Iñiguez *et al.* 2007). La persistencia en la descarga de la vinaza a los suelos, provoca la retención de sus propiedades antioxidantes, impidiendo el origen de vida vegetal por varios años (FAO, 1998). La vinaza puede provocar salinización de suelos si es descargada en grandes cantidades y de manera frecuente, debido a la gran cantidad de sodio y potasio (Zayas *et al.* 2007; España *et al.* 2011; López *et al.* 2015). También causa la contaminación de los mantos freáticos, debido a su composición química, además que al ser descargadas en ríos, lagos, lagunas o cualquier otra fuente de agua, provoca contaminación y daños nocivos en los seres vivos como la flora y fauna acuática, debido a su valor bajo de pH (3.4-4.5), altas temperaturas (85-90°C), su alto contenido de compuestos orgánicos (DQO = 60,000-100,000 mg.L⁻¹ y SST = 20,000-50,000 mg.L⁻¹) y recalcitrantes (Pant *et al.* 2007; López *et al.* 2010; Gallardo, 2014) como son la presencia de componentes fenólicos o polímeros de bajo y alto peso molecular (ácidos tánicos y húmicos) y las melanoidinas, las cuales son productos finales del conjunto de reacciones denominadas reacción de Maillard, (ver Figura 2.5 y Tabla 2.4) quedan origen a la alta coloración café turbia de la vinaza (Wedzicha *et al.* 1992; López *et al.* 2010; Padilha *et al.* 2016). Las melanoidinas provocan efectos nocivos a la flora y fauna acuáticas, porque evitan la penetración de los rayos solares a través de ésta, provocando la

reducción del oxígeno disuelto necesario para mantener la vida acuática (Íñiguez *et al.* 2010).

2.10. Fenol: toxicidad y tratamiento por fotocatalisis heterogénea empleando dióxido de titanio

Los fenoles contenidos en las aguas residuales constituyen una fuente de contaminación de gran importancia, debido a que son considerados como componentes tóxicos y recalitrantes, los cuales no pueden ser degradados por medio de tratamientos de tipo biológico. A pesar de que a pesar de que los componentes fenólicos solamente representan una pequeña concentración del total de la DQO (2.4 mg O₂/mg de fenol) de las aguas residuales, éstos tienen un gran efecto negativo en los sistemas de tratamiento. Además, no es conveniente tratar estos compuestos por medio de agentes químicos como el cloro, porque se producen cloro-fenoles, y otros productos que son potencialmente tóxicos, por otro lado, la aplicación de los métodos de extracción por solvente, adsorción por carbón activado, oxidación química, por mencionar algunos, resultan muy costosos por los materiales asociados. Los componentes fenólicos a concentraciones relativamente bajas (5-25 mg.L⁻¹) pueden ser tóxicos para especies acuáticas como los peces, afectando también, las propiedades sensoriales (propiedades organolépticas: apariencia, olor, aroma, textura y sabor) de los alimentos procesados (Strong *et al.* 2008; Fernández, 2012). Por tales razones, los fenoles son componentes de gran interés de estudio (Trillas, 1992).

Existen estudios acerca de la aplicación del proceso de F-H empleando NPs-TiO₂ como fotocatalizador, en la degradación del fenol contenido en aguas residuales de diferentes procedencias, debido a que es el POA considerado como el más prometedor para llevar a cabo el tratamiento, debido a que se obtienen altas eficiencias de reducción de fenol y en muchas ocasiones, su completa mineralización, por causa de la gran cantidad de especies

reactivas (e^- - h^+ , *OH) que se producen en la superficie del TiO_2 al ser irradiado con luz UV (Vione *et al.* 2005).

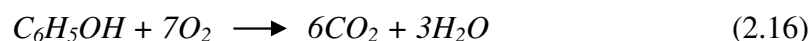
Es importante tomar en consideración los diversos parámetros de operación para que los resultados sean satisfactorios. Los parámetros importantes a considerar son el pH del medio de reacción, con respecto al material de TiO_2 (pH ácido), la temperatura de tratamiento térmico, tamaño de partícula, cantidad de TiO_2 , tamaño de cristal, band gap del óxido metálico, fases cristalinas (algunos autores consideran la proporción de fases alrededor de 75 ó 80 % anatasa y 20 ó 25% rutilo, debido a las bajas recombinaciones entre los electrones y huecos), también son importantes la concentración, la intensidad de radiación (la longitud de onda ≥ 300 nm), la composición iónica del agua residual, por mencionar algunas (Ahmed *et al.* 2010; Ahmed *et al.* 2011).

Salah *et al.* (2004) obtuvieron un porcentaje de eficiencia máxima de remoción de fenol del 92%. En el proceso de F-H emplearon NPs- TiO_2 de la marca comercial Degussa P25, fase anatasa (tamaño de grano de 20 nm), utilizando un reactor de tipo tubular de vidrio Pyrex[®] y luz UV, la cual fue introducida en el reactor, manteniendo un tiempo de reacción de 5 h a una temperatura de 25°C. Por otra parte, Silva *et al.* (2007) obtuvieron una eficiencia de reducción de fenol del 80% al utilizar un rango de concentración de H_2O_2 de 0.073–0.118 mol.L⁻¹, 0.75 g.L⁻¹ de catalizador de TiO_2 de la marca Degussa Aeroxide P25 y luz UV.

Priya *et al.* (2008) lograron eliminar al 100% la concentración de fenol presente en agua residual en un tiempo de tratamiento de 4 horas, empleando un fotorreactor tipo batch y una lámpara de luz, adicionando dosis de 0.2 g.L⁻¹ de NPs- TiO_2 . Por otro lado, Fotou *et al.* (1996) lograron reducir hasta aproximadamente 90% del fenol contenido en una solución acuosa, utilizando un reactor foto-químico bianular de vidrio Pyrex[®], aplicando un tiempo de 15-20 minutos de radiación de luz UV y una dosis de 0.5 g.L⁻¹ de NPs- TiO_2 de 20-40 nm de diámetro. La solución de fenol se mantuvo en agitación y oxigenación constante durante todo el proceso de tratamiento fotocatalítico.

En el estudio realizado por Vione *et al.* (2005) se logró una eficiencia de remoción de fenol contenido en agua de aproximadamente el 90%. En este trabajo se recomienda usar una concentración de 2 g.L^{-1} de NPs-TiO₂ (anatasa) de la marca Wackherr y utilizaron una celda cilíndrica de vidrio Pyrex[®] y radiación de luz UV.

En los estudios antes mencionados se ha demostrado que con el uso de la F-H empleando NPs-TiO₂, se ha logrado obtener eficiencias en la remoción de compuestos fenólicos hasta alcanzar su completa mineralización. La reacción (2.16) representa la oxidación del fenol y los productos generados después de la mineralización completa (Pelizzetti *et al.* 1993):



Los principales compuestos intermedios formados como productos de la oxidación del fenol son: hidroquinona, catecol, y benzoquinona, de los cuales se derivan otros más a consecuencia de su interacción con los radicales libres y de la irradiación con luz UV (Pelizzetti *et al.* 1993).

2.11. Melanoidinas y reacciones de Maillard

La coloración marrón oscuro y turbio de la vinaza de tequila es debido a la presencia de compuestos fenólicos, los cuales se originan a partir de la naturaleza del agave (micronutrientes que conforman el reino vegetal) (Ortiz *et al.* 2012). A los compuestos fenólicos se les denomina como metabolitos secundarios entre los que se encuentran los polifenoles, los cuales incluyen a los taninos, flavonoides y ligninas (Loteró, 2012).

Los compuestos fenólicos son producidos durante el proceso de degradación de las ligninas y melanoidinas, aunado al sobrecalentamiento de los azúcares contenidos en la vinaza

(Taherzadeh *et al.* 2007). Las melanoidinas son consideradas como compuestos recalcitrantes, debido a que están compuestas de estructuras poliméricas heterogéneas de peso molecular elevado y con contenido de nitrógeno. Los dobles enlaces carbono-carbono en la estructura de las melanoidinas son responsables del color pardo o marrón característico, y este color resulta difícil de degradar (Rufián *et al.* 2007). Algunos tipos de tratamientos como el ozono, logran oxidar a los grupos funcionales responsables del color, pero solo transforman a los grupos cromóforos (grupos funcionales de una molécula, que presentan dobles y triples enlaces carbono-carbono y son responsables del color), y no rompen los polímeros marrones (Peña *et al.* 2003). Los tratamientos biológicos no resultan eficientes para el tratamiento de las melanoidinas, debido a que esos componentes poseen propiedades antioxidantes y asépticas que son tóxicas para los microorganismos encargados de llevar a cabo los procesos de degradación (Rufián *et al.* 2007; Mohana *et al.* 2009). Las melanoidinas se producen a partir de un sistema de reacciones entre azúcares y aminoácidos (amino-carbonilo), y altas temperaturas, dando origen a las denominadas reacciones de Maillard (Reynolds, 1968) (Figura 2.5, Tabla 2.4).

Las reacciones de Maillard se producen durante el proceso de cocimiento de la piña del *Agave tequilana Weber* a alta temperatura (100°C) a un tiempo mínimo de 36 horas (Bautista *et al.* 2001) y bajo pH, en donde el principal polisacárido del agave, la inulina, es hidrolizado para convertirlo en fructosa, la cual posteriormente fermentada y destilada, produciendo un residuo denominado vinaza. Durante este proceso se producen los componentes denominados de Maillard, los cuales son causantes de la coloración café turbio de la vinaza y del impacto negativo en el ambiente, debido a su toxicidad. Algunos de los componentes denominados de Maillard son: metil-2-furoato, 2,3-dihidroxi-3,5-dihidro-6-metil-4(H)-piran-4-ona, y 5-(hidroximetil) furfural (Mancilla *et al.* 2002). Las reacciones de Maillard se llevan a cabo por la correlación entre aminoácidos o proteínas y carbohidratos reductores que componen el agave (Bedinghaus *et al.* 1995).

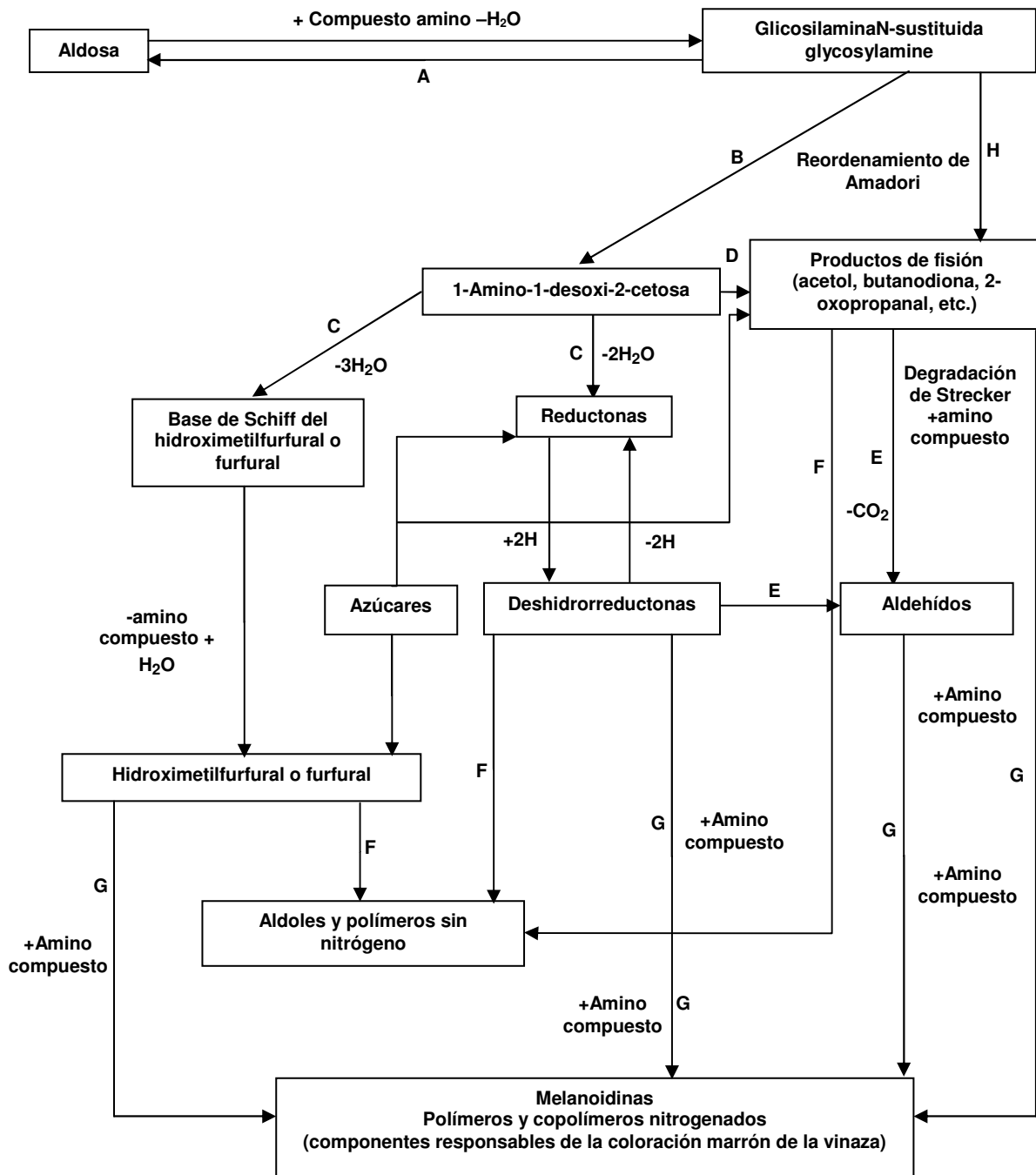


Figura 2.5. Producción de melanoidinas (componentes responsables de la coloración marrón de la vinaza) a partir de las reacciones de Maillard (adaptado de Hodge, 1953 y Tamanna *et al.* 2015).

Tabla 2.4. Proceso de las reacciones de Maillard (Tammana *et al.* 2015).

Etapas	Reacciones
I Inicial Productos sin color, sin absorción en el UV	A: Condensación azúcar-amina B: Reorganización de Amadori H: Ruptura por radicales libres de los intermediarios de Maillard
II Intermedio Productos sin color o amarillos, con fuerte absorción en el UV	C: Deshidratación de azúcares D: Fragmentación de azúcares E: Degradación de amino ácidos (degradación de Strecker)
III Final Productos muy coloridos	F: Condensación de Aldol G: Condensación aldehído-amina y formación de compuestos nitrogenados heterocíclicos

2.12. Tipos de tratamientos de vinaza de tequila: estado del arte

La industria tequilera requiere de métodos eficientes para tratar las sustancias no biodegradables o muy difíciles de tratar biológica y químicamente (FAO, 1998) y así poder cumplir con los parámetros establecidos por las normas ambientales. Los métodos tradicionales para el tratamiento de la vinaza se clasifican en tres grandes grupos i) uso directo, como el compostaje y la fertirrigación (sistema de riego de suelos, aplicando agua y fertilizantes) (Figura 2.6); ii) concentración-producción de levadura forrajera-incineración de lodos para fabricar alimento para animales, fertilizantes (cenizas de vinaza) y proteína celular; iii) biológicos como el de fermentación tanto aeróbica como anaeróbica. Los objetivos de los métodos directo y de concentración, no son específicamente reducir la carga contaminante de la vinaza sino darle un uso alternativo. Los métodos biológicos solamente remueven altos porcentajes de carga de materia orgánica (>90%) pero el color no se remueve significativamente. Los métodos biológicos tampoco degradan los compuestos fenólicos de las vinazas, esto es grave, debido a que estos compuestos son letales para los diversos tipos de microorganismos que intervienen en las plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR) (Zayas *et al.* 2007; Castro, 2009; Méndez *et al.* 2010).

Aparte de los métodos tradicionales, hay varios métodos de tratamiento y estrategias disponibles que han sido sugeridos y probados experimentalmente, los métodos físico-químicos como los de CF-sedimentación, o POAs como la F-H, empleando NPs-TiO₂, los cuales son considerados como métodos altamente eficientes (López *et al.* 2010).

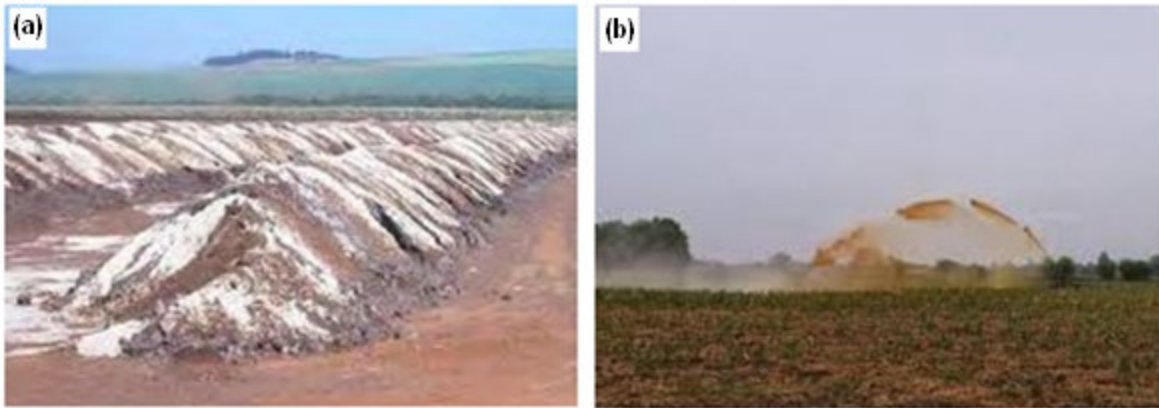


Figura 2.6. Uso directo de la vinaza: a) compostaje y b) fertirrigación (Díaz, 2014; La Gaceta, 2018).

A continuación se mencionan algunos trabajos de investigación acerca de diversos tipos de tratamientos biológicos, físico-químicos y de los POAs aplicados en el tratamiento de vinaza de tequila.

2.12.1. Procesos biológicos: aerobios y anaerobios para el tratamiento de vinaza de tequila

En los tratamientos biológicos se utilizan cultivos de bacterias, hongos, algas, plantas, etc. para llevar a cabo el proceso de degradación de materia orgánica (Pant *et al.* 2007), tal es el caso del tratamiento de vinaza de tequila a escala laboratorio, piloto o industrial, donde se logrará reducir la DQO hasta en un 50%, después de su tratamiento de manera aerobia (Sennitt, 2005; López *et al.* 2010).

El proceso biológico anaerobio tiene la desventaja de que no siempre se puede degradar la pigmentación de las vinazas debido a que puede llegar a ocurrir lo contrario, es decir,

incrementar la intensidad de color por causa de la re-polimerización de compuestos fenólicos (melanoidinas),y también por la caramelización producida por el sobrecalentamiento de los azúcares y furfurales (por mencionar los más importantes) contenidos en la vinaza (Pant *et al.* 2007), además de que los componentes fenólicos tienen un efecto inhibitorio sobre los microorganismos (Fitzgibbon *et al.*1995). Otro de los inconvenientes que existe son, los tiempos de tratamiento que deben ser aplicados, los cuales resultan extensos e inadecuados para los grandes volúmenes de vinaza producidos (Pant *et al.* 2007), además de generar cargas altas de lodos, requerir grandes extensiones de terreno para establecer la planta de tratamiento con todos los equipos necesarios y costos altos de energía de operación (Chopra *et al.* 2011) (Figura 2.7). La Tabla 2.5 contiene algunos ejemplos de los diversos tratamientos biológicos aplicados en el tratamiento de vinaza de tequila y los porcentajes de eficiencia obtenidos en cada parámetro evaluado.

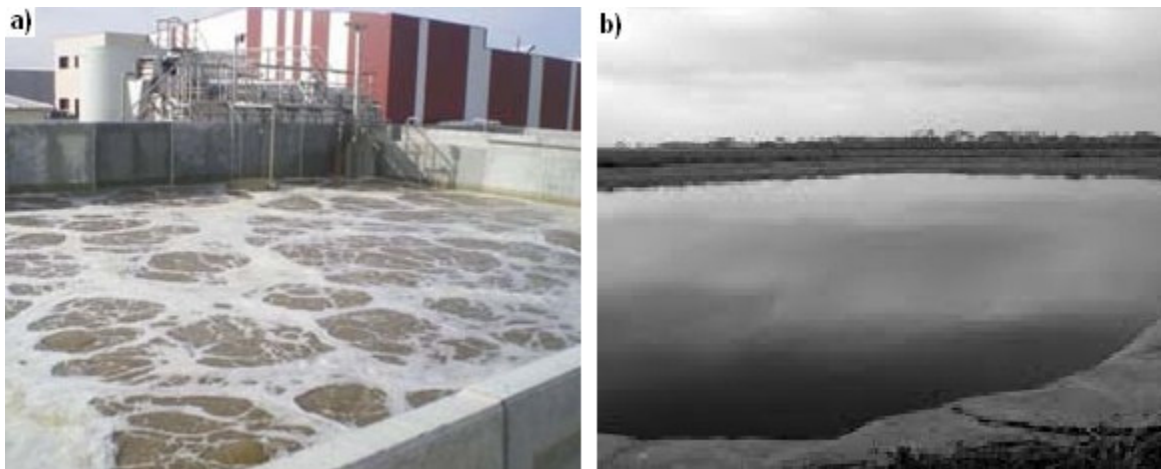


Figura 2.7. Tratamiento de vinaza por procesos biológicos: a) aerobio y b) anaerobio (López, 2013; <http://aguasindustriales.es>, 2014).

Tabla 2.5. Tratamiento de vinaza de tequila por métodos biológicos.

Tratamiento de vinaza de tequila (Características generales)	Parámetros de operación						Referencia
	pH	T (°C)	R (%)			DQO	
			Color	SST, Turbidez, Remoción de sólidos			
CSTR-digestor anaeróbico: 2L V_{CDII} (70% H_2O +30% V_c) + NaOH + N_2 + HRT: 14 días	6.5-7.0	35±1	NR	NR	≥80	Méndez <i>et al.</i> (2010)	
Bioreactor S-C-AD: 0.6 dm ³ V_{CM} (90%vinaza+10%inóculo de cerveza) + str + HRT: 5días + NaOH + HCl	5.8	35-55	NR	NR	NR	Espinoza <i>et al.</i> (2009)	
Cajas Petri: cepas de hongos ligninolíticos(20 g.L ⁻¹ agar) + V_c + esterilidad (campana de flujo laminar) + 12días de tratamiento	5.5	28	NR	NR	89.7	Jáuregui, 2014	
Biofiltros: astillas de Ficus benjamina inoculados con cepas de hongos basidiomicetos (Phanerochaete chrysosporium+ Trametes versicolor) + V_c :agua (40:60)	3.3-6.4	21.3-26.8	42-46	NE	82	Alvillo, 2016	
1) BR: 75% V_c + 10 g inóculo-PO-TT + 21 días de tratamiento	5.5	25	NR	NR	87.6-88.7	Retes <i>et al.</i> (2014)	
Reactor de vidrio UASB + V_c + HRT(36h) + 2MNaOH + 2 Lde mezcla de gases: H_2 y CH_4 + microorganismos: Clostridium pasteurianum	6.72	37 ± 1 °C	NR	NR	63.47± 5.6 4	Marino <i>et al.</i> (2015)	

Continuación de la **Tabla 2.5**: conceptos.

donde:

- 1), 2), 3),...,n) representan los tipos de tratamientos de vinaza de tequila realizados por trabajo de investigación
- AD digestión anaerobia
- *BR* Bioremediación
- *CF* Coagulación/floculación
- *CSTR* Reactor de tanque agitado continuo
- *DQO* Demanda química de oxígeno
- *H* Horas
- *HRT* Hidraulicretention time. Tiempo de retención hidráulica (h, días)
- *N₂* Gas nitrógeno como atmósfera de operación
- *NaOH* pH regulado
- *NE* No eficiente-No existe remoción
- *NR* No reportado
- *pH* pH de operación
- *PO-TT* Cepas de hongos *P. ostreatus* 7992- cepas de hongos *T. trogii* 8154
- *R* Porcentaje de eficiencia de reducción de contaminantes en vinaza de tequila, empleando la técnica de CF (%)
- *S-C* Semicontinuo
- *srt* Agitación
- *SST* Sólidos suspendidos totales
- *T* Temperatura (°C)
- *UASB* Manta de lodos anaerobios de flujo ascendente
- *Vc* Vinaza cruda
- *VCDII* Vinaza de tequila diluida con agua
- *VCM* Vinaza mixta

2.12.2. Coagulación/floculación para tratamiento de vinaza de tequila

El proceso de CF es un método de uso común en el tratamiento de aguas residuales (López *et al.* 2010), y para el caso especial de tratamiento de vinaza, se considera como una gran herramienta para la remoción de materia orgánica, y para lograr reducir las concentraciones de DQO, SST y color, parámetros principales, considerados como indicativos del grado de contaminación de este desecho al ser descargado a suelos y ecosistemas acuáticos (Carvajal *et al.* 2012).

En el proceso de CF se emplean comúnmente, sales metálicas como el $Al_2(SO_4)_3$ y polímeros sintéticos, los cuales son utilizados para el tratamiento de vinazas, debido a su

gran eficiencia para llevar a cabo la reducción de sustancias coloidales que influyen en la coloración y la turbiedad de las aguas, tales como la materia orgánica. El proceso de CF para el tratamiento de la vinaza de tequila consiste en la separación de sólidos y líquidos por medio de la sedimentación o flotación de la materia (Gschaedler *et al.* 2015; Ferral *et al.* 2016), de esta forma se han alcanzado porcentajes de remoción de color y DQO mínimos de hasta un 70% y 30 %, respectivamente (Carvajal *et al.* 2012; Ferral *et al.* 2016). La dosis del coagulante/floculante y el pH son factores importantes a considerar, para lograr una actividadeficiente y un buen tratamiento de la vinaza (Taniguchi *et al.* 2005).

En la Figura 2.8 y Tabla 2.6 se presentan el tratamiento de vinaza por CF/sedimentación y algunos reportes de trabajos de investigación acerca del tratamiento de vinaza de tequila por el método de CF, respectivamente. En la Tabla 2.6 se presentan diversos tipos de coagulantes/floculantes, su combinación con otros procesos de tratamiento y el porcentaje de eficiencia final obtenida.

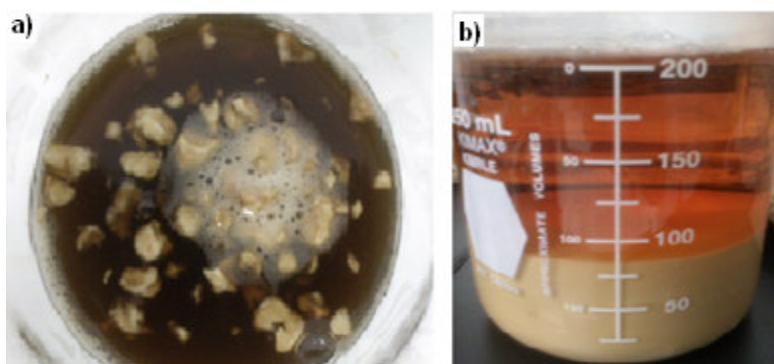


Figura 2.8. Tratamiento de vinaza por CF/sedimentación: a) formación de flóculos y b) sedimentación de lodos y clarificación de vinaza de tequila (fotografía original del proceso experimental llevado a cabo en este trabajo de tesis).

Tabla 2.6. Tratamiento de vinaza de tequila por CF.

Tratamiento de vinaza de tequila (Características generales)	Parámetros de operación						Referencia
	pH	T (°C)	Color	R(%)			
				SST, Turbidez, Remoción de sólidos	DQO		
1) Vc + 250-300 mg.L ⁻¹ PGA + RPM _i :120rpm (1min) + RPM _f : 30rpm (30min) + 50mL NaClO + filtración con arena	3.5	30-55	NR	70	79.5		Carvajal <i>et al.</i> (2012)
2) Reactor tipo batch: Vc + 125.4 mg.L ⁻¹ quitosano + 60min de reacción + 30 mg.L ⁻¹ de O ₃ + 100 mg.L ⁻¹ NiO	3.9	23±1	92	NR	84		Ferral <i>et al.</i> (2016)
3) a. Prueba de jarras: Vc + 180 mg.L ⁻¹ PAM+ RPM:30 rpm (10min) + análisis sobrenadante	3.5-3.9	T ₁ : 25	NR	70.5	23.9	Íñiguez <i>et al.</i> (2007)	
T ₂ : 90		81.9		21.7			
b. Prueba de jarras: Vc + 200 mg.L ⁻¹ PAM + RPM:30 rpm (10min) + análisis sobrenadante	3.5	T: 25	NR	90.2	52.0	Íñiguez <i>et al.</i> (2007)	
4) Prueba de jarras: BT+ 20 g.L ⁻¹ FeCl ₃ + RPM _i :120 rpm + RPM _f : 30rpm + t _r :20 min	8.4	24±2	99	99	84	Zayas <i>et al.</i> (2007)	
5) Prueba de jarras: BT + 0.5 mL.L ⁻¹ COLFLOC + 2.5 g.L ⁻¹ Al ₂ (SO ₄) ₃ + RPM _i :120 rpm (1min) + RPM _f : 20rpm (10min) + t _r :10min	6.0	NR	77	NR	33	Meza <i>et al.</i> (1996)	
6) Prueba de jarras: BT + 1.5 g.L ⁻¹ Al ₂ (SO ₄) ₃ + 1.0 g.L ⁻¹ FeCl ₃ + RPM _i :120 rpm (1min) + RPM _f : 20rpm (10min) + t _r :10min	6.0	NR	82	NR	41	Meza <i>et al.</i> (1996)	
7) Vc-sedimentada + 5 mg.L ⁻¹ Al ₂ (SO ₄) ₃ + 1.5 mg.L ⁻¹ polímero comercial	NR	NR	NR	NR	25	Gschaedler <i>et al.</i> (2015)	
8) Vc + 3g.L ⁻¹ C ₆ H ₇ O ₆ Na + t _s :3min + 10mLdesolución de CaCl ₂ +t _s :10min	9.0	25	NR	34.7	14.2	Retes <i>et al.</i> (2014)	

Continuación de la **Tabla 2.6**: conceptos.

donde:

- 1), 2), 3),...,8) representan los tipos de tratamientos de vinaza de tequila realizados por trabajo de investigación
- *BT* Vinaza biológicamente tratada
- *COLFLOC* Polímero orgánico catiónico.
- *DQO* Demanda química de oxígeno.
- *NR* No reportado.
- *PAM* Poliácridamida.
- *PGA* *Polyglutamic acid*. Ácido poli- γ -glutámico
- *pH* pH de operación.
- *RPM* Velocidad de agitación.
- *RPM_i* Velocidad de agitación inicial de la solución a tratar por CF (rpm).
- *RPM_f* Velocidad de agitación final de la solución a tratar por CF (rpm).
- *R* Porcentaje de eficiencia de reducción de contaminantes en vinaza de tequila, empleando el CF (%).
- *SST* Sólidos suspendidos totales.
- *T* Temperatura (°C).
- *T₁* Temperatura 1.
- *T₂* Temperatura 2.
- *t_r* Tiempo de reposo.
- *t_a* Tiempo de agitación.
- *V_c* Vinaza cruda.

2.12.3. Procesos de oxidación avanzada para el tratamiento de vinaza de tequila

El POA denominado de F-H empleando NPs-TiO₂, ha sido considerado como un proceso de gran potencial para aplicarlo en el tratamiento de vinazas, debido a que logra mineralizarlas, generando componentes de baja carga orgánica (Giratá *et al.* 2011).

Campos *et al.* (2017) aplicaron un POA, aunado a un previo tratamiento biológico de vinaza de tequila. El tratamiento biológico consistió en el uso de un bioreactor de lecho fluidizado inverso, conteniendo una sociedad microbiana soportada en un material de polipropileno. La temperatura en el interior del bioreactor fue de $37 \pm 1^\circ\text{C}$ y un pH de 6.0 ± 0.5 , manteniendo estos valores por un tiempo de 90 días. Posteriormente, la vinaza de tequila tratada biológicamente se alimentó a un fotorreactor, por medio de una bomba peristáltica. A la vinaza pretratada biológicamente contenida ya en el fotorreactor, le fue adicionada 2.8×10^{-3} kg de FeSO₄.7H₂O, manteniéndose en proceso de agitación por un

tiempo de 5 minutos en condiciones de oscuridad, posteriormente se adicionaron 15.3 cm³ de H₂O₂ (30% de pureza) y se irradió la mezcla con luz UV durante un tiempo de 3600 s a un pH=3. El porcentaje de reducción de la DQO obtenido después de 90 días de tiempo de retención de la vinaza de tequila en el tratamiento biológico fue del 80%, mientras que el porcentaje de eficiencia obtenido por el POA fue del 88%. El porcentaje de eficiencia de reducción de DQO global obtenido después de aplicar el proceso de tratamiento biológico combinado con los POAs fue del 99%, manifestándose que la aplicación de varios tipos de tratamientos permiten obtener altas eficiencias de reducción de materia orgánica y bajar los costos de operación.

Recientemente, sólo se ha realizado un trabajo de investigación acerca del tratamiento de vinaza de tequila por POAs: fotólisis sin TiO₂, fotólisis con H₂O₂ y F-H empleando TiO₂. Abarca, (2017) aplicó tres métodos de tratamiento de vinaza de tequila previamente tratada por los métodos biológicos aerobio y anaerobio (VTB: vinaza de tequila tratada por los métodos biológicos aerobio y anaerobio): 1) fotólisis solar (sin utilizar NPs-TiO₂), 2) fotólisis solar con H₂O₂ aplicando una dosis de 10 mM y pH de 3.5 y 3) fotocatalisis heterogénea solar (F-Hs), empleando 2 g de NPs-TiO₂ de la marca Degussa P25 en 25 mL de agua destilada, depositadas en forma dispersa en 1 m² de superficie de un reactor de cama plana. Se consideró que el porcentaje de eficiencia de reducción de DQO después de tratar la VTB por F-H-solar empleando NPs-TiO₂ Degussa P25, depende del pH (3.5) y de las dosis de H₂O₂ adicionadas. Solamente la mezcla de procesos, es decir, VTB, F-H solar con NPs-TiO₂, fotólisis solar con H₂O₂ y pH=3.5, lograron degradar la materia orgánica presente en la vinaza de tequila, influyendo en la reducción de la DQO en un porcentaje significativo (87% en un tiempo de 180 min de reacción). En caso contrario, refiriéndonos a la aplicación individual de cada proceso, es decir, la aplicación de la fotólisis solar sin TiO₂ y la fotólisis solar empleando H₂O₂ de forma separada, no afectan significativamente a la reducción de DQO. Por lo tanto, el autor recomienda la aplicación en conjunto de los diversos tipos de tratamientos, con el objetivo de obtener altas eficiencias de reducción de DQO y bajos costos de operación.

2.12.4. Procesos de oxidación avanzada para el tratamiento de vinaza distinta a la del tequila

A diferencia de la industria del tequila, las industrias dedicadas a la destilación de alcohol (etanol) y a la producción de bebidas alcohólicas como los vinos y licores aplican de manera más frecuente los tratamiento por CF y F-H empleando TiO_2 para tratar sus efluentes (vinazas). En particular, las industrias dedicadas a la producción de bebidas alcohólicas prefieren el proceso de F-H empleando TiO_2 , debido asu bajo costo de operacióny su alta eficienciade degradación de compuestos orgánicos considerados como tóxicos para los seres vivos [Santana *et al.* (2008)]. En la Figura 2.9 se muestra el esquema de un reactor fotocatalítico que corresponde a los POAs.

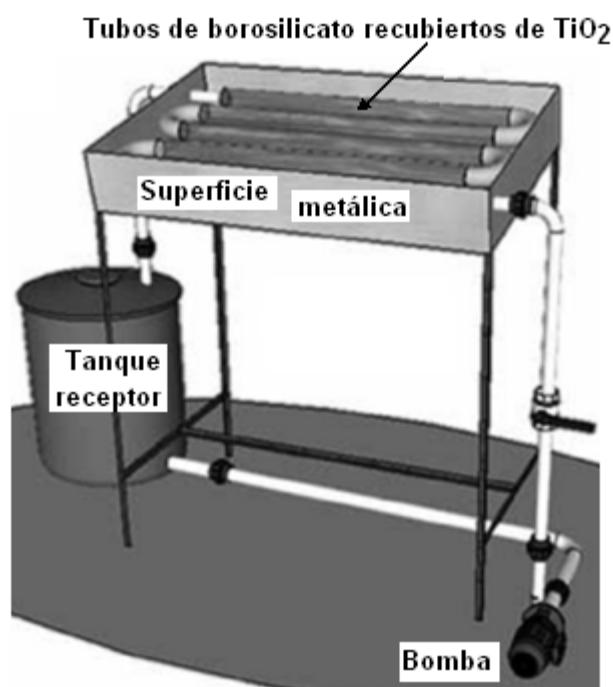


Figura 2.9. POA: reactor fotocatalítico utilizado en el tratamiento de aguas (adaptado de Casierra *et al.*, 2016).

En la Tabla 2.7 se muestran ejemplos de diversos trabajos de investigación enfocados a la aplicación del método de F-H empleando al TiO_2 en forma dispersa, inmovilizada y en

mezcla con otro tipo de materiales. También se menciona el tipo de radiación aplicada (radiación solar o radiación UV proveniente de alguna otra fuente de energía) y los procesos de tratamiento por fotocatalisis sin TiO_2 y fotocatalisis con H_2O_2 .

Tabla 2.7. Tratamiento de vinaza por F-H- TiO_2 .

Tratamiento de vinaza (Características generales)	pH	T (°C)	R(%)			Referencia
			Color	SST, turbidez	DQO, COT	
1) VcD + Fotólisis + t_{iLS} =5días, 10h/día	3.7-4.7	T ₁ : 25 T ₂ : 32	NR	NR	4	Santana <i>et al.</i> (2008)
2) VcD + R-batch Pyrex® + F-H-1g.L ⁻¹ TiO ₂ P25(83%A +17%R) en suspensión (tamaño de partícula: aglomerados de 0.210–0.297 mm) + t_{iLS} =5días, 10h/día	3.7-4.7	T ₁ : 25 T ₂ : 32	NR	NR	45	Santana <i>et al.</i> (2008)
3) VD + Reactor batch Pyrex® + F-H-1 g.L ⁻¹ Nb ₂ O ₅ -TiO ₂ P25(83%A +17%R) en suspensión (tamaño de partícula: aglomerados de 0.210–0.297 mm) + t_{iLS} =5días, 10h/día	3.7-4.7	T ₁ : 25 T ₂ : 32	NR	NR	55	Santana <i>et al.</i> (2008)
4) VD + Reactor batch Pyrex® + F-H-50g.L ⁻¹ TiO ₂ GBi(82%A +18%R) (Ø=1.68 y 2.38 mm) + t_{iLS} (160 y 200Wm ⁻²)=5días, 10h/día	3.7-4.7	T ₁ : 25 T ₂ : 32	NR	NR	53	Santana <i>et al.</i> (2008)
5) Fotólisis UV: Fotorreactor (Vaso de Pyrex® de 1.5 L) + recubrimiento de pared con papel aluminio + V _{CFD} + t_{iUV} =5días, 40h	4.7	25	28	NR	38	Padilha <i>et al.</i> (2013)
6) F-H-1 g.L ⁻¹ TiO ₂ P25 + Fotorreactor (Vaso de Pyrex® de 1.5 L) + recubrimiento de pared con papel aluminio + V _{CFD} + t_{iUV} (250 W lámpara de luz de Hg)=5días, 40h	4.7	25	87	98	80	Padilha <i>et al.</i> (2013)
7) F-H-2g.L ⁻¹ TiO ₂ + 34g.m ⁻³ O ₃ + t_C :2h+ VE + Reactor de vidrio cerrado parte superior (1L) + t_{iUV} : Lámpara de luz de Hg con emisión de 200-280nm	7.6-7.7	20	NR	NR	68.13	Martín <i>et al.</i> (2002)

Continuación de la **Tabla 2.7.**

Tratamiento de vinaza (Características generales)	Parámetros de operación						Referencia
	pH	T (°C)	Color	R (%)		DQO, COT	
				SST, turbidez			
Vc-líqu-SN (Dil. 1:10) + Rs-PP: 0.002 m de espesor de película (F-H-0.8g.L ⁻¹ TiO ₂ AEROXIDE® P-25) + O ₂ + 2MNaOH+ H ₂ SO ₄ + t _{UV} =4h(35 W-h.m ⁻²)	4.0	NR	NR	NE		12.33	Girata <i>et al.</i> (2011)
1) Fotólisis: F-H-R-A-F-batch+ t _{UV} =60h (lámpara PrimarcLtd., PM2326, 310–435 nm) + flujo de aire	6.5	25	NR	NR		84	Girata <i>et al.</i> (2011)
2) VcV + F-H-R-A-F-batch +0.5g.L ⁻¹ TiO ₂ -Aldrich (≥99%anatasa; partícula<44µm) + t _{UV} =60h (lámpara Primarc Ltd., PM2326,310–435 nm) + flujo de aire	6.5	25	NR	NR		≈30	Agustina <i>et al.</i> (2008)

Continuación de la **Tabla 2.7**: conceptos.

donde:

- 1), 2), 3),...,n) representan los tipos de tratamientos de vinaza realizados por trabajo de investigación.
- \varnothing Diámetro de perlas de vidrio recubiertas con TiO_2 .
- *A, R* Porcentajes presentes en el TiO_2 de las fases cristalinas anatasa y rutilo.
- *COT* Carbón orgánico total.
- *Dil.* Dilución.
- *DQO* Demanda química de oxígeno.
- *F-H-Nb₂O₅-TiO₂* Fotocatálisis heterogénea usando una mezcla de partículas de TiO_2 y Nb_2O_5 .
- *F-H-TiO₂* Fotocatálisis heterogénea empleando TiO_2 como semiconductor.
- *F-H-TiO₂GBI* Fotocatálisis heterogénea usando partículas de TiO_2 inmovilizadas en perlas de vidrio.
- *h* Horas de irradiación.
- *h/día* Horas de irradiación por día.
- *Ls* Luz solar.
- *NE* No eficiente-No existe remoción.
- *NR* No reportado.
- *P25* Semiconductor de la marca comercial Degussa P25.
- *R* Porcentaje de eficiencia de reducción de contaminantes en vinaza de tequila, empleando el F-H y TiO_2 (%).
- *R-A-F* Reactor anular fotocatalítico.
- *R-batch* Reactor tipo batch.
- *Rs-PP* Reactor solar de placa plana.
- *SST* Sólidos suspendidos totales.
- *T* Temperatura (°C).
- *t_c* Tiempo de contacto O₃-líquido.
- *t_i* Tiempo de irradiación (días y horas).
- *UV* Radiación ultravioleta.
- *Vc-líq-SN* Líquido sobrenadamente de la vinaza cruda.
- *VcD* Vinaza cruda proveniente de la destilería de alcohol etílico.
- *VcFD* Vinaza clarificada (tratada por CF) proveniente de destilería de alcohol.
- *VcV* Vinaza cruda de vino.

Se observa en el reporte de Agustina *et al.* (2008) que el tratamiento por fotólisis, de la vinaza proveniente de una fábrica de vino, logra un porcentaje mayor de reducción de DQO que el tratamiento por F-H empleando NPs-TiO₂. El autor sostiene que esto puede deberse a que la materia orgánica de la vinaza es fotosensible (reacciona con luz) y la presencia de TiO₂ tiende a bloquear parte de la luz UV que llega a los contaminantes orgánicos, provocando una baja en la eficiencia de reducción de DQO por el método fotocatalítico.

Capítulo 3

3. Experimentación

3.1. Parte 1: Nanopartículas de dióxido de titanio

3.1.2. Síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio por el método sol-gel

Para la preparación de nanopartículas de TiO_2 (NPs- TiO_2) se eligió el proceso sol-gel en medio alcohólico con base en trabajos de investigación previos en los que se han obtenido resultados satisfactorios en cuanto al tamaño nanométrico de partícula (Sánchez, 2006). En el presente trabajo se realizaron diez síntesis, aplicando el siguiente procedimiento: se preparó la solución coloidal utilizando dosis de 8 y 4 mL de ácido clorhídrico (HCl) (Merck 37.1%), aforando hasta 100 mL con 2-propanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$), la solución se mantuvo en agitación por 5 minutos a una velocidad de 125 RPM para homogeneizarla. La mezcla anterior se puso en agitación fuerte a una velocidad de 225 RPM, agregándole por goteo 8 mL del precursor de Ti, tetraisopropóxido de titanio ($\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})_4$, Ti-Isopropox) (Sigma-Aldrich 97%), para después adicionar 3 mL de hidróxido de amonio (NH_4OH , Sigma-Aldrich, 28-30% como NH_3) como catalizador con el fin de precipitar el coloide. La mezcla permaneció en agitación por un tiempo de 24 horas a una velocidad de 60 RPM y enseguida, por medio de una placa calefactora se llevó a cabo el proceso de evaporación del solvente de la mezcla a una temperatura de 80°C durante un tiempo de 24 horas. Se colectaron los polvos producidos en cada proceso de síntesis, se molieron, aplicando posteriormente tratamiento térmico en atmósfera de aire por una hora mediante una mufla, temperaturas de 200, 300 y 400°C (Sánchez *et al.* 2006; Sánchez *et al.* 2007). También se dejó una parte del material sólido de TiO_2 sin tratamiento térmico. En la Figura 3.1 se muestra el procedimiento de la síntesis de NPs- TiO_2 por sol-gel y en la Tabla 3.1 se muestran los parámetros establecidos para cada proceso de síntesis. En cada proceso de síntesis se obtuvieron, aproximadamente, 2 g de polvo de TiO_2 . En la ecuación 3.1 y 3.2 se calculan el rendimiento teórico de la reacción de síntesis del TiO_2 .

$$\text{masa de TiO}_2 = (V_{\text{TiO}_2})(\rho_{\text{Ti(OR)}_4})(\text{Pureza del Ti(OR)}_4)(P.M.\text{Ti(OR)}_4)(P.M.\text{TiO}_2) \quad (3.1)$$

$$8 \text{ mL Ti(OR)}_4 \left(0.96 \frac{\text{g}}{\text{mL}}\right) \left(\frac{97\%}{100\%} \text{Ti(OR)}_4\right) \left(284.22 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{Ti(OR)}_4\right) \left(\frac{1 \text{ mol TiO}_2}{1 \text{ mol Ti(OR)}_4}\right) \left(79.87 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{TiO}_2\right) = 2.08 \text{ g TiO}_2 \quad (3.2)$$

donde:

- V_{TiO_2} Volumen de TiO_2
- $\text{Ti(OR)}_4 = \text{Ti(C}_3\text{H}_6\text{OH)}_4$ Isopropóxido de titanio
- ρ Densidad del $\text{Ti[OCH(CH}_3)_2]_4$
- Ti(OR)_4 (97%.) Pureza del Ti(OR)_4
- $P.M. \text{Ti(OR)}_4$ Peso molecular del Ti(OR)_4
- $P.M. \text{TiO}_2$ Peso molecular del TiO_2

De manera práctica, la masa del polvo de TiO_2 fue determinado, aplicando los siguientes pasos:

Antes del horneado de muestras de TiO_2

1. Pesar vaso de porcelana vacío (49.757 g)
2. Pesar vaso de porcelana con muestra de TiO_2
3. Restar el peso del vaso de porcelana con muestra de TiO_2 , del vaso de porcelana vacío y así obtener el peso de la muestra de TiO_2

Después del horneado de muestras de TiO_2

1. Pesar vaso de porcelana con muestra de TiO_2 horneada.
2. Restar el peso del vaso de porcelana con muestra de TiO_2 horneada, del vaso de porcelana vacío y así obtener el peso de la muestra de TiO_2 horneado, el cual fue de 2.12 g en promedio (ver Tabla 3.1).

Comparación entre la masa de polvo de TiO_2 obtenido teóricamente y de manera práctica

La masa teórica del polvo de TiO_2 fue de 2.08 g, la cual sí puede predecir la masa obtenida de manera práctica, que fue de 2.09 ± 0.03 g, debido a la poca diferencia que existe entre estos valores. Las masas obtenidas en cada síntesis de polvo de TiO_2 se presentan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.1. Parámetros aplicados en cada síntesis para la obtención de NPs- TiO₂.

Síntesis	a)ST	e) S1	f) S2	h) S3	i) S4	b) S5	c) S6	j) S7	g) S8	d) S9	k) S10	l) SA
HCl (mL)	4	8	8	8	8	8	8	4	4	4	4	NR
C ₃ H ₈ O (mL)	96	92	92	92	92	92	92	96	96	96	96	NR
Ti(C ₃ H ₇ OH) ₄ Ti isopropox (mL)	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	NR
NH ₄ OH (mL)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	NR
Adición del NH ₄ OH: inmediata ó después de 30 min	30min	In	30min	In	30min	In	30min	30min	30min	30min	In	NR
Temperatura y tiempo de agitación (°C, h)	25, 24	25, 24	25, 24	25,24	25, 24	25, 24	25, 24	25, 24	25, 24	25, 24	25, 24	NR
Temperatura y tiempo de agitación del solvente (°C, h)	-	80, 24	80, 24	80,24	80, 24	80, 24	80, 24	80, 24	80, 24	80,24	80, 24	NR
Temperatura y tiempo de tratamiento térmico (°C, h)	-	300, 1	300, 1	400, 1	400, 1	200, 1	200, 1	400, 1	300, 1	200, 1	400, 1	MR

- In Adición inmediata del NH₄OH
- ST Material sólido de TiO₂ sin tratamiento térmico
- SA NPs-TiO₂ de la marca comercial Aldrich
- - Proceso no aplicado
- NR No reportado

Tabla 3.2. Masas de polvos de TiO₂ obtenidos de manera práctica por el método sol-gel.

Síntesis	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
Masa experimental	2.10	2.11	2.12	2.07	2.10	2.11	2.01	2.11	2.10	2.10
Masamedia					2.09					
Desviación estándar (σ)					± 0.03					

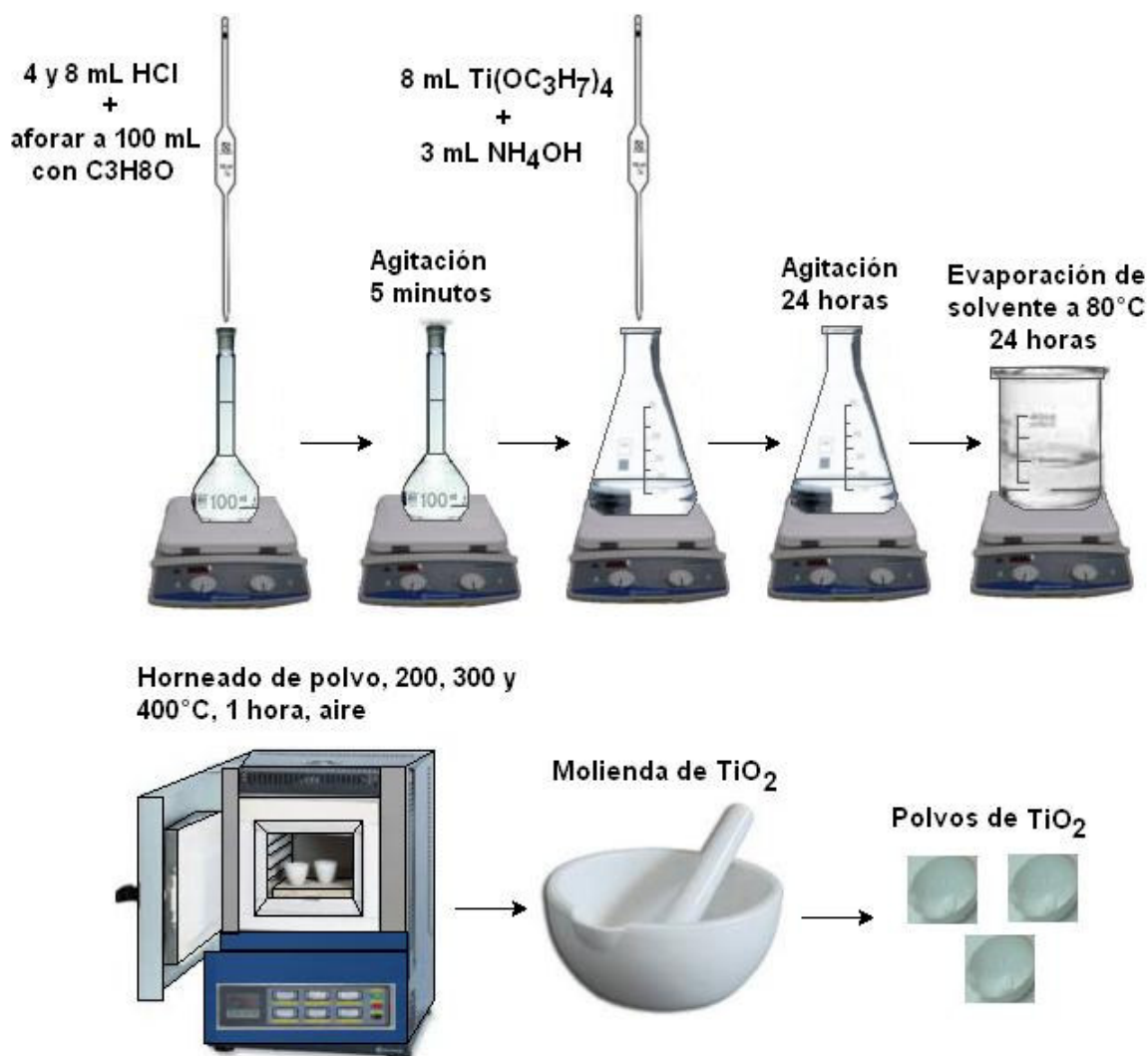
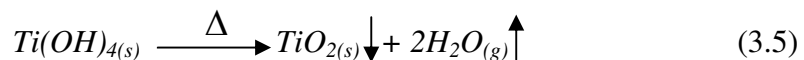
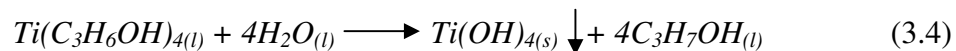


Figura 3.1. Proceso sol-gel para la elaboración de NPs-TiO₂.

Las reacciones químicas que ocurren son las siguientes:



Finalmente, los polvos de TiO₂ recolectados en cada proceso de síntesis fueron caracterizados por medio de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés),

microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), espectroscopía de luz UV-vis, espectroscopía Raman y dispersión dinámica de la luz, estas técnicas se describen brevemente a continuación.

3.1.3. Técnicas de caracterización de nanopartículas de dióxido de titanio

3.1.3.1. Difracción de rayos X

Por medio de la técnica de difracción de rayos X se determinaron las fases cristalinas de las NPs-TiO₂. El análisis se llevó a cabo en el Instituto de Energías Renovables de la UNAM, en Temixco, Morelos, utilizando un difractómetro de la marca PANanalítica Empyrean, aplicando radiación CuK α ($\lambda=0.15405\text{nm}$). El tamaño de cristal fue calculado por esta técnica, usando la ecuación de Scherrer (Zhang *et al.* 2000):

$$B=(K\lambda)/(\beta\cos\theta) \quad (3.6)$$

donde:

- K Constante de proporcionalidad o de forma de Debye-Scherrer, cuyo valor es cercano a la unidad, pero varía con la forma actual del cristal
- λ Longitud de onda de Cu-K α en el intervalo 2θ (θ es el ángulo donde ocurre la difracción más intensa o ángulo de Bragg expresado en grados)
- 2θ Ángulo de Bragg en grados ($^{\circ}$), entre el rango de 10° y 70° (para fase anatasa: $2\theta=25.4^{\circ}$, $\theta=12.7^{\circ}$; para la fase rutilo: $2\theta=27.4^{\circ}$, $\theta=13.7^{\circ}$), a una velocidad de barrido de 0.06s^{-1}
- β o también representado como $FWHM$ (full width at half maximum, por sus siglas en inglés) es el ancho del pico más alto a la mitad de su altura (Zhang *et al.* 2000).

3.1.3.2. Espectroscopia de luz UV-vis

Los análisis de absorbancia de las NPs-TiO₂ fueron realizados por medio de un espectrofotómetro de UV-vis modelo UV-3600 de la marca Shimadzu UV-VIS-NIR Spectrophotometer (Figura 3.2.) equipado con tres detectores: un tubo fotomultiplicador y detectores de InGaAs y PbS que incluyen las regiones ultravioleta, visible e infrarrojo cercano (NIR, por sus siglas en inglés). Cuenta con un compartimiento multi-propósito para muestras grandes y el accesorio de esfera integradora permiten la medición de muestras sólidas, también cuenta con diversas porta celdas para múltiples aplicaciones, las cuales pueden ser montadas y desmontadas en el equipo.



Figura 3.2. Espectrofotómetro de UV-vis-NIR, modelo UV-3600, marca Shimadzu.

Las muestras de NPs-TiO₂ fueron colocadas de manera compacta (en forma de *pastillas*), dentro de las celdas circulares que componen la esfera de integración; se utilizó sulfato de bario como referencia.

3.1.3.3. Espectroscopia Raman

Los modos vibracionales y la identificación de las fases cristalinas presentes en cada uno de los sistemas de NPs-TiO₂, se determinaron por medio de la identificación de las señales características de cada material, usando un microscopio Raman de la marca Thermo Scientific DXR 633 nm filter (Figura 3.3).

Cada una de las muestras de polvos fueron colocadas en portaobjetos cubiertos con papel aluminio y posteriormente fueron irradiadas por luz láser de haz monocromático, los estudios se hicieron en el rango de 100-2000 cm⁻¹. En esta técnica se producen dispersiones inelásticas en las cuales se desestabilizan las frecuencias de los fotones, debido a las vibraciones de la red o fonones que se originan (Guerrero, 2015). Del análisis por Raman se obtuvieron las señales de dispersión de cada una de las muestras de polvo de NPs-TiO₂, la información resultante fue procesada con el software OMNIC Spectra[®] (Thermo Fisher Scientific).

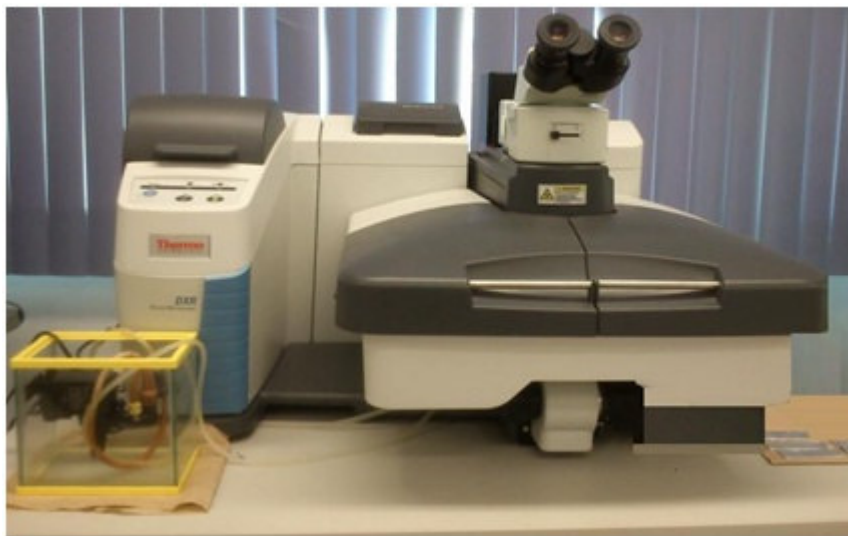


Figura 3.3. Microscopio Raman, marca Thermo Scientific DXR 633 nm.

3.1.3.4. Microscopia electrónica de transmisión

El polvo de TiO_2 sintetizado en nuestro laboratorio (S7) y TiO_2 comercial (SA) fueron analizados por medio de la técnica de microscopia electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) para estudiar su morfología. Este análisis fue llevado a cabo en el Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT) A. C. El equipo utilizado es de la compañía Philips, modelo TECNAI-F30 HRTEM, 300 kV, y el análisis se hizo usando el modo de ángulo anular alto de campo oscuro. Los diámetros de partícula fueron medidos con el software Gwyddion (Department of Nanometrology, Czech Metrology Institute) y se hicieron conteos de cuando menos 100 partículas en cada caso.

3.1.3.5. Dispersión de luz dinámica

Por medio de la técnica de dispersión dinámica de luz (*dynamic light scattering*, DLS) se determinó el tamaño de partícula del TiO_2 en suspensión. La solución coloidal utilizada fue preparada mezclando 4 mL de HCl, 96 mL de $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_y$ 8 mL de $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_6\text{OH})_4$, Ti-Isopropox (muestra S7) (los volúmenes de reactivos se seleccionaron en base a que fueron las concentraciones con las que se obtuvo TiO_2 con propiedades óptimas). La solución se mantuvo en agitación para mantener a las partículas de TiO_2 en suspensión. El tamaño se determinó por DLS empleando el equipo ZSizer marca Malvern (Figura 3.4). Para la determinación del tamaño de partícula se usaron parámetros como el índice de refracción y el coeficiente de absorción del TiO_2 , así como la viscosidad e índice de refracción del dispersante isopropanol, los valores de estos parámetros se obtuvieron de la literatura (Tabla 3), la temperatura de operación fue de 25°C.



Figura 3.4. Equipo de dispersión dinámica de la luz ZSizer NanoZS90 de Malvern Instruments.

Tabla 3.3. Parámetros considerados para el análisis por DLS dispersión de luz dinámica por el equipo ZSizer NanoZS90 de Malvern Instruments. La temperatura de operación fue de 25°C (Arem, 2019).

Parámetro	Muestra S7	Sustancia dispersante: Isopropanol
Viscosidad (C. P.)	4.2	2.08
Índice de refracción	2.496	1.376
Temperatura (°C)	25	25

3.2. Parte 2: Vinaza de tequila

La vinaza de tequila fue proporcionada por el Consejo Regulador del Tequila (CRT, Zapopan, Jalisco, México) y fue almacenada en un frasco cerrado, manteniéndola a una temperatura de 279 K (5.85 °C). La caracterización físico-química de la vinaza cruda fue hecha por medio de la medición del pH, conductividad, SST (mgL^{-1}), color (Pt-Co, unidad establecida por la NMX-AA-045-SCFI-2001) y DQO (mgL^{-1}), utilizando un colorímetro de la marca Hach modelo DR 900 Multiparameter Portable Colorimeter, con base en el manual Hach (Hach online: www.hach.com), considerando alícuotas de 10 mL para los parámetros de SST y color; y alícuotas de 2 mL para la DQO. Los parámetros de SST, color y DQO fueron determinados siguiendo el procedimiento descrito en el método estándar para la examinación de agua y agua residual [APHA,(2005)]. Otras caracterizaciones fueron llevadas a cabo usando espectroscopia UV-vis, espectroscopia Raman y cromatografía de gas acoplada a espectrometría de masas (CG-MS) (cromatógrafo Agilent Technologies 7890B 5977A), utilizando una columna capilar INNOWAX, Agilent J & W, 60 m x 0.25 mm ID x 0.25 μm ft.

3.2.1. Pretratamiento de vinaza de tequila por coagulación/floculación orgánica e inorgánica

Los pre-tratamientos o procesos de clarificación de vinaza de tequila se llevaron a cabo por medio del método de coagulación/floculación (CF), usando quitosano como un coagulante-floculante orgánico (CF_o) (proporcionado por la empresa América alimentos S.A. de C.V., Zapopan, Jalisco, México) y otro inorgánico empleando $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(14-18)\text{H}_2\text{O}$ (CF_i), tanto para el CF_o como el CF_i fue aplicado el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como agente de sedimentación (Van *et al.* 1990; Zayas *et al.* 2007).

3.2.2. Pretratamiento de vinaza de tequila por coagulación/floculación orgánica

Los experimentos de CF_0 se llevaron a cabo mediante el método de prueba de jarras (Figura 3.5) a temperatura ambiente ($\approx 25^\circ\text{C}$). En cada prueba experimental se utilizó 1L de vinaza de tequila cruda o sin tratar (V_c), probando dosis de quitosano de 100, 200 y 400 mg por litro de vinaza (basándonos en investigaciones como la de Ferral *et al.* (2016) y Rizzo *et al.* (2008)) y 2, 4 y 6 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La dosis de 200 mg de quitosano y 4 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ resultó la más adecuada para el pre-tratamiento de 1 L de vinaza, por lo tanto, se consideró esta dosis para tratar la vinaza de tequila (prueba V, ver tabla 3.4). Las muestras fueron agitadas a una velocidad inicial de 225 rpm (v_0) por un tiempo de 5 minutos (t_0), para obtener una dispersión más uniforme del CF_0 . Posteriormente, se redujo la velocidad de agitación hasta 60 rpm (v_1) por un tiempo de 60 minutos (t_1) y se adicionaron 4 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (al 95% de pureza y empleado como agente precipitante), permaneciendo las muestras de vinaza en agitación a una velocidad media de 125 rpm (v_m) por un tiempo de 5 minutos (t_m) para enseguida reducir la velocidad de agitación hasta 60 rpm por un tiempo de 30 minutos (t_{10}), finalmente se detuvo la agitación y se dejaron sedimentar las muestras por 60 minutos (t_s). Las velocidades de agitación elegidas para el proceso de CF fueron consideradas con base en las características operacionales y de eficiencia del equipo de agitación empleado. Las condiciones anteriormente mencionadas fueron las que resultaron más eficientes para lograr una buena homogenización de la muestra y formación de flóculos lo suficientemente grandes para ser removidos de la solución, pero sin causar el rompimiento de estos. El tiempo de agitación y de reacción del quitosano en la muestra de vinaza tequilera se eligió en base a trabajos de investigación enfocados al tratamiento de agua residual por medio de quitosano (Crini *et al.* 2008). Enseguida, se midieron los niveles de sedimento obtenidos en las pruebas y se caracterizaron las muestras físico-químicamente para evaluar la eficiencia de cada tratamiento, (DQO, color y SST) por medio de un colorímetro. Otras caracterizaciones fueron llevadas a cabo por espectroscopía UV-vis y espectroscopia Raman. En la Tabla 3.4 se resumen las condiciones aplicadas en el pretratamiento por CF_0 de la vinaza de tequila.

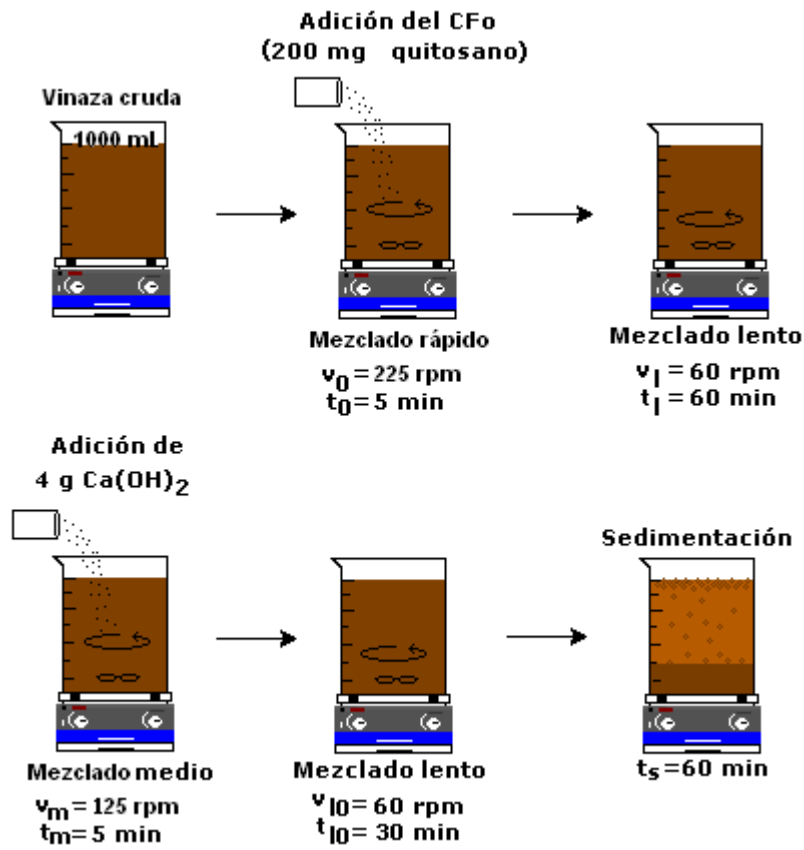


Figura 3.5. Proceso de CF usando CFo: quitosano y Ca(OH)_2 .

Tabla 3.4. Condiciones experimentales para el pretratamiento de vinaza de tequila empleando CF₀.

Prueba	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Vc (L)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
quitosano (mg)	100	100	100	200	200	200	400	400	400
v ₀ (rpm)	225	225	225	225	225	225	225	225	225
t ₀ (min)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
v _i (rpm)	60	60	60	60	60	60	60	60	60
t _i (min)	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Ca(OH) ₂ (g)	2	4	6	2	4	6	2	4	6
v _m (rpm)	125	125	125	125	125	125	125	125	125
t _m (min)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
v ₁₀ (rpm)	60	60	60	60	60	60	60	60	60
t ₁₀ (min)	30	30	30	30	30	30	30	30	30
ts (min)	60	60	60	60	60	60	60	60	60

- Vc Vinaza de cruda
- v₀ Velocidad de agitación inicial rápida
- t₀Tiempo de agitación inicial rápida (5 minutos)
- v_i Velocidad de agitación lenta
- t_i Tiempo de agitación lenta (60 minutos)
- v_m Velocidad de agitación media
- t_m Tiempo de agitación media (5 minutos)
- v₁₀ Velocidad de agitación lenta final
- t₁₀ Tiempo de agitación lenta final (30 minutos)

3.2.3. Pretratamiento de vinaza de tequila por coagulación/floculación inorgánica

Usando CF_i se llevaron a cabo los experimentos por se llevaron a cabo mediante el método de prueba de jarras a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) (Figura 3.6). Se realizaron nueve experimentos utilizando en cada uno, 1L de Vc y dosis de Al₂(SO₄)₃ determinadas a partir de la siguiente reacción:



De acuerdo a la reacción (3.5), por cada mol de Al₂(SO₄)₃ se deben adicionar tres moles de Ca(OH)₂. La concentración de los dos reactivos se seleccionó partiendo de investigaciones previas en las que se establecen concentraciones de Al₂(SO₄)₃ > 8 mg/litro de solución a tratar y rangos de 3-5 g.L⁻¹ de Al₂(SO₄)₃ (Lee *et al.* 2006; Zhou *et al.* 2008) y dosis de 9-15 g de

Ca(OH)₂. En este trabajo se seleccionaron dosis de 1, 2, 3 y 4 g de Al(SO₄)₃·(14-18)H₂O (Sigma-Aldrich 98%) y 2, 4, 6, 9 y 12 g de Ca(OH)₂ (Sigma-Aldrich ≥95%). Se utilizó el mismo sistema de agitación descrito en la sección anterior. Las muestras fueron inicialmente agitadas a una velocidad de 225 rpm por un tiempo de 5 minutos, para obtener una dispersión más uniforme del CF_i, luego, se redujo la velocidad de agitación hasta 60 rpm por un tiempo de 60 minutos y posteriormente se adicionaron a las mezclas, 2, 4, 6 y 9 g de Ca(OH)₂ (al 95% de pureza y empleado como agente precipitante), y se incrementó la velocidad de agitación hasta 125 rpm por un tiempo de 5 min, enseguida se redujo la velocidad de agitación hasta 60 rpm durante un tiempo de 30 minutos para finalmente detener la agitación y dejar sedimentar la mezcla por un tiempo de 60 min. La prueba XIV resultó ser la más eficiente (4 g de Al(SO₄)₃·(14-18)H₂O y 6 g de Ca(OH)₂), debido a que se obtuvo una mayor clarificación de la vinaza. La muestra de la prueba XIV fue caracterizada físico-químicamente en forma similar a lo realizado en las pruebas con el CF_o descrito anteriormente. En la Tabla 3.5 se resumen las condiciones aplicadas en cada prueba de pre-tratamiento de vinaza de tequila por CF_i.

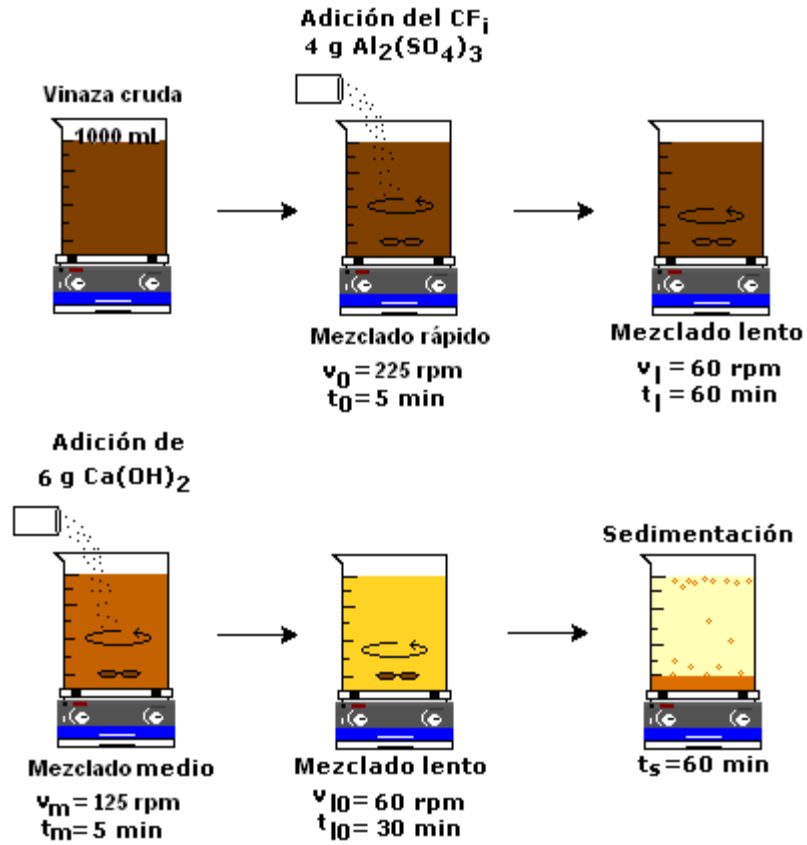


Figura 3.6. Proceso de CF usando CF_i: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Tabla 3.5. Condiciones experimentales para el pretratamiento de vinaza de tequila empleando CF_i .

Prueba	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Vc (L)	1	1	1	1	1	1	1	1
$Al_2(SO_4)_3(14-18)H_2O$ (g)	1	1	1	1	2	2	2	3
v_0 (rpm)	225	225	225	225	225	225	225	225
t_0 (min)	5	5	5	5	5	5	5	5
v_i (rpm)	60	60	60	60	60	60	60	60
t_i (min)	60	60	60	60	60	60	60	60
$Ca(OH)_2$ (g)	2	3	4	6	2	4	6	2
v_m (rpm)	125	125	125	125	125	125	125	125
t_m (min)	5	5	5	5	5	5	5	5
v_{i0} (rpm)	60	60	60	60	60	60	60	60
t_{i0} (min)	30	30	30	30	30	30	30	30
ts (min)	60	60	60	60	60	60	60	60
Prueba	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	
Vc (L)	1	1	1	1	1	1	1	
$Al_2(SO_4)_3(14-18)H_2O$ (g)	3	3	3	4	4	4	4	
v_0 (rpm)	225	225	225	225	225	225	225	
t_0 (min)	5	5	5	5	5	5	5	
v_i (rpm)	60	60	60	60	60	60	60	
t_i (min)	60	60	60	60	60	60	60	
$Ca(OH)_2$ (g)	4	6	9	2	4	6	12	
v_m (rpm)	125	125	125	125	125	125	125	
t_m (min)	5	5	5	5	5	5	5	
v_{i0} (rpm)	60	60	60	60	60	60	60	
t_{i0} (min)	30	30	30	30	30	30	30	
ts (min)	60	60	60	60	60	60	60	

En la Tabla 3.6 se muestran las condiciones de operación llevadas a cabo en las pruebas con CF_o (prueba V) y CF_i (prueba XIV) que resultaron más eficientes en el pretratamiento (clarificado) de la vinaza de tequila.

Tabla 3.6. Condiciones óptimas para el pretratamiento de vinaza de tequila por CF₀ y CF₁.

Coagulante	CF ₀	CF ₁
V _c (L)	1	1
quitosano (mg)	200	-
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·(14-18)H ₂ O (g)	-	4
v ₀ (rpm)	225	225
t ₀ (min)	5	5
v ₁ (rpm)	60	60
t ₁ (min)	60	60
Ca(OH) ₂ (g)	4	6
v _m (rpm)	125	125
t _m (min)	5	5
v ₁₀ (rpm)	60	60
t ₁₀ (min)	30	30
ts (min)	60	60

3.2.4. Procesos de oxidación avanzada en el tratamiento de vinaza de tequila

Se llevaron a cabo los tratamientos por medio de los procesos de oxidación avanzada (POAs) de la vinaza de tequila cruda o sin tratar y vinaza de tequila previamente clarificada por CF₁ (pre-tratamiento elegido debido a que resultó ser el más eficiente). En la vinaza cruda o sin tratar se aplicaron pruebas de fotólisis con luz UV, fotólisis con luz UV, H₂O₂, H₂O₂ y S7, mientras que para la vinaza de tequila previamente clarificada por CF₁ se efectuaron diferentes tratamientos de F-H, empleando muestras de S7 + H₂O₂ y SA + H₂O₂. En todos los procesos de fotólisis y fotocatalisis se utilizó luz UV, proporcionada por una lámpara de radiación ultravioleta de 20 W que emite en longitudes de onda de 365 y 465 nm, y una irradiancia de 3.4 W.m⁻², la irradiancia fue medida por medio de un piranómetro LICOR PY52668. Se llevaron a cabo pruebas de tratamiento de vinaza de tequila en diferentes condiciones con el fin de determinar las condiciones óptimas para este proceso. A continuación se mencionan los materiales y procedimientos seguidos en cada uno de los procesos aplicados.

3.2.5. Tratamiento de vinaza de tequila por fotólisis

El tratamiento por fotólisis consistió en la irradiación con luz UV de volúmenes de 200 mL de vinaza de tequila cruda o sin tratamiento, durante un tiempo de 3 h. Las muestras fueron contenidas en un reactor tipo batch, un vaso de precipitados de Pyrex® de 1L con lámpara de luz UV mencionada en la sección 3.2.4. La lámpara fue colocada a 3 cm sobre la muestra de vinaza en estudio. La lámpara y su instalación eléctrica fueron sujetadas por medio de un soporte universal. El reactor fue cubierto con papel aluminio para provocar la reflectividad de la luz UV. Las muestras se mantuvieron en agitación durante todo el proceso de fotólisis, aplicando una velocidad de agitación de 125 rpm, por medio de un agitador magnético de la marca Isotemp el cual tiene una velocidad máxima de 1200 rpm y una barra magnética cubierta de teflón de aproximadamente 3 cm. Posteriormente, las muestras fueron caracterizadas físico-químicamente para evaluar la eficiencia del tratamiento, determinando los valores de SST, color y DQO de cada muestra. Los análisis de SST y color se llevaron a cabo por medio de la toma de alícuotas de 10 mL y de alícuotas de 2 mL para cada análisis de DQO, de vinaza de tequila sin y con tratamiento por fotólisis. Los parámetros fueron determinados como se describen en el Método Estándar desarrollado para la examinación de agua y aguas residuales (APHA, 2005) y el manual Hach del equipo DR900 Multiparameter Portable Colorimeter (Hach online: www.hach.com).

3.2.6. Tratamiento de vinaza de tequila por peróxido de hidrógeno

Se llevaron a cabo pruebas de tratamiento por medio de la adición de 2 mL de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) (30% grado industrial) en muestras de 200 mL de vinaza de tequila cruda o sin tratar, aplicando tiempos de prueba de 3 horas de reacción. Las muestras fueron contenidas en un reactor tipo batch, compuesto por un vaso de precipitados de Pyrex® de 1L de capacidad volumétrica, permaneciendo en agitación durante todo el proceso experimental, aplicando una velocidad de agitación y características como las mencionadas en la sección 3.2.5. Una vez tratadas, las muestras de vinaza de tequila fueron caracterizadas físico-químicamente para evaluar la eficiencia del tratamiento, determinando los valores de SST, color y DQO de cada muestra. Se hicieron análisis de SST y color considerando alícuotas de 10 mL de vinaza sin y con tratamiento por H_2O_2 , y se tomaron alícuotas de 2 mL para cada

análisis de DQO. Los parámetros fueron determinados de acuerdo a los métodos estándares para el análisis de aguas y aguas residuales (APHA, 2005; www.hach.com).

3.2.7. Tratamiento de vinaza de tequila por fotólisis y peróxido de hidrógeno

El tratamiento por fotólisis consistió en la irradiación con luz UV de volúmenes de 200 mL de vinaza de tequila cruda o sin tratar, conteniendo 2 mL de H₂O₂ (30% grado industrial), durante un tiempo de 3 h, manteniendo en agitación a las muestras durante todo este tiempo, aplicando una velocidad de agitación y características como las mencionadas en la sección 3.4.1. Las muestras fueron contenidas en un reactor tipo batch, compuesto por un vaso de precipitados de Pyrex® de 1L de capacidad volumétrica y una lámpara de luz UV con las características mencionadas en la sección 3.2.4. La lámpara fue sujeta por medio de un soporte universal. El reactor fue cubierto con papel aluminio para provocar la reflectividad de la luz UV. Posteriormente, las muestras fueron caracterizadas físico-químicamente para evaluar la eficiencia del tratamiento, determinando los valores de SST, color y DQO de cada muestra. Los análisis de SST y color se llevaron a cabo por medio de la toma de alícuotas de 10 mL y de alícuotas de 2 mL para cada análisis de DQO, de vinaza de tequila sin y con tratamiento por fotólisis y H₂O₂. Se determinaron los parámetros de caracterización, siguiendo el procedimiento descrito por el Método Estándar desarrollado para la examinación de agua y aguas residuales (APHA; 2005; www.hach.com).

3.2.8. Tratamiento de vinaza de tequila por fotocatalisis heterogénea usando nanopartículas de dióxido de titanio

Los experimentos por fotocatalisis heterogénea fueron llevados a cabo en volúmenes de 200 mL de vinaza de tequila cruda o sin tratar, conteniendo 200 mg de S7, durante un tiempo de irradiación de 3 h con luz UV, manteniendo en agitación a las muestras durante todo el proceso de tratamiento, aplicando una velocidad de agitación y condiciones como las mencionadas en la sección 3.2.5. Las muestras fueron contenidas en un reactor tipo batch, compuesto por un vaso de precipitados de Pyrex® de 1L de capacidad volumétrica y la lámpara de luz UV que se describe en la sección 3.2.4. Posteriormente, las muestras fueron

caracterizadas físico-químicamente para evaluar la eficiencia del tratamiento, determinando los valores de SST, color y DQO de cada muestra. Los análisis de SST y color se llevaron a cabo por medio de la toma de alícuotas de 10 mL y de alícuotas de 2 mL para cada análisis de DQO, de vinaza de tequila sin y con tratamiento por F-H-NPs-TiO₂. La determinación de los parámetros se realizó aplicando el Método Estándar desarrollado para la examinación de agua y aguas residuales (APHA, 2005; www.hach.com).

3.2.9. Tratamiento de vinaza de tequila clarificada por fotocatalisis heterogénea usando nanopartículas de dióxido de titanio

Los experimentos por F-H fueron llevados a cabo en volúmenes de 200 mL de vinaza de tequila clarificada por CF_i, conteniendo 200 mg de S7, durante un tiempo de irradiación de 3 h con luz UV, manteniendo en agitación a las muestras durante todo el proceso de tratamiento, aplicando una velocidad de agitación y condiciones como las mencionadas en la sección 3.4.1. Las muestras fueron contenidas en un reactor tipo batch, compuesto por un vaso de precipitados de Pyrex® de 1L de capacidad volumétrica y la lámpara de luz UV que se describe en la sección 3.2.4. Las muestras fueron caracterizadas físico-químicamente para evaluar la eficiencia de cada tratamiento, determinando los valores de SST, color y DQO de cada muestra. Los análisis de SST y color se llevaron a cabo por medio de la toma de alícuotas de 10 mL y de alícuotas de 2 mL para cada análisis de DQO, de vinaza de tequila clarificada por CF_i sin y con tratamiento por F-H-NPs-TiO₂. Se aplicó el Método Estándar desarrollado para la examinación de agua y aguas residuales con la finalidad de determinar los parámetros de caracterización (APHA, 2005; www.hach.com).

3.2.10. Tratamiento de vinaza de tequila clarificada por fotocatalisis heterogénea usando nanopartículas de dióxido de titanio y peróxido de hidrógeno

Los experimentos de F-H fueron llevados a cabo en volúmenes de 200 mL de vinaza de tequila clarificada por CF_i, conteniendo concentraciones de 50, 100, 200, 400 y 600 mg de NPs-TiO₂ de la muestra S7 y 200 mg de NPs-TiO₂ de la muestra SA, conteniendo cada muestra 2 mL de H₂O₂ y aplicando un tiempo de irradiación de 3 h con luz UV. También se

probó un tiempo de irradiación de 24 h con luz UV en muestras de 200 mL de vinaza clarificada por CF_i, conteniendo 200 mg de S7 y 2 mL de H₂O₂. Las muestras de todas las pruebas se mantuvieron en agitación durante todo el proceso de tratamiento, aplicando una velocidad de agitación y características como las mencionadas en la sección 3.4.1. Las muestras fueron contenidas en un reactor tipo batch, en un vaso de precipitados de Pyrex® de 1L) y una lámpara de luz UV (Figuras 3.7 y 3.8).

Las muestras fueron caracterizadas físico-químicamente para evaluar la eficiencia del tratamiento, determinando los valores de SST, color y DQO de cada muestra. Los análisis de SST y color se llevaron a cabo por medio de la toma de alícuotas de 10 mL y de alícuotas de 2 mL para cada análisis de DQO, de vinaza de tequila clarificada por CF_i sin y con tratamiento por F-H-NPs-TiO₂. Los parámetros de caracterización se efectuaron aplicando lo establecido en el Método Estándar desarrollado para la examinación de agua y aguas residuales (APHA, 2005). Para las muestras de vinaza de tequila cruda o sin tratar, vinaza de tequila clarificada por CF_i, vinaza de tequila clarificada por CF_i y la vinaza tratada por F-H-NPs-TiO₂, empleando nanopartículas sintetizadas en el laboratorio (muestra S7) y vinaza de tequila clarificada por CF_i y tratada por F-H-NPs-TiO₂, empleando nanopartículas de marca comercial (muestra SA), fueron caracterizadas por espectroscopía UV-vis y espectroscopia Raman. Las muestras de vinaza de tequila cruda o sin tratar, vinaza de tequila clarificada por CF_i y tratada por S7 y vinaza de tequila tratada por SA fueron analizadas en el CIATEJ (Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco, A.C.), por medio de la aplicación de la técnica de cromatografía de gases (CG) acoplada a espectrometría de masas, siguiendo la metodología de Mancilla-Margali y López (Mancilla *et al.* 2002). En la Tabla 3.7 se resumen los diversos tratamientos aplicados a la vinaza de tequila.



Figura 3.7. Material empleado en los procesos de tratamiento de vinaza por POAs.

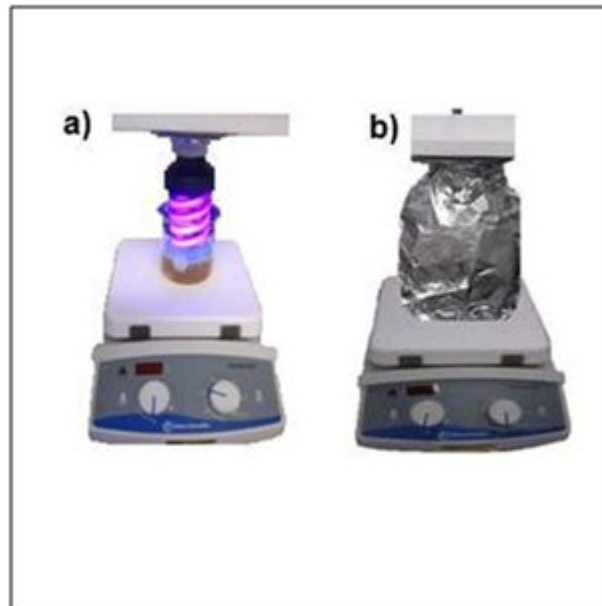


Figura 3.8. Configuración experimental para los procesos de fotólisis y F-H: a) reactor tipo batch conteniendo vinaza de tequila; b) reactor cubierto con papel de aluminio.

Tabla 3.7. Factores considerados en el tratamiento de vinaza de tequila.

Tipo de tratamiento	Vc (mL)	Tiempo de irradiación con luz UV (h)	H ₂ O ₂ (mL)	S7 (mg)	SA (mg)	Tipo de CF (CF ₀ oCF _i)
1	200					
2	200	3				
3	200		2			
4	200	3	2			
5	200	3		200		
6	1000					CF ₀ : 200 mg quitosano + 4g Ca(OH) ₂
7	1000					CF _i : 4gAl ₂ (SO ₄) ₃ ·(14-18)H ₂ O + 6g Ca(OH) ₂
8	200	3		200		CF _i : 4 g.L ⁻¹ Al ₂ (SO ₄) ₃ ·(14-18)H ₂ O + 6g.L ⁻¹ Ca(OH) ₂
9	200	3	2	50		CF _i : 4 g.L ⁻¹ Al ₂ (SO ₄) ₃ ·(14-18)H ₂ O + 6g.L ⁻¹ Ca(OH) ₂
10	200	3	2	400		CF _i : 4 g.L ⁻¹ Al ₂ (SO ₄) ₃ ·(14-18)H ₂ O + 6g.L ⁻¹ Ca(OH) ₂
11	200	3	2	600		CF _i : 4 g.L ⁻¹ Al ₂ (SO ₄) ₃ ·(14-18)H ₂ O + 6g.L ⁻¹ Ca(OH) ₂
12	200	3	2	100		CF _i : 4 g.L ⁻¹ Al ₂ (SO ₄) ₃ ·(14-18)H ₂ O + 6g.L ⁻¹ Ca(OH) ₂
13	200	3	2	200		CF _i : 4 g.L ⁻¹ Al ₂ (SO ₄) ₃ ·(14-18)H ₂ O + 6g.L ⁻¹ Ca(OH) ₂
14	200	24	2	200		CF _i : 4 g.L ⁻¹ Al ₂ (SO ₄) ₃ ·(14-18)H ₂ O + 6g.L ⁻¹ Ca(OH) ₂
15	200	3	2		200	CF _i : 4 g.L ⁻¹ Al ₂ (SO ₄) ₃ ·(14-18)H ₂ O + 6g.L ⁻¹ Ca(OH) ₂

3.2.11. Análisis de varianza

Se aplicó el análisis de varianza (ANOVA) en los diversos procesos experimentales llevados a cabo con la vinaza de tequila, empleando el programa de Statgraphics Centurion XVI, con la finalidad de determinar si los resultados de los diferentes tipos de tratamientos aplicados son significativamente diferentes. Si $P\text{-value} < 0.05$ los tratamientos aplicados son significativamente diferentes y si por el contrario $P\text{-value} > 0.05$ los tratamientos aplicados no son significativamente diferentes. El ANOVA nos permite oponernos a la llamada hipótesis nula, la cual manifiesta que las medias de los niveles que conforman cada parámetro son iguales, frente a la hipótesis alternativa de que por lo menos una de las poblaciones difiere de las demás con respecto a su valor esperado. El ANOVA se realizó para cada uno de los 14 niveles totales (número de pruebas o tratamientos totales realizados a la vinaza de tequila). Cada nivel consideró 3 observaciones (3 réplicas experimentales por prueba o tratamiento), estimándose un total de 42 observaciones para los 14 niveles que conforman cada parámetro, variable respuesta o variable dependiente (SST, color y DQO) analizada. Por medio de este análisis estadístico, se calcularon las variaciones existentes entre las medias de cada nivel, mostrando el grado de dispersión entre sí. Este proceso nos permite saber si cada uno de los tratamientos aplicados en el tratamiento de vinaza de tequila, tienen efecto o influencia en las principales variables o parámetros analizados, es decir, en los SST, color y DQO (Vicéns *et al.* 2005).

3.2.12. Técnicas de caracterización de la vinaza de tequila

3.2.12.1. Espectroscopia de luz UV-vis

Las muestras de vinaza de tequila que fueron consideradas para su análisis por esta técnica fueron la muestra (1) y con los tipos de tratamientos (7), (13) y (15) (ver Tabla 3.7), debido a que son las muestras representativas de los tratamientos de vinaza de tequila por CF_i, F-H empleando S7 y F-H empleando SA, con la finalidad de comparar cada uno de los resultados con respecto a la vinaza cruda o sin tratar. El análisis por espectroscopia de luz UV-vis se llevó a cabo en el equipo de espectroscopia UV-vis descrito en la sección 3.1.3.2., utilizando

cubetas de cuarzo de 1 cm de ancho para contener cada una de las muestras a analizar. Las celdas fueron selladas en la parte superior con una tapa propia de cada celda.

Para llevar a cabo el análisis por UV-vis de cada una de las muestras de vinaza, se consideró el trabajo de investigación realizado por Contreras *et al.* (2009), donde se estudia el rango de 200-600 nm. Se realizó la medición de la absorbancia de un *blanco*, que en este caso fue una muestra de agua destilada, a cuyo valor obtenido se le asigna el valor de absorbancia cero.

3.2.12.2. Espectroscopia Raman

Las muestras de las pruebas (1), (7), (13) y (15) (ver Tabla 3.7) fueron analizadas en un equipo de espectrometría Raman, donde las muestras de vinaza fueron colocadas en frascos de vidrio transparentes y de manera individual en el porta muestras del equipo de espectroscopia Raman para su análisis. Se utilizó agua purificada de calidad Milli-Q como muestra de referencia.

El rango de números de onda estudiado fue de 100-3500 cm^{-1} y el láser fue el de helio-neón con una longitud de onda de 633 nm. La adquisición de los datos obtenidos de las señales de dispersión Raman fueron controlados y analizados mediante un ordenador con el empleo del software OMNIC Spectra[®].

3.2.12.3. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier y reflectancia total atenuada

La técnica por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier y reflectancia total atenuada (FTIR-ATR, *Fourier transform infrared spectroscopy*), fue aplicada para obtener el espectro correspondiente a la vinaza de tequila e identificar los grupos funcionales que se encuentran en la misma.

Se analizaron las muestras de las pruebas (1), (7), (13) y (15) (ver Tabla 3.7), las cuales se analizaron en estado líquido, y no requirieron de tratamiento previo. La transmisión de luz

infrarroja se lleva a cabo de manera directa a través de las muestras a analizar. Las muestras de vinaza de tequila líquida sin y con tratamiento fueron colocadas en forma de películas delgadas por medio de una pipeta Pasteur, sobre una celda transparente de cristal, tipo ventana (previamente limpia), horizontal y con un marco de metal para evitar derrames de las muestras. La celda se limpió entre medición y medición de cada una de las muestras analizadas, utilizando agua, jabón, agua destilada y acetona, para evitar la contaminación entre las muestras. La radiación infrarroja (IR) proviene de la parte inferior de la celda, es decir, atraviesa la muestra de abajo hacia arriba, posteriormente, la radiación IR es colectada y procesada por un equipo de cómputo para dar origen a un espectro, el cual es denominado como la *huella digital*. Los espectros obtenidos representan los datos de número de onda (cm^{-1}) o frecuencia vs. porcentaje de transmitancia (%T). El sistema de medida ATR es utilizado cuando se analizan líquidos, debido a que permite obtener mejores resultados, porque existe una mayor precisión en la identificación del material. El equipo utilizado en el análisis de las muestras (1), (7), (13) y (15) se muestra en la Figura 3.9 (Infrared Spectrometer Varian 660 FT-IR with Pike ATR Accessory).

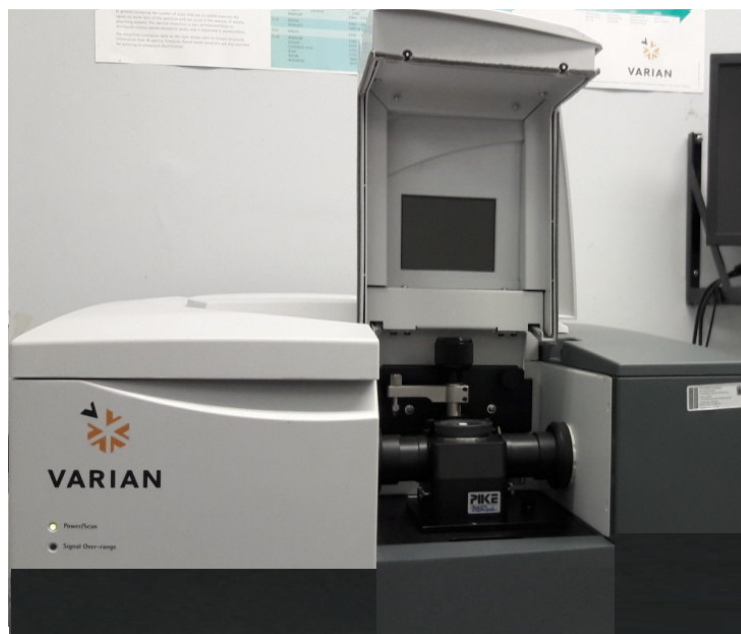


Figura 3.9. Equipo FTIR-ATR: Infrared Spectrometer Varian 660 FT-IR with Pike ATR Accessory.

3.2.12.4. Microscopia electrónica de barrido

Se llevó a cabo el análisis por microscopia electrónica de barrido (SEM, *scanning electron microscopy*) para determinar la composición y morfología de la superficie de la materia sólida de la vinaza de tequila. La vinaza de tequila fue concentrada por medio de un proceso de evaporación de la parte líquida hasta obtener la materia sólida de la muestra. La vinaza de tequila (1 L) se mantuvo en calentamiento por un tiempo de 24 horas a una temperatura de 100 °C, empleando una placa calefactora. Después del tratamiento por evaporación, se colectó la materia sólida obtenida y se molió en un mortero con pistilo hasta transformarla en polvo, el cual fue recubierto con una película metálica delgada compuesta por oro. El método de recubrimiento se denomina *sputtering*, este método es aplicado a muestras orgánicas o de minerales que son no conductoras, con la finalidad de facilitar su estudio debido a que el recubrimiento metálico permite la conducción de electricidad y la circulación de los electrones reduciendo los problemas relacionados con la generación de carga. Una vez recubierta con partículas de oro la muestra de polvo proveniente de la vinaza de tequila, fue colocada sobre un soporte e introducida a una cámara de alto vacío para formar una imagen por medio de un haz de electrones que va dirigido hacia la muestra. El equipo utilizado fue un FE-SEM Tescan Mira3, ver Figura 3.10.

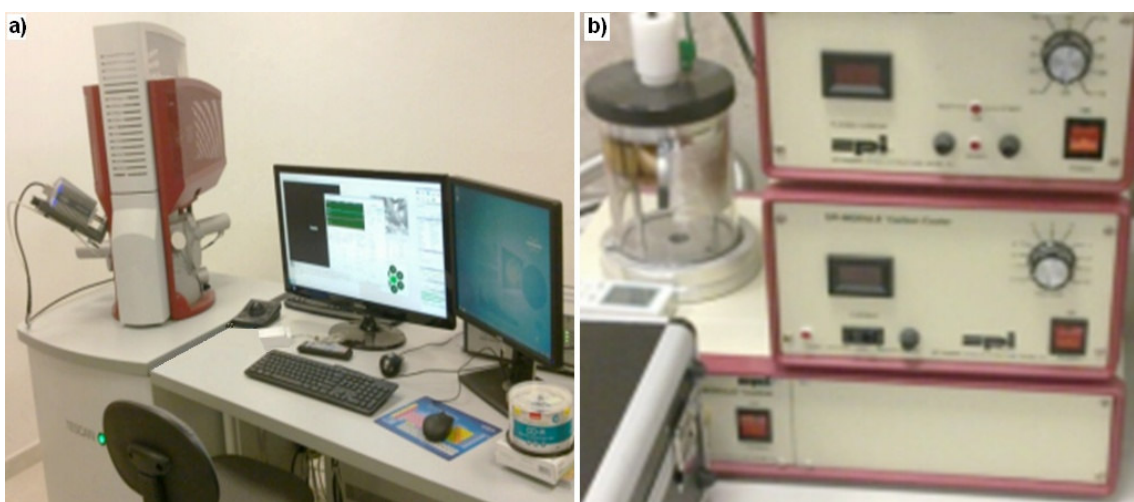


Figura 3.10. a) Microscopio electrónico de barrido FE-SEM Tescan Mira3, b) magnetrón de revestimiento de pulverización de plasma compacta con objetivo de oro (Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, CUCEI).

3.2.12.5. Cromatografía de gases acoplada a espectroscopia de masas: determinación de fenol

Los análisis de los componentes volátiles presentes en las muestras de las pruebas (1), (7), (13) y (15) (ver Tabla 3.7) fueron llevadas a cabo por el equipo de cromatografía de gases Agilent Technologies 7890B 5977A (GC-MS) usando una columna capilar INNOWAX, Agilent J&W, 60 m x 0.25 mm ID x 0.25 μ m ft. Este análisis se llevó a cabo en el Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco, A.C. (CIATEJ).

Los perfiles volátiles en las muestras fueron evaluados mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-SM, *gas chromatography-mass spectrometry*) de acuerdo a métodos internos de las áreas de investigación de bebidas alcohólicas del CIATEJ. La identificación tentativa de los principales compuestos separados y detectados en ambas muestras se realizó por comparación de los espectros de masa de los picos cromatográficos en el TIC (Total Ion Chromatogram) de las muestras con los de la base de espectros NIST14 instalada en el equipo, y cuando fue posible, su confirmación se llevó a cabo mediante el uso de estándares puros. La cuantificación relativa fue estimada con base a la concentración conocida de un estándar de referencia analizado bajo las mismas condiciones que las muestras de acuerdo a la metodología adaptada de Mancilla *et al.* (2002). El análisis de cada muestra fue efectuado por duplicado (CIATEJ, 2017).

Capítulo 4

4. Resultados y discusión

4.1. Parte 1: Caracterización de nanopartículas de dióxido de titanio

4.1.1. Difracción de rayos X

En la Figura 4.1 se presentan los patrones de difracción correspondientes a las once muestras de polvo de TiO₂ obtenidas por el método de síntesis de nanopartículas (S) denominado sol-gel. El análisis corresponde a muestras sin tratamiento (ST), y a muestras con tratamiento térmico en diferentes temperaturas (200, 300 y 400°C) en atmósfera de aire por un tiempo de 1h, respectivamente para los grupos de muestras de polvo representadas como (S5, S6 y S9), (S1, S2 y S8) y (S3, S4, S7 y S10) (revisar Tabla 3.2). También se muestra el difractograma de la muestra de polvo de la marca comercial Sigma-Aldrich (SA).

En los análisis de XRD se encontró que el difractograma de la muestra ST (inciso “a” de la Figura 4.1) corresponde al NH₄Cl, el cual es un compuesto generado en la síntesis de acuerdo a la reacción mostrada en la ecuación 4.1 y cuya temperatura de fusión es de 340°C, temperatura a la cual se descompone produciendo amoníaco y cloruro de hidrógeno, los cuales son incoloros (Sánchez *et al.* 2006).



Los picos de difracción dominantes en 2θ para la muestra SA (inciso “l” de Figura 4.1) corresponden a la fase cristalina anatasa, la cual difracta en aproximadamente 25.4°, 37.9°, 48.1°, 53.9°, 55.0°, 62.2° y 68.9°, difracciones que corresponden a los planos cristalográficos (101), (004), (200), (105), (211), (213) y (116), respectivamente. Las difracciones anteriores también fueron observadas para la muestra S7 (inciso “j” de la

Figura 4.1), sin embargo, esta muestra presentó una difracción pequeña a un valor de 2θ de 27.4° , que corresponde al plano cristalográfico (110) de la fase rutilo.

La fase rutilo, además del valor antes mencionado, muestra picos característicos en los valores de ángulos 2θ de 36.1° , 39.2° , 41.2° , 44.1° , 56.6° y 64.1° , estas difracciones corresponden a los planos (110), (101), (200), (111), (210), (220) y (310), respectivamente. La fase rutilo se observó en las muestras de polvo que fueron tratadas a partir de una temperatura mayor o igual a 300°C . En las muestras de polvo tratadas a una temperatura de 200°C sólo aparecen picos pertenecientes a la fase anatasa, y al compuesto NH_4Cl (Zhang *et al.* 2000; Hernández *et al.* 2008; Bizarro *et al.* 2009; Giuliante *et al.* 2011) (Figura 4.1). Las líneas correspondientes a las muestras S7 y SA se presentan con mayor grosor en esta y en las caracterizaciones posteriores, debido a que son las muestras que se estarán comparando. Debido a que la muestra S7 presenta una mayor cantidad de fase anatasa y solamente una pequeña proporción de rutilo, fue elegida para ser aplicada y comparada con la muestra SA, en el proceso de fotocatalisis heterogénea (F-H).

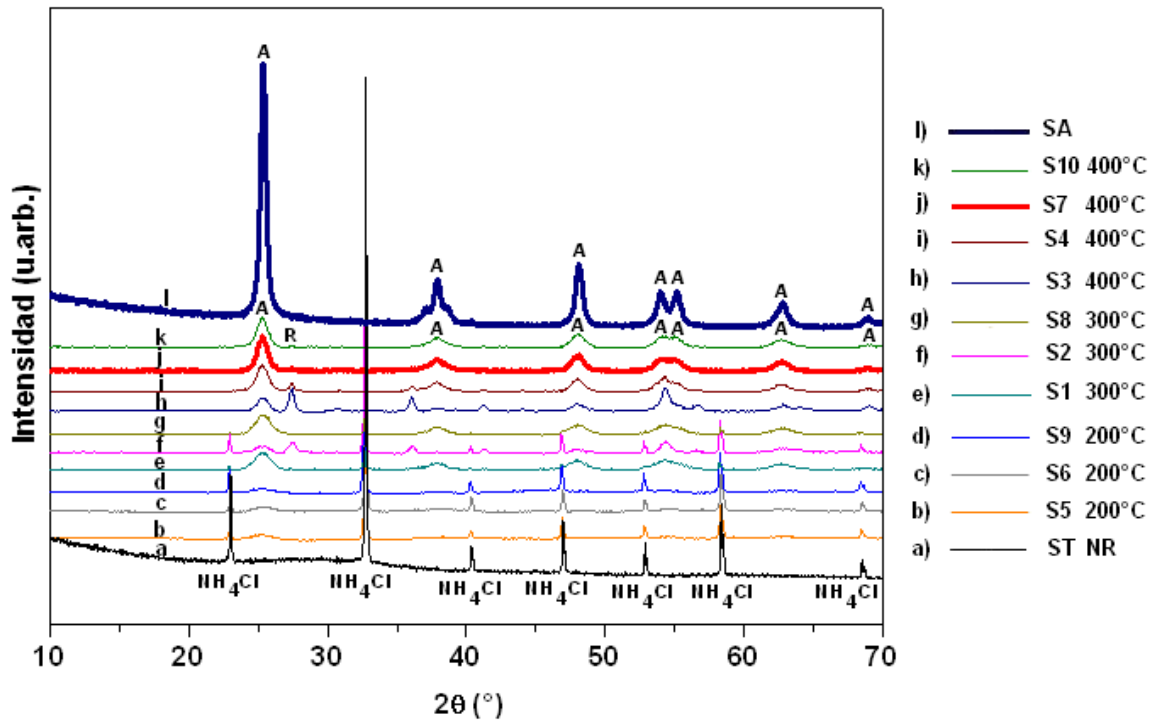


Figura 4.1. XRD de muestras a) ST, b, c, d) muestras de TiO_2 obtenidas a una temperatura de 200°C (S5, S6 y S9). e, f, g) 300°C (S1, S2 y S8). h, i, j, k) 400°C (S3, S4, S7, S10). l) SA. A: anatasa. R: rutilo. NR: dato no reportado.

Por medio de la ecuación de Scherrer (ec. 4.2), se determinó el tamaño de los cristales, los cuales se obtienen a partir del valor del ancho a la mitad de altura del pico de mayor intensidad (Zhang *et al.* 2000; Sánchez, 2006), ver ecuación (3.6).

Los rangos de valores de tamaños de cristal obtenidos para las muestras de polvos tratadas térmicamente a 200 , 300 y 400°C se presentan en la Figura 4.2, los valores obtenidos para cada temperatura fueron 3.8 - 6.5 nm, 6.9 - 8.3 nm, y 8.9 - 9.3 nm, respectivamente (el valor de 9.3 nm corresponde a la muestra S7). Se observa que la tendencia del tamaño del cristal es ascendente conforme se incrementa la temperatura del tratamiento térmico. El incremento del tamaño de cristal puede deberse a dos causas: i) conversión del material amorfo a material cristalino; ii) al proceso de sinterización térmica que produce la unión de varias partículas para la formación de partículas más grandes, con el siguiente aumento del tamaño de cristal (Brinker *et al.* 1990; Eslava, 2008; Guzmán, 2013). En los

difractogramas de la Figura 4.1, se muestran las reducciones en el ensanchamiento de las líneas de los patrones de XRD, que demuestran el incremento de tamaño que presentan los cristalitas con el incremento de temperatura. Para la muestra SA se obtuvo un valor de tamaño de cristal de 22.5 nm, valor muy parecido.

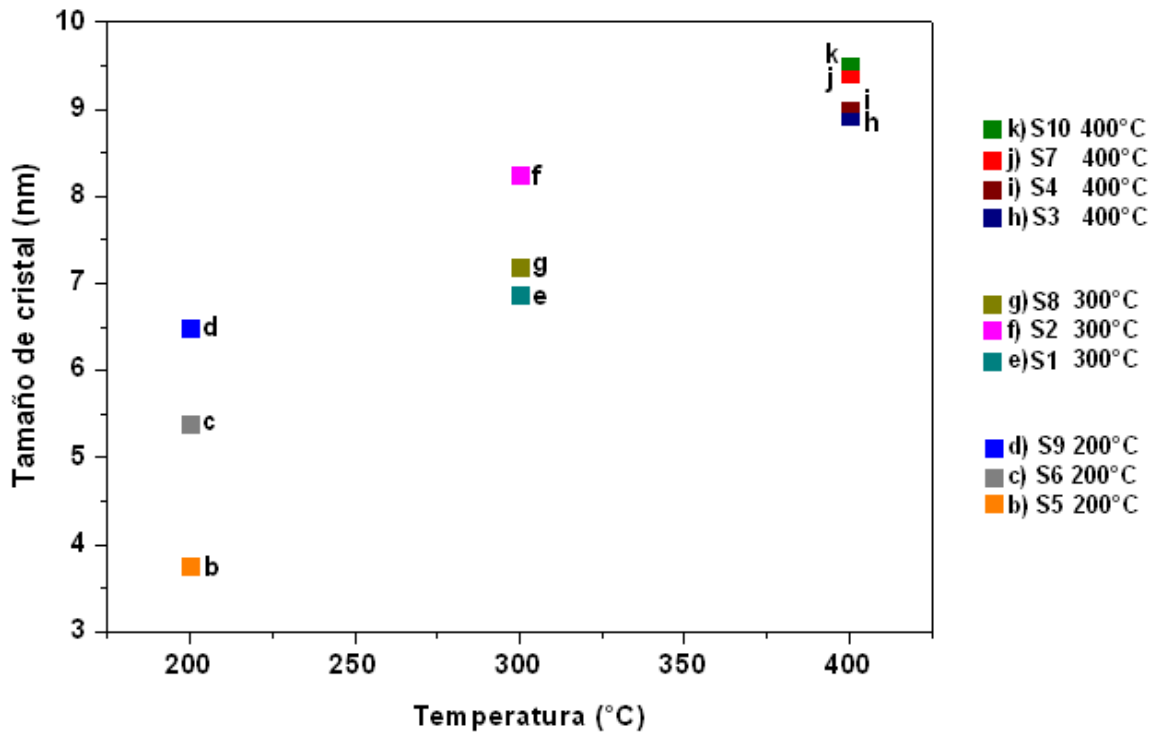


Figura 4.2. Tamaños de cristal de muestras de TiO₂ obtenidos por el método sol-gel. b, c, d) muestras de TiO₂ (S5, S6 y S9) obtenidas a 200°C. e, f, g) (S1, S2 y S8) a 300°C. h, i, j, k) (S3, S4, S7, S10) a 400°C.

Con la aplicación de la ecuación 4.3 se calculó el porcentaje de composición de las fases anatasa y rutilo (Zhang *et al.* 2000) presentes en la muestra S7 (muestra elegida para ser comparada con la muestra SA), cuyos valores fueron de 94.4 y 5.6% para las fases anatasa y rutilo, respectivamente, porcentajes muy cercanos a los obtenidos en el trabajo de Padilha *et al.* 2016. La muestra SA resultó con un porcentaje de composición de la fase anatasa del 99.7%.

$$X_R = [K (I_R/I_A)] / [K (I_R/I_A) + 1] \quad (4.3)$$

donde:

- I_R Intensidad del pico de difracción del rutilo ($2\theta= 27.4^\circ$)
- I_A Intensidad del pico de difracción de la anatasa ($2\theta= 25.4$)
- K Constante de forma (0.9)

Utilizando el método sol-gel y utilizando tratamientos térmicos a temperaturas intermedias ($\leq 400^\circ\text{C}$), es posible obtener tamaños de partícula pequeños (< 10 nm), los cuales son considerados como óptimos para la producción de cristales de anatasa (Zhang *et al.* 2002), fase que es considerada como la de mayor actividad fotocatalítica (Tayade *et al.* 2007), sin embargo, en algunas investigaciones se establece que cuando se mezcla la fase anatasa y rutilo, manteniendo la concentración de anatasa en una mayor proporción con respecto al rutilo, se logra incrementar la eficiencia fotocatalítica (Bacsa *et al.* 1998; Hou *et al.* 2005; Ruu *et al.* 2016). En nuestro caso en particular, debido a que se obtuvo principalmente anatasa podemos prever que se obtuvo un material conveniente para fotocatalisis heterogénea.

4.1.2. Espectroscopia UV-vis

En la Figura 4.3 se muestran los espectros correspondientes a los materiales de TiO_2 sintetizados: a) ST, b) S5, c) S6, d) S9, e) S1, f) S2, g) S8, h) S3, i) S4, j) S7, k) S10, así como el correspondiente al material de la marca comercial (SA). Las muestras presentaron valores de absorción de luz dentro de la región UV-vis (<500 nm). Se observó que los materiales catalíticos tratados térmicamente, presentaron absorciones en longitudes de onda de alrededor de 400 nm, las cuales se les confiere a las transiciones electrónicas del TiO_2 (Zhang *et al.* 2002; Hernández *et al.* 2008; Henderson, 2011). Se percibe que existen ligeras diferencias entre los espectros de absorción de luz de los materiales de TiO_2 , debido posiblemente a que los materiales catalíticos presentaron tonalidades variadas que van desde una leve coloración amarilla (materiales que presentan absorciones a longitudes de ondas menores) hasta una coloración blanca (materiales que presentan absorciones a longitudes de onda mayores). La coloración amarillenta provoca una reducción en la absorción de luz, manifestándose en longitudes de onda menores (Hernández *et al.* 2008).

Se observa que conforme se incrementa la temperatura de tratamiento térmico, la absorción de luz es mayor, debido a que las muestras catalíticas obtenidas a mayor temperatura presentan coloraciones más claras hasta lograr un color blanco.

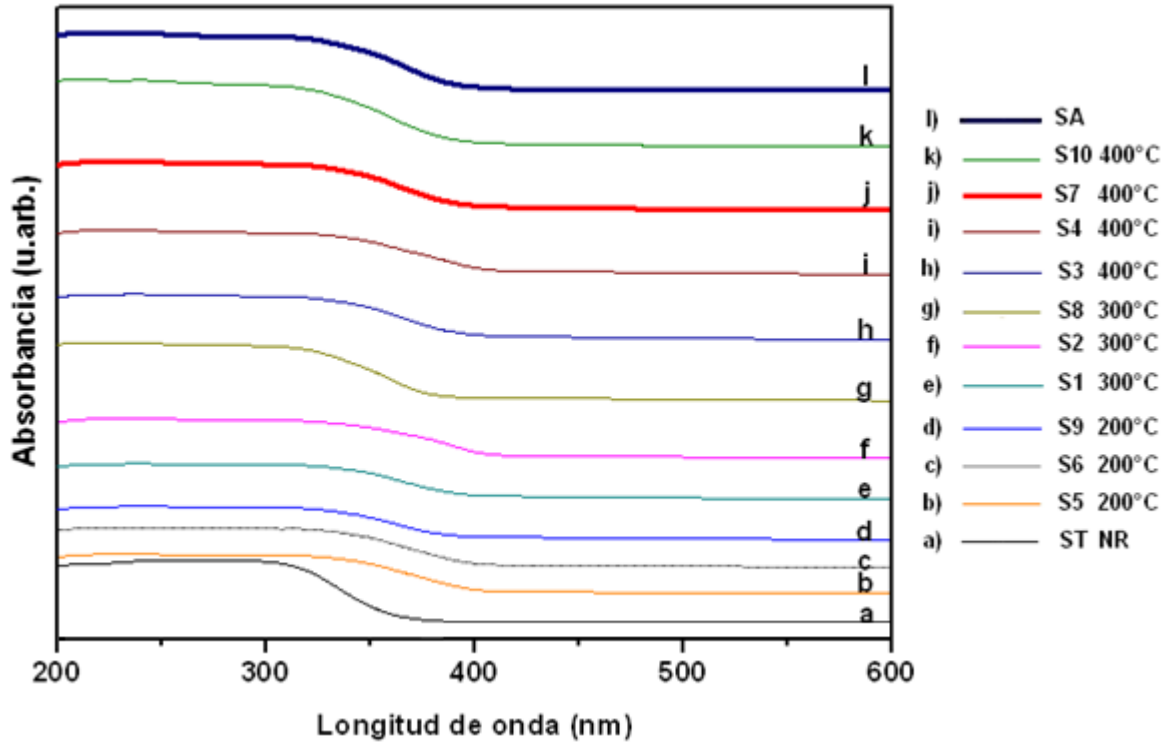


Figura 4.3. Espectros UV-vis de los diferentes materiales de TiO₂.

En la Figura 4.4 y la Tabla 4.1 se exhiben los gráficos y valores, respectivamente, correspondientes a las bandas de energía de las muestras de TiO₂. Los valores de E_g fueron obtenidos por extrapolación de la parte lineal de cada uno de los gráficos $(\alpha h\nu)^2$ vs. Energía [E (eV)] que representa la energía de un fotón, donde la energía de banda prohibida es obtenida mediante la extrapolación a $\alpha = 0$ y $(\alpha h\nu)$ es la absorbancia de cada material de TiO₂ analizado, obtenida del análisis por UV-vis (Figura 4.3). [E (eV)] se obtuvo a partir de la ecuación 4.4 (relación Planck-Einstein).

$$E=hc/\lambda \quad (4.4)$$

donde:

- h Constante de Planck (4.14×10^{-15} eV.s)

- c Velocidad de la luz ($3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$)
- λ Longitud de onda (obtenida de los espectros de UV-vis de la Figura 4.3 para cada material de TiO_2)

Los valores de E_g obtenidos para todas las muestras analizadas [b) S5, c) S6, d) S9, e) S1, f) S2, g) S8, h) S3, i) S4, j) S7, k) S10 y l) SA] están en el rango de 2.80-3.20 eV, valores que son característicos del TiO_2 , específicamente de la fase anatasa [Romero, (2014)]. En el recuadro ubicado dentro de la Figura 4.4 se presentan los valores de E_g obtenidos para las muestras S7 y SA. Los valores de E_g obtenidos para S7 y SA fueron de 3.03 y 3.13 eV, respectivamente (informe de Romero, 2014) (Hernández *et al.* 2008; Romero, 2014).

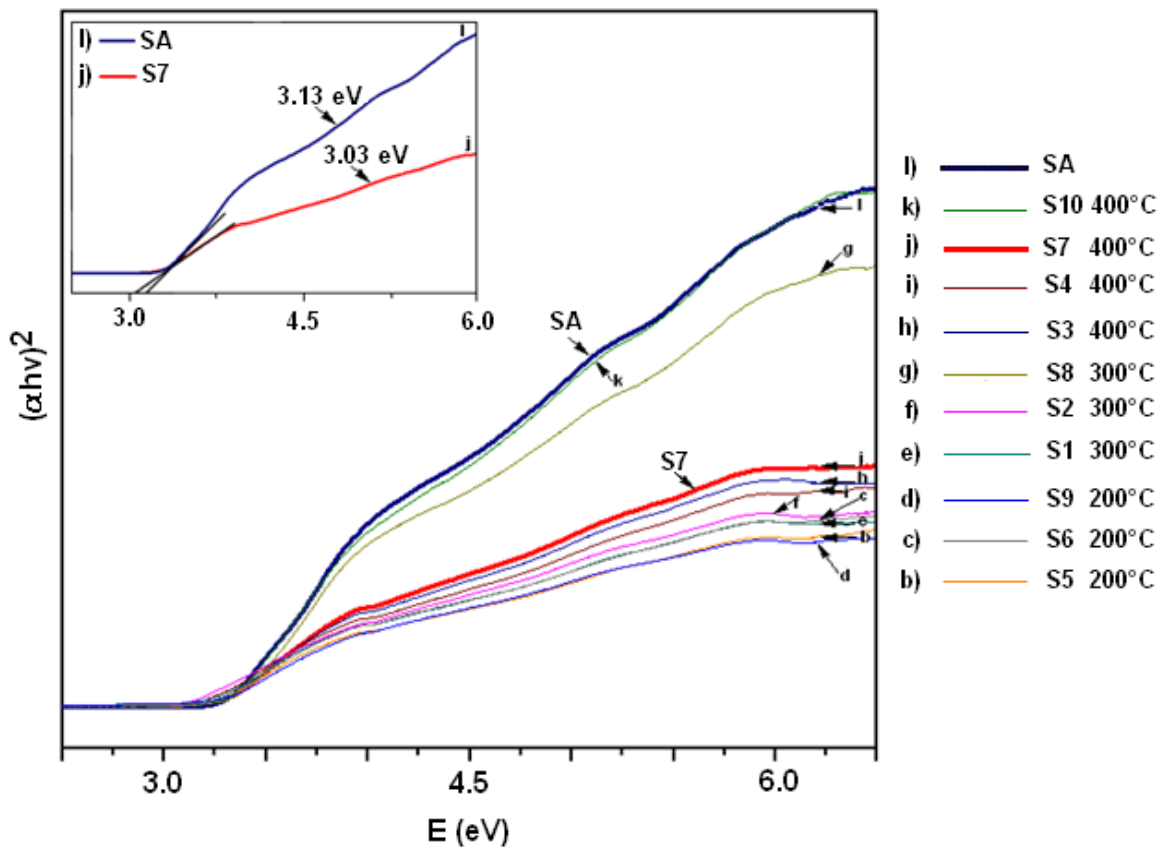


Figura 4.4. Band gap de NPs TiO_2 : $(\alpha h\nu)^2$ vs. E (eV).

Tabla 4.1. Band gap de NPs-TiO₂ tratadas térmicamente a temperaturas de 200, 300 y 400°C.

Muestras de TiO ₂	Temperatura de tratamiento térmico (°C)	E _g (eV)
b) S5	200°C	2.94
c) S6	200°C	2.96
d) S9	200°C	2.92
e) S1	300°C	2.98
f) S2	300°C	2.80
g) S8	300°C	3.20
h) S3	400°C	2.97
i) S4	400°C	2.93
j) S7	400°C	3.03
k) S10	400°C	3.16
l) SA	NR	3.13

- NR Dato no reportado

4.1.3. Espectroscopia Raman

En la Figura 4.5 se muestran los espectros Raman de las nanopartículas de TiO₂ sintetizadas en el laboratorio, representadas como: a) ST, b) S5, c) S6, d) S9, e) S1, f) S2, g) S8, h) S3, i) S4, j) S7, k) S10 y la marca comercial Aldrich: l) SA, tratadas térmicamente a temperaturas de 200, 300 y 400°C por una hora (excepto la muestra SA, cuya temperatura de tratamiento térmico no se reporta en el producto). Por medio del análisis Raman se detectó la presencia de bandas de vibración características de la fase anatasa a 144 cm⁻¹ (E_{og}), 400 cm⁻¹ (B_{1g}), 505 cm⁻¹ (A_{1g}) y 640 cm⁻¹ (E_{og}) y 447 cm⁻¹ (E_g) para la fase cristalina rutilo (Capula, 2007; Ricci *et al.* 2013). Para el análisis de la muestra ST (muestra de polvo sin tratamiento térmico) se obtuvo como resultado un espectro Raman característico del compuesto NH₄Cl, resultado esperado para una muestra de TiO₂ sin tratamiento térmico (Sánchez *et al.* 2006).

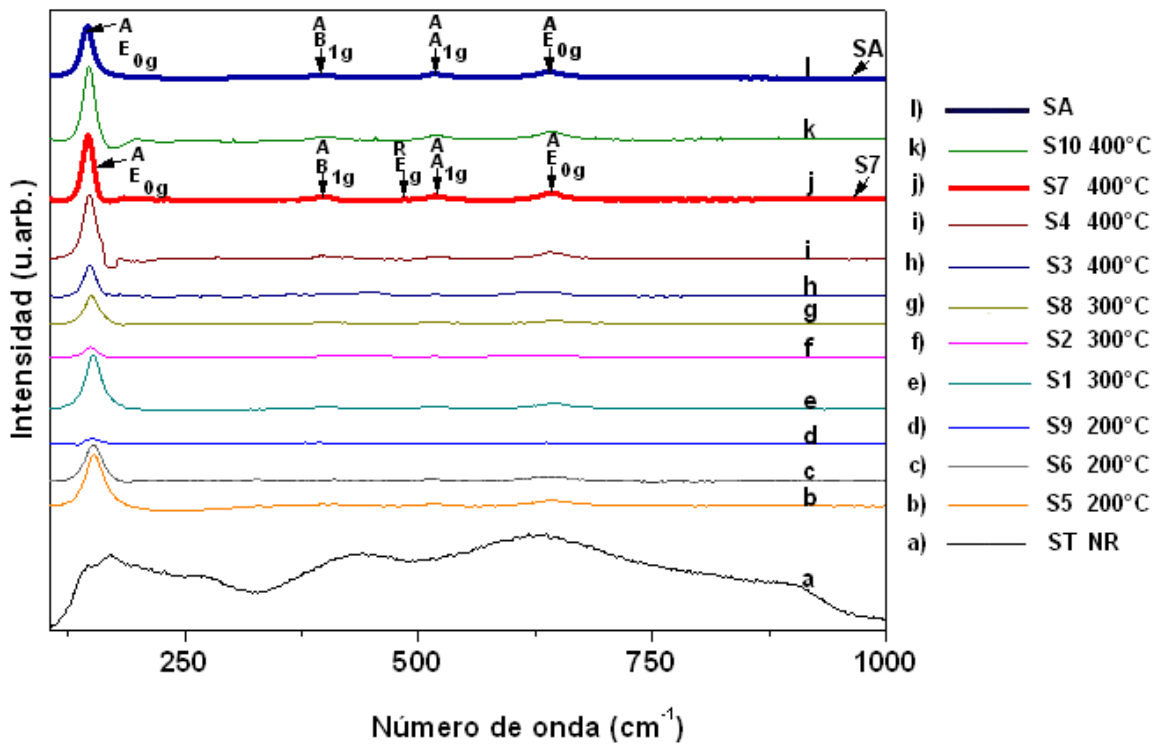


Figura 4.5. Espectroscopia Raman de NPs-TiO₂ tratadas térmicamente a temperaturas de (a) 200, (b) 300 y (c) 400°C por 1 hora. A: Anatasa. R: Rutilo.

4.1.4. Microscopía electrónica de transmisión

En las Figuras 4.6 y 4.7, incisos a) y b) se muestran las imágenes del análisis por microscopía electrónica de transmisión e histograma de frecuencias, respectivamente, de la muestra S7 (material de TiO₂ elegido para el tratamiento por F-H de la vinaza de tequila) y la muestra de la marca comercial Aldrich, SA.

Las imágenes TEM muestran las formas esféricas y las aglomeraciones de las nanopartículas obtenidas, mientras que en el histograma de frecuencias se exponen los tamaños de partículas, cuyos valores representativos son de 9.31 ± 1.44 nm y 22.78 ± 5.13 nm para S7 y SA, respectivamente. Estos resultados sugieren que el tamaño de grano y el tamaño del cristal son aproximadamente similares, evidenciando que las nanopartículas obtenidas de ambas muestras son monocristalinas, lo que se traduce en una gran ventaja en

cuanto a términos de eficiencia energética y relación área/volumen. El TiO_2 monocristalino tiene la ventaja de estar formado por estructuras cristalinas regulares o simétricas de alta pureza de TiO_2 que permiten una mayor absorción de energía en un menor volumen o tamaño de partícula y una mayor actividad de reacción (Saucedo, 2007). El área superficial de la muestra S7 es aproximadamente 2.4 veces mayor que la de la muestra SA, debido a que su tamaño de partícula es menor que, esto permite predecir una mayor eficiencia fotocatalítica de S7.

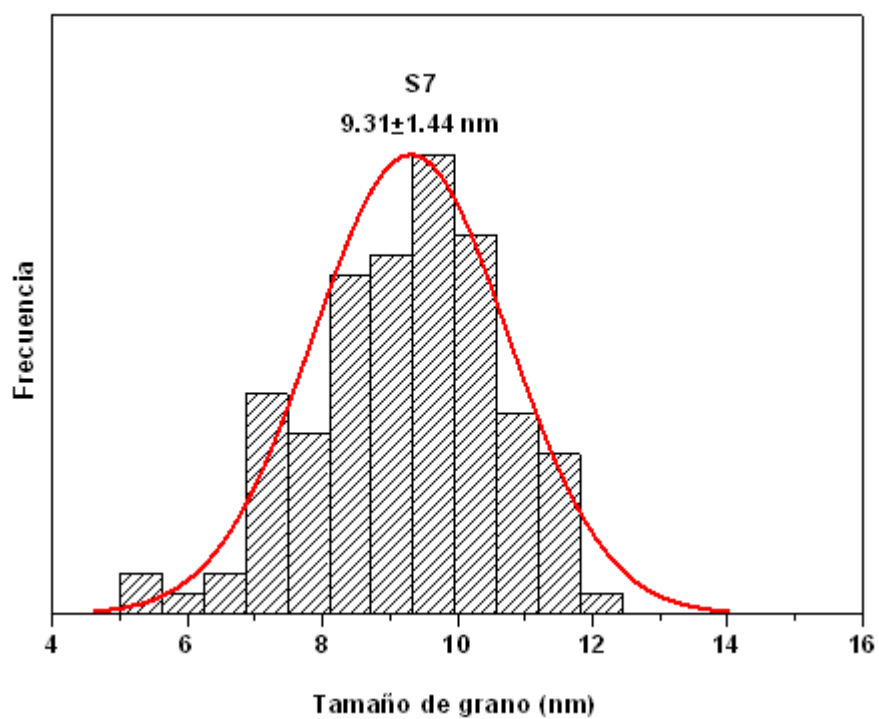
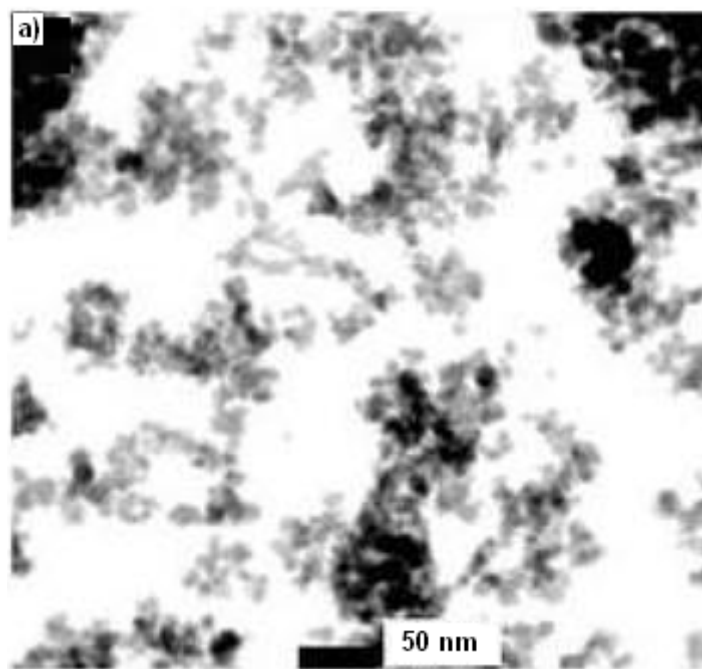


Figura 4.6. TEM de S7: a) imagen TEM; b) distribución de tamaños de granos.

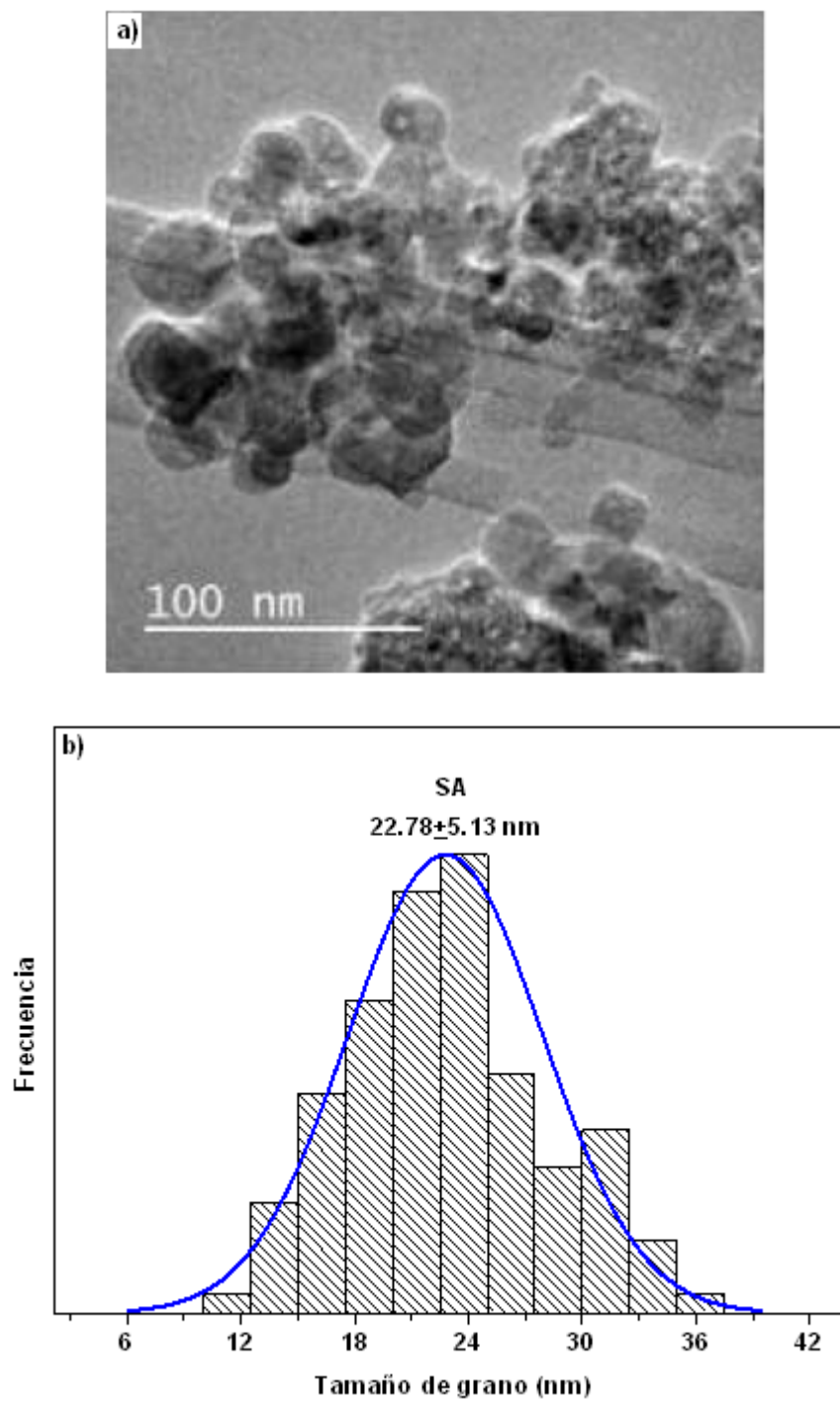


Figura 4.7. TEM de SA: a) imagen TEM; b) distribución de tamaños de granos.

4.1.5. Dispersión de luz dinámica

En la Figura 4.8 se presenta la caracterización de una solución coloidal de nanopartículas de TiO₂, sintetizadas en nuestro laboratorio, se observó que se tiene una distribución unimodal con tamaño de partícula representativo de 9.0 ± 0.41 nm, este valor obtenido tiene buena concordancia con el tamaño de partícula medido por TEM, y con el tamaño de cristal medido por XRD.

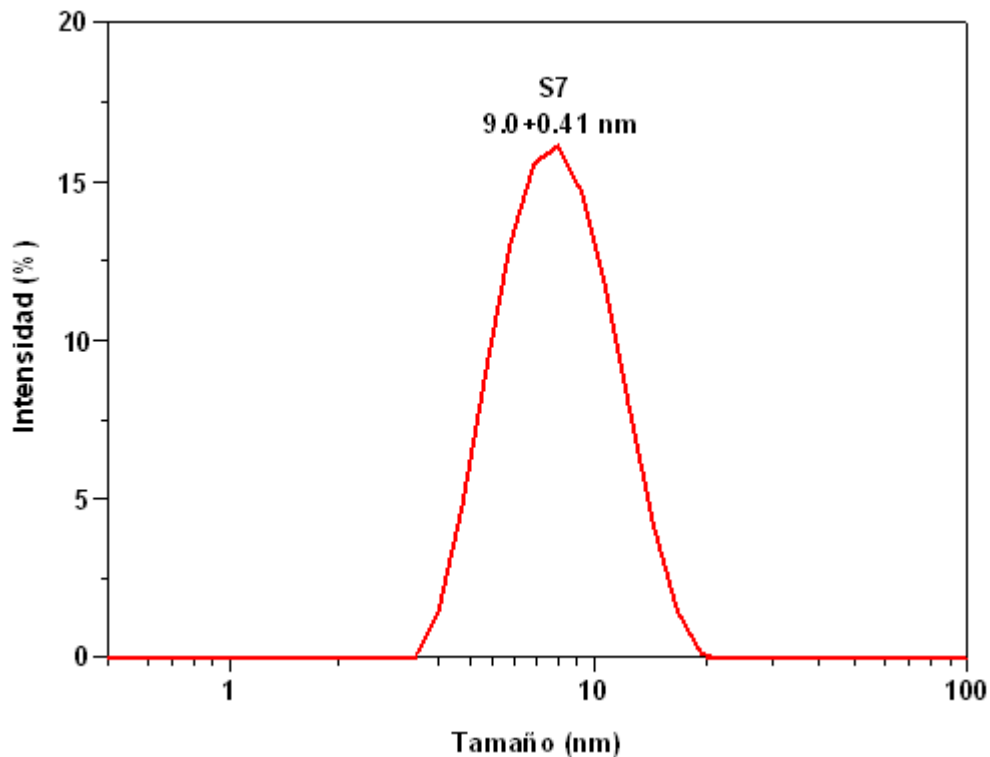


Figura 4.8. DLS de una solución coloidal de nanopartículas de TiO₂ (notar que la escala del eje X es logarítmica).

4.2. Parte 2: Tratamiento y caracterización de vinaza de tequila

En la Tabla 4.2 se muestran las características físico-químicas de la vinaza cruda. Se observa que los valores de DQO, SST y color muestran altos valores, esto es debido a la presencia de materiales orgánicos tales como los polifenoles, los cuales reaccionan con los

azúcares y aminoácidos presentes en la vinaza de tequila, en un medio ácido y con alta temperatura en donde se producen las melanoidinas (Figura 2.5 y Tabla 2.4) (Reynolds, 1968; Lotero, 2012; Ortiz *et al.* 2012; Smith, 2013; Padilha *et al.* 2016). Los valores de los parámetros mostrados en la Tabla 4.2, son similares a los obtenidos en otros trabajos de investigación como el estudio realizado por Rizzo *et al.*(2008), los cuales son considerados como característicos de efluentes con alta carga orgánica y color.

Tabla 4.2. Características físico-químicas de la vinaza de tequila cruda.

Parámetro	Vinaza de tequila cruda
pH (unidades of pH)	3.56±0.006
Conductividad ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	2.33±0.008
SST ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	17000.00±20.0
Color (Pt-Co)	22200.00±12.5
DQO ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	35600.00±23.1
Fenol ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	2.72±0.14

4.2.1. Tratamiento de vinaza de tequila por coagulación/floculación

En las Tablas 4.3 y 4.4 se muestran los resultados obtenidos en los procesos de pre-tratamiento de vinaza de tequila por CF_0 y CF_i , respectivamente. En la Tabla 4.3 se observa que al usar dosis de quitosano menores y mayores que $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y concentraciones menores y mayores que 4 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (ver dosificación reportada en las Tablas 3.3), se obtienen eficiencias de reducción reportada en tabla muy bajas, debido al bajo efecto que se provoca en la vinaza de tequila al aplicar bajas concentraciones de CF_0 y caso contrario, a dosis altas de quitosano, se presenta el espesamiento de la vinaza de tequila por el incremento en la viscosidad y no se presenta la reducción de los parámetros evaluados (SST, color y DQO). A una concentración de 200 mg de quitosano y 4 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (prueba V) se obtuvo el mejor resultado, por lo tanto, esta fue la dosis que se consideró para ser comparada con el tratamiento por CF_i .

Tabla 4.3. Porcentajes de reducción obtenidos en los pretratamientos de vinaza de tequila empleando CF₀.

Prueba	R (%)		
	SST	Color	DQO
I	12	4.96	4.35
II	13.06	5.63	7.44
III	12.82	6.08	6.88
IV	19.77	9.00	16.01
V	38	13.96	20.51
VI	34	9.91	17.14
VII	NF	NF	NF
VIII	NF	NF	NF
IX	NF	NF	NF

- *R (%)* Porcentaje de reducción (%)
- *NF* No funcional. Incrementa el % de impureza y viscosidad de la vinaza de tequila

En la Tabla 4.4 se muestran los resultados conseguidos en las diversas pruebas de pretratamiento de vinaza de tequila realizadas a diversas concentraciones de Al₂(SO₄)₃ y Ca(OH)₂ (reportados en la Tabla 3.4). A dosis menores que 4 g de Al₂(SO₄)₃ y que 6 g de Ca(OH)₂ se presentaron eficiencias bajas, debido a que a concentraciones menores no se logra una apropiada formación de flóculos y una buena sedimentación, mientras que a concentraciones mayores se produce exceso de sedimento y el incremento en el enturbiamiento de la vinaza de tequila por la dispersión de partículas de Ca(OH)₂. El tratamiento de vinaza por CF_i, empleando 4 g de Al₂(SO₄)₃·(14-18)H₂O y 6 g de Ca(OH)₂ (prueba XIV de la Tabla 4.4 y prueba 7 de la Tabla 4.5 y Figura 4.9), resultó ser más eficiente que el tratamiento con el CF₀ empleando 200 mg de quitosano y 6 g de Ca(OH)₂ (prueba V de la Tabla 4.3, prueba 6 de la Tabla 4.5 y Figura 4.9).

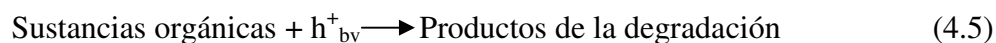
Tabla 4.4. Eficiencias de reducción obtenidos en los pretratamientos de vinaza de tequila empleando CF_i .

Prueba	R (%)		
	SST	Color	DQO
I	36	25.90	8.43
II	41.18	28.38	15.39
III	42.35	40.77	12.70
IV	34.71	22.52	6.85
V	71.88	50.00	15.51
VI	78.94	51.13	27.98
VII	75.88	50.45	18.54
VIII	69.88	53.15	27.75
IX	75.18	53.83	37.87
X	82.82	56.76	42.92
XI	62.94	47.30	20.67
XII	70.47	52.93	30.11
XIII	83.06	55.41	45.96
XIV	94.62	61.71	53.15
XV	58.24	46.17	18.76

- R Eficiencia de reducción (%)

4.2.2. Fotocatálisis heterogénea

Las reacciones químicas que describen de manera general el proceso de F-H, son las ecuaciones 4.4 y 4.5.



En la Tabla 4.5 se resumen las pruebas de tratamiento aplicadas a la vinaza de tequila y los resultados obtenidos en los tratamientos por POAs, son mencionados en la Figura 4.9 y Tabla 4.6, destacándose el tratamiento por F-H empleando las muestras S7 y SA y la

adición de H₂O₂, correspondientes a las pruebas 13 y 15, respectivamente. Los parámetros evaluados fueron SST, color y DQO. El porcentaje de reducción del tratamiento de vinaza de tequila por fotólisis con luz UV en la reducción de los SST, color y DQO (prueba 2) resultó muy bajo; por lo tanto, este tipo de tratamiento se descartó.

Los resultados de la prueba 7 fueron similares a los obtenidos en trabajos de investigación previos para la vinaza proveniente del proceso de fabricación de la caña de azúcar (Padilha *et al.* 2013). En lo referente al proceso de F-H empleando la muestra S7, se hicieron varios estudios hasta encontrar la cantidad óptima de nanopartículas a utilizar. El rango de cantidades de S7 considerado para las pruebas fue desde 50 hasta 600 mg, siendo 200 mg la cantidad más efectiva. En apariencia, al aplicar cantidades mayores que 200 mg de S7, se presenta el llamado efecto de *apantallamiento* que consiste en no permitir la exposición a la luz de todas las Nps-TiO₂ que están presentes en el proceso de F-H, debido a que al ser una cantidad mayor, se provoca un encubrimiento entre unas y otras (Konstantinou *et al.* 2004; Giratá *et al.* 2011), mientras que cantidades menores de fotocatalizador de TiO₂ no resultaron suficientes para producir los efectos deseables.

Para la muestra S7, se realizaron dos ensayos con 3 h (prueba 13) y 24 h (prueba 14). De estos ensayos, se seleccionó la fotocatálisis con 3 h porque no hubo una diferencia significativa en comparación con el ensayo con 24 h. Con 3 h la reducción en SST, color y DQO fue de 99.4%, 86.0% y 70.0%, respectivamente. Investigaciones previas informaron reducciones de color y DQO de 87 y 80%, respectivamente, para tiempos de 40 y 48 h (Padilha *et al.* 2016). En cuanto a la eficiencia del proceso en función del tipo de NPs-TiO₂, se encontró que con las nanopartículas sintetizadas en el laboratorio (S7) junto con el tratamiento previo de la vinaza de tequila por CF_i, se obtuvieron resultados mejores que con las nanopartículas SA, especialmente para la reducción de color y DQO. Algunas de las razones por las cuales el rendimiento de las nanopartículas S7 resultó superior, podrían ser el área de superficie más alta como resultado del tamaño de grano más pequeño (Padilha *et al.* 2016), y / o el hecho de que las nanopartículas de la muestra S7 fueron monocristalinas como se demostró por XRD y TEM. La última razón podría ser la

más importante, porque en esta muestra, además del área de superficie más alta, se tiene el área superficial máxima disponible por gramo, suponiendo que el tamaño del grano es el mismo que el tamaño del cristal.

Tabla 4.5. Pruebas de tratamiento aplicados a la vinaza de tequila.

Pruebas	
(1) Vc	(9) 200 mL de Vc + CFi + 50 mg de S7 + 2 mL de H ₂ O ₂ + luz UV (3h)
(2) Fotólisis: 200 mL de Vc + luz UV (3h)	(10) 200 mL de Vc + CFi + 400 mg de S7 + 2 mL de H ₂ O ₂ + luz UV (3h)
(3) 200 mL de Vc + 2 mL de H ₂ O ₂ + sin luz UV	(11) 200 mL de Vc + CFi + 600 mg de S7 + 2 mL de H ₂ O ₂ + luz UV (3h)
(4) 200 mL de Vc + 2 mL de H ₂ O ₂ + luz UV (3h)	(12) 200 mL de Vc + CFi + 100 mg de S7 + 2 mL de H ₂ O ₂ + luz UV (3h)
(5) 200 mL de Vc + 200 mg de S7 + luz UV (3h)	(13) 200 mL de Vc + CFi + 200 mg de S7 + 2 mL de H ₂ O ₂ + luz UV (3h)
(6) 200 mL de Vc + CFo	(14) 200 mL de Vc + CFi + 200 mg de S7 + 2 mL de H ₂ O ₂ + luz UV (24h)
(7) 200 mL de Vc + CFi	(15) 200 mL de Vc + CFi + 200 mg de SA + 2 mL de H ₂ O ₂ + luz UV (3h)
(8) 200 mL de Vc + CFi + 200 mg de S7 + luz UV (3h)	

- (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7), (8), (9), (10), (11), (12), (13), (14) y (15): pruebas realizadas
- Vc Vinaza cruda o sin tratar
- CF_o Coagulación/Floculación orgánica empleando quitosano y Ca(OH)₂
- CF_i Coagulación/Floculación inorgánica empleando Al₂(SO₄)₃ y Ca(OH)₂
- S7 Nanopartículas de TiO₂ sintetizadas en el laboratorio
- SA Nanopartículas de TiO₂ de la marca comercial Aldrich
- Luz UV (3h) Irradiación con luz UV durante un tiempo de 3 h
- Luz UV (24h) Irradiación de luz UV durante un tiempo de 24 h

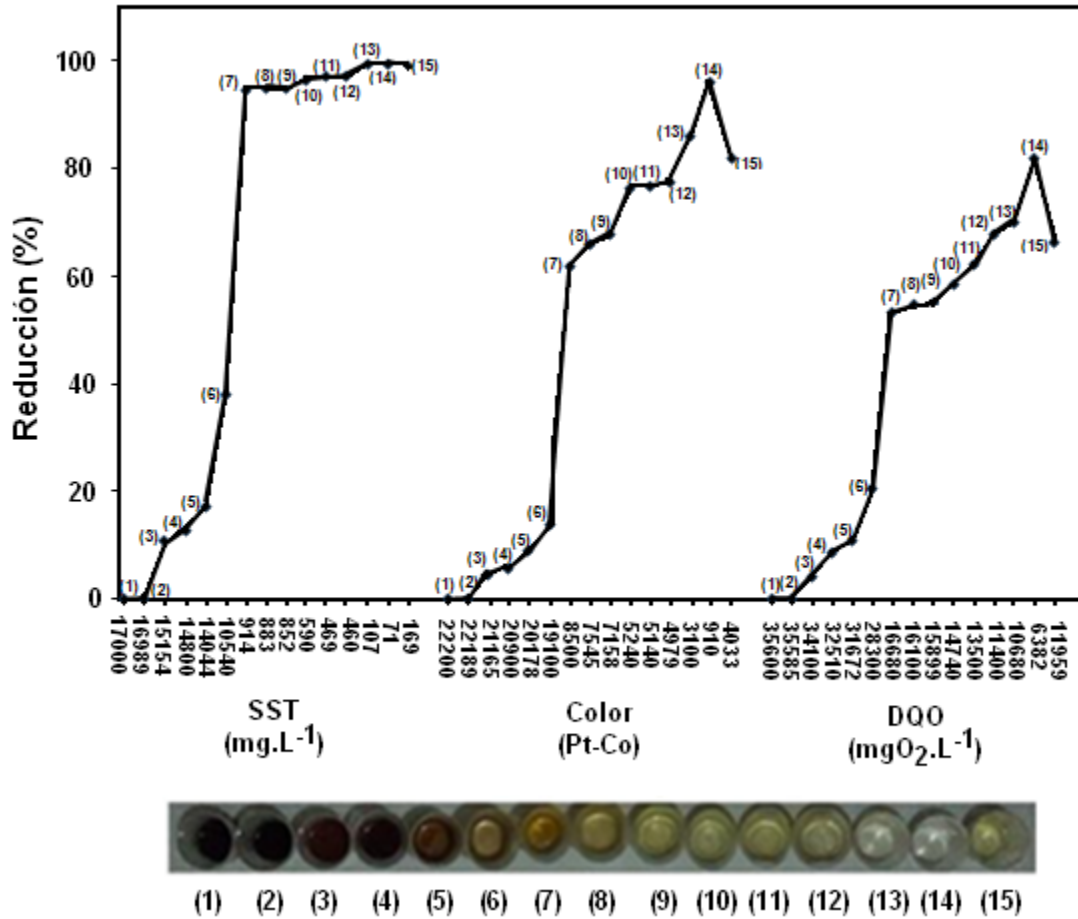


Figura 4.9. Porcentajes de reducción de los parámetros SST, color y DQO evaluados en el tratamiento de vinaza de tequila, y aspectos de las soluciones después de los tratamientos.

Tabla 4.6. Tipos de tratamientos de vinaza de tequila y porcentajes de reducción de parámetros.

Tipo de tratamiento	SST	% R	
		Color	DQO
(1)	-	-	-
(2)	0.07	0.05	0.04
(3)	10.86	4.66	4.21
(4)	12.94	5.86	8.68
(5)	17.39	9.11	11.03
(6)	38.00	13.96	20.51
(7)	94.62	61.71	53.15
(8)	94.80	66.01	54.78
(9)	94.99	67.76	55.34
(10)	96.53	76.40	58.60
(11)	97.24	76.85	62.08
(12)	97.29	77.57	67.98
(13)	99.37	86.04	70.00
(14)	99.58	95.90	82.07
(15)	99.00	81.83	66.40

A pesar de que el valor de band gap de S7 fue más alto que el de las demás NPs-TiO₂ sintetizadas en el laboratorio, S7 resultó ser la más eficiente en el tratamiento fotocatalítico de la vinaza de tequila, pudiéndose deber a que cuenta con la fase anatasa en proporción mayor. Por otra parte, SA presentó un valor mayor de band gap y una gran proporción de la fase anatasa, sin embargo, resultó ser menos eficiente en el tratamiento por F-H que S7, esto puede deberse a que SA tuvo un tamaño de partícula mayor que S7, teniendo una menor área superficial de reacción de las diversas especies que componen la vinaza, resultando en menores % R de los diversos parámetros evaluados. S7 al ser de menor tamaño que SA, incrementa su área superficial y con ello, su eficiencia de reacción. De

reportes previos es sabido que la fase anatasa muestra una alta actividad fotocatalítica (Tayade *et al.* 2007; Bacsa *et al.* 1998; Hou *et al.* 2005; Ruu *et al.* 2016).

4.2.3. Análisis de varianza

Los resultados de SST, color y DQO obtenidos en los tratamientos por CF y POAs, fueron analizados por medio del modelo estadístico denominado ANOVA (analysis of variance, por sus siglas en inglés), con este modelo comparamos los diversos tipos de tratamientos, demostrando la existencia de sus diferencias estadísticamente significativas ($p\text{-value} < 0.05$) (Figura 4.10), es decir, sus medias poblacionales si difieren entre sí, lo que indica la importancia y la influencia que tienen los diversos tipos de tratamientos de vinaza de tequila aplicados, en la reducción de los parámetros estudiados (SST, Color y DQO). Cabe aclarar que en el ANOVA se consideró como tratamiento 1 a la prueba o tipo de tratamiento 2, debido a que no se consideró para el análisis estadístico a la muestra de vinaza cruda o sin tratar.

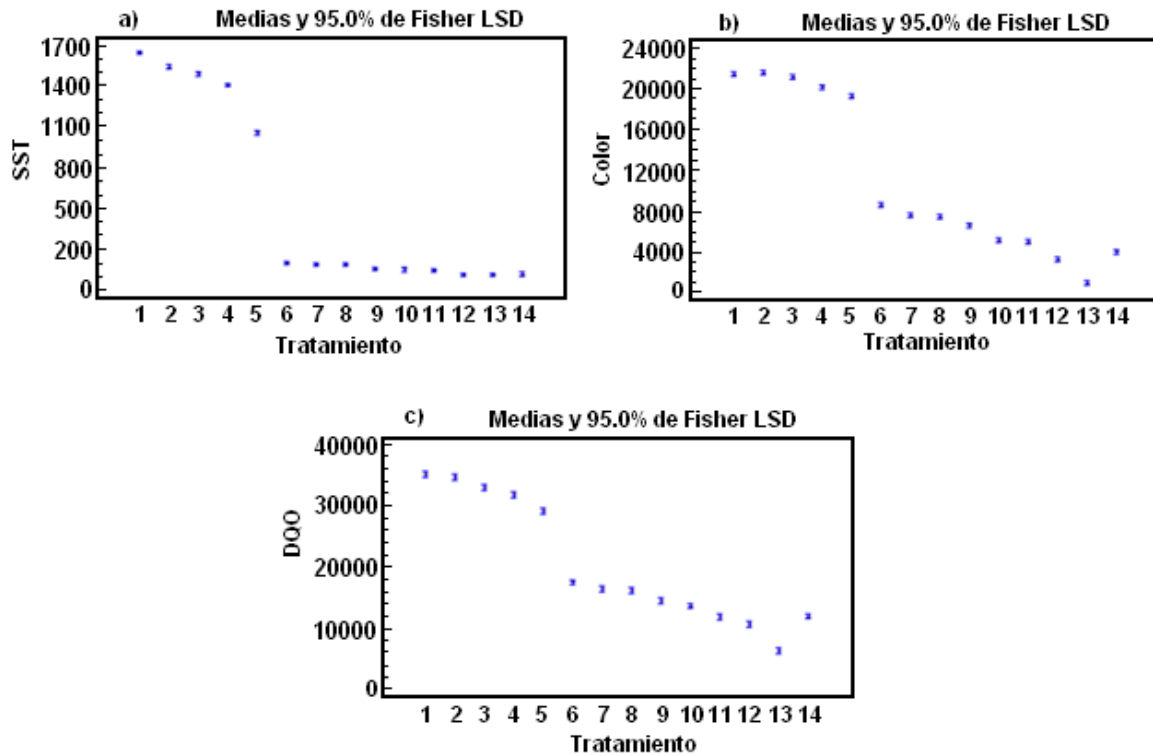


Figura 4.10. Parámetros evaluados por el modelo estadístico de ANOVA para cada tipo de tratamiento de vinaza de tequila aplicado: a) SST, b) color y c) DQO.

4.2.4. Espectroscopia UV-vis

En la Figura 4.11 se presentan los espectros de absorción de algunas muestras de vinaza, después de haber sido sometidas a algunos tipos de tratamientos; las bandas de absorción se localizaron en el rango de longitud de onda comprendido desde los 200 hasta 600 nm, mostrando un pico máximo de absorción a 280 nm. La presencia de grupos carbonilo que conforman a compuestos como los aldehídos y cetonas, generan complejos que interfieren en el análisis de espectroscopia de luz UV, produciendo picos máximos de absorbancia (Oliveros *et al.* 2009). El pico máximo de absorbancia ha sido relacionado a la presencia de componentes orgánicos tales como el furfural, 5-metil furfural and 2-acetil furano. (Contreras *et al.* 2009). Estos compuestos casi desaparecieron cuando las muestras se sometieron a F-H, la reducción fue mayor para las muestras tratadas con S7.

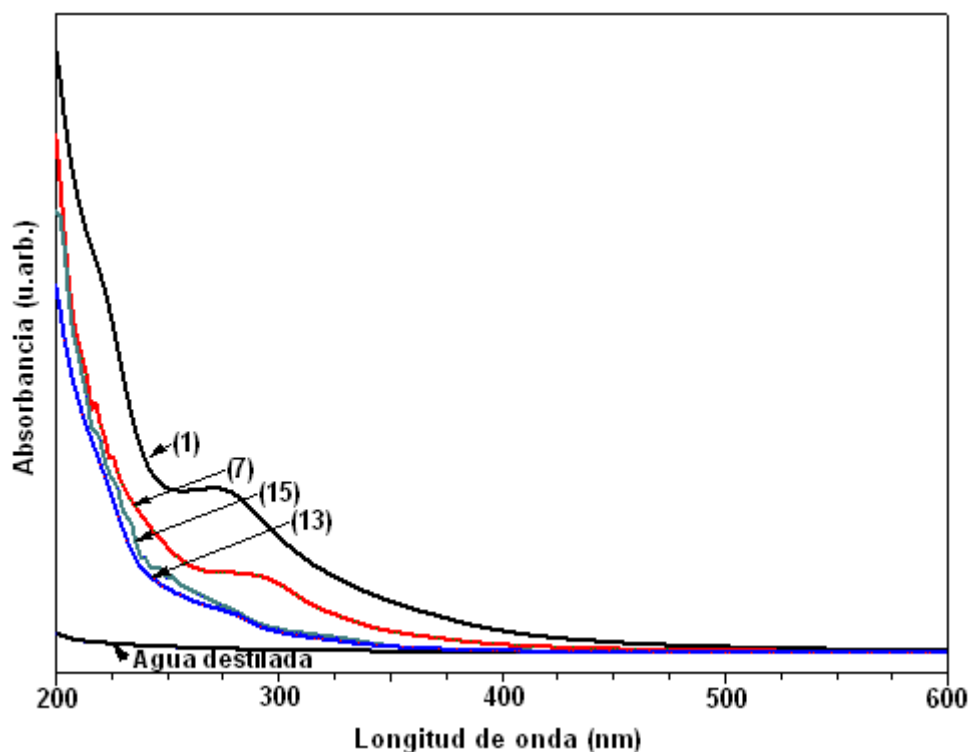


Figura 4.11. Espectro de absorción de luz UV-vis correspondiente a la vinaza de tequila cruda y tratada, vinaza cruda (1), CF_i (prueba 7), S7 (prueba 13), SA (prueba 15), la línea negra corresponde a la muestra de agua destilada utilizada como un blanco.

4.2.5. Espectroscopia Raman

En la Figura 4.12 se muestran los espectros Raman correspondientes a la vinaza de tequila antes y después de efectuarse algunos de los tratamientos. Resulta difícil la identificación de los modos vibracionales debido a la gran cantidad de componentes que integran a la vinaza de tequila; sin embargo, las señales Raman obtenidas podrían atribuirse a compuestos como el etanol, ácido acético y glicerol, los cuales se encuentran en mayor concentración en la vinaza de tequila (Abe *et al.* 1978). El análisis que se presenta a continuación va de números de onda bajos, a números de onda altos. En el rango de frecuencia de 700-1500 cm^{-1} , la señal amplia e intensa podría ser atribuida a los grupos funcionales del etanol, el cual contiene las bandas -C-C, C-O, -CH₂ y -CH₃, específicamente, la vibración de estiramiento del grupo -C-C (883 cm^{-1}), la vibración de

estiramiento del grupo -C-O (1054 cm^{-1}), y la vibración de oscilación del grupo CH_3 (1096 cm^{-1}) (Yu *et al.* 2007; Picard *et al.* 2009). A 1454 cm^{-1} podríamos tener las bandas correspondientes a los grupos $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$, así como el estiramiento asimétrico de la sal de acetato COO^- ($1550\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$) (Socrates, 2001). En el rango de $1300\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ hay otro grupo de señales que podrían estar relacionadas con el ácido acético, que está presente en concentración alta en la vinaza de tequila, también a este mismo componente se le podría atribuir las señales en el rango de $1780\text{-}1805\text{ cm}^{-1}$ que pudieran estar relacionadas con la vibración de estiramiento de la banda $\text{C}=\text{O}$, así como a otros grupos funcionales relacionados con CH_3COOX ($X \neq$ átomo de carbón) ($1710\text{-}1810\text{ cm}^{-1}$) (Socrates, 2001). En el rango de $2550\text{-}2580\text{ cm}^{-1}$, existe un pico intenso relacionado con el estiramiento del grupo sulfhídrico S-H; este grupo está presente en tioles de algunos aminoácidos. La banda de estiramiento C-H se localizó en el rango de $2850\text{-}2885\text{ cm}^{-1}$ (Schulz *et al.* 2007; Limem *et al.* 2015). También fueron observadas las vibraciones y estiramientos de los grupos OH unidos al hidrógeno a frecuencias de 3420 y 3250 cm^{-1} (Frausto *et al.* 2005; Tyrode *et al.* 2005). Es notable que todas las bandas disminuyeran a medida que se aplicaron los tratamientos. Cuando se aplicó el proceso de CF_i (prueba 7), todas las bandas disminuyeron, sin embargo en el proceso de F-H-NPs-TiO₂, especialmente en el que se utilizó la muestra S7 (prueba 13), algunas bandas ($500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$) desaparecieron por completo, por lo tanto, basándonos en estos resultados es posible decir que el proceso de F-H usando S7 resultó ser el más eficiente para el tratamiento de la vinaza de tequila.

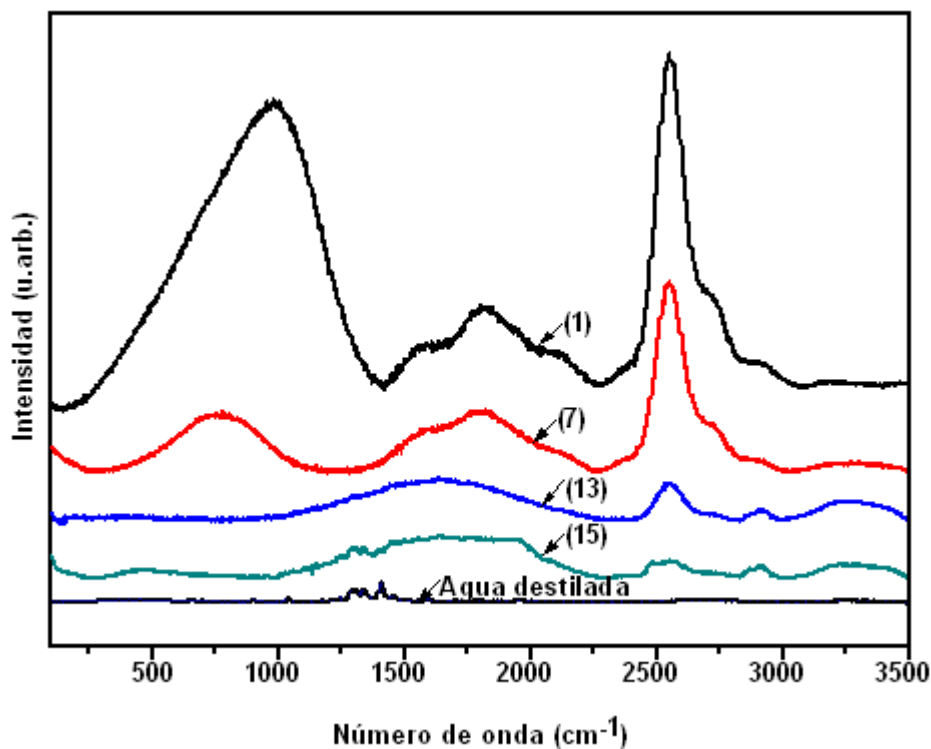


Figura 4.12. Espectroscopia Raman de la vinaza de tequila antes y después de ser tratada: vinaza cruda (1); vinaza tratada por CF_i (prueba 7); vinaza tratada usando S7 (prueba 13), y SA (prueba 15).

4.2.6. Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier y reflectancia atenuada

La Figura 4.13 muestra los espectros obtenidos por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier y reflectancia atenuada (FTIR-ATR) de las muestras de vinaza de tequila sin y con tratamiento, los espectros son similares al espectro de una muestra de tequila reposado embotellado, reportado por Mondragón *et al.* (2015); también muestran semejanza con el espectro obtenido para las fibras de *Agave tequilana* Weber publicado por Jiménez *et al.* (2016) (Mondragón *et al.* 2015).

En la frecuencia de 3350 cm^{-1} y 1635 cm^{-1} se localizan las bandas de vibración de estiramiento fuerte y medio, respectivamente, del grupo OH, correspondiente a la celulosa y

lignina, que son los principales compuestos y los de mayor abundancia, que conforman las paredes celulares de los vegetales dando forma a sus fibras. También el pico localizado a una frecuencia de 3350 cm^{-1} está vinculado a la banda de vibración de estiramiento del grupo OH, correspondiente al agua y al etanol y la banda localizada alrededor de 1650 cm^{-1} al enlace H-O-H (agua). Alrededor de 1403 cm^{-1} se encuentra localizada la flexión y vibración del grupo funcional C-H, proveniente de la presencia de carbohidratos de la vinaza y etanol. Aproximadamente a 1050 y 1100 cm^{-1} se localizan las bandas de vibración de estiramiento del enlace C-O del etanol (Socrates, 2001; Berman, 2011; Mondragón, 2015; Jiménez *et al.* 2016). A pesar de que todos los espectros muestran la misma tendencia, se puede notar un ligero incremento en el porcentaje de transmitancia para las muestras de vinaza de tequila tratadas por CF y F-H usando las muestras S7 y SA, resultando un porcentaje mayor de transmitancia para S7 (ver Figuras 4.13 y 4.14).

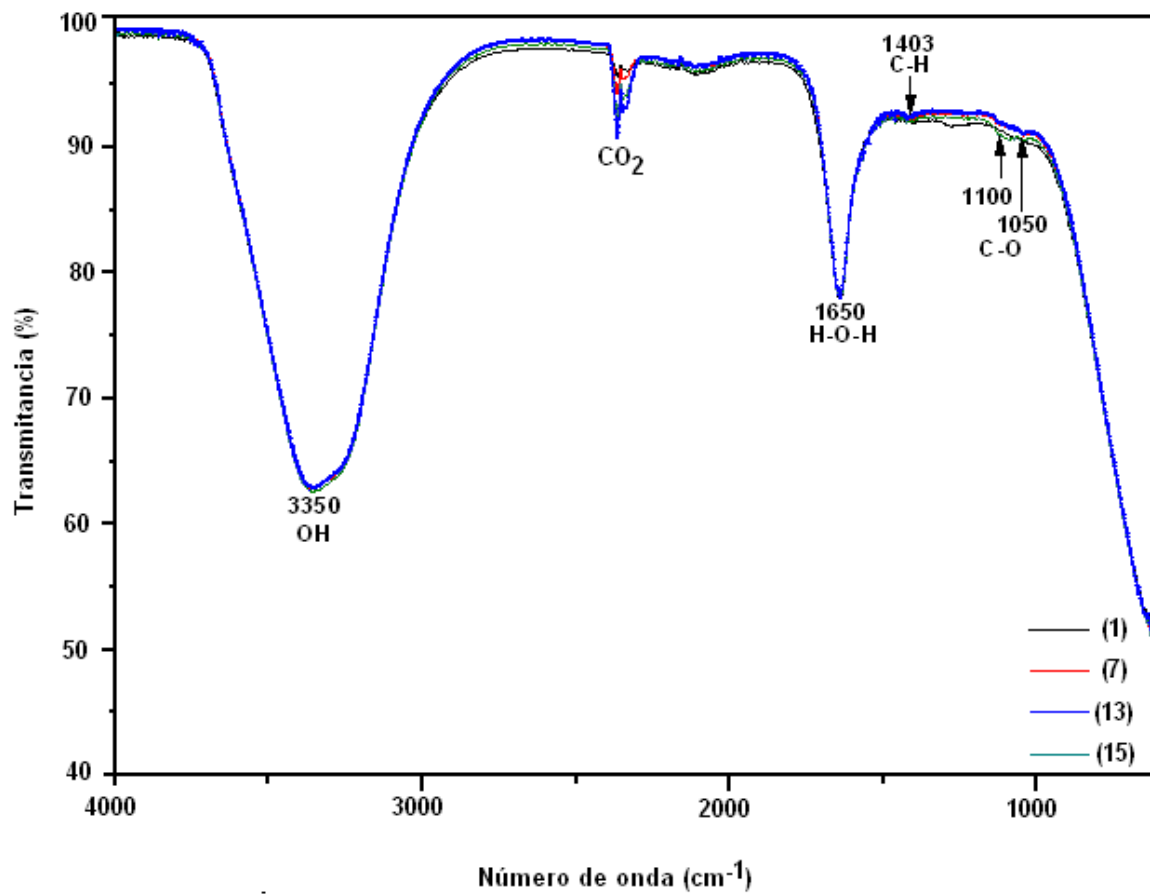


Figura 4.13. Espectro infrarrojo de muestras de vinaza de tequila sin y con tratamiento por CF_i, F-H-S7 y F-H-SA.

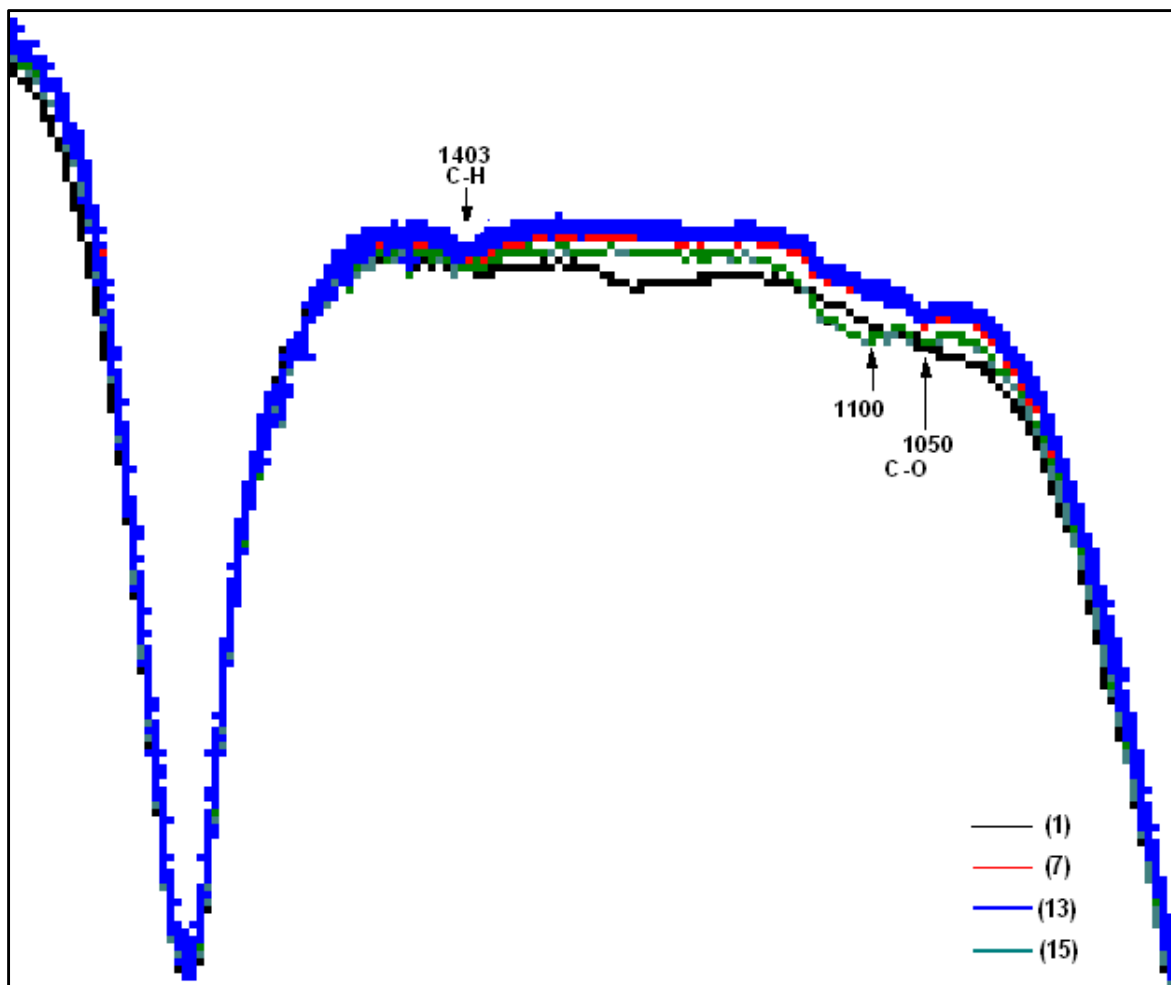


Figura 4.14. Zoom de la región del espectro infrarrojo de muestras de vinaza de tequila sin y con tratamiento por CF_i, F-H-S7 y F-H-SA, en el rango de frecuencias de aproximadamente 1000-1500 cm⁻¹.

4.2.7. Microscopia electrónica de barrido

En la Figura 4.15 y Tabla 4.7 se exhiben la micrografía y los datos obtenidos por microscopia electrónica de barrido (SEM) de una muestra de materia sólida proveniente de vinaza de tequila, obtenida por evaporación de la parte líquida a una temperatura de 100°C. Se muestra la micrografía de la superficie de materia sólida donde se observan las estructuras de las fibras y los poros o celdillas, las cuales posiblemente se formaron cuando la vinaza aún estaba húmeda, permaneciendo con esa estructura hasta el momento del

secado. Las esferas dentro de las celdillas o poros pueden deberse a gránulos o aglomerados de almidón contenidos en la vinaza de tequila (Anaya, 2008) y también a la presencia de cristales de oxalato de calcio monohidratado, los cuales se encuentran de manera natural en el *Agave tequilana Weber* (López, 2015), este tipo de agave es una fuente significativa de compuestos de calcio. La presencia de calcio en la vinaza también puede deberse al uso de aditivos como el carbonato de calcio (CaCO_3), usado para tratamiento de suelos ácidos, este proceso es conocido normalmente como encalamiento (Berón, 2005), donde el CaCO_3 se descompone por medio de compuestos ácidos que la misma planta o vegetal excreta a través de sus raíces, de esta forma se obtiene este mineral que compone a la vinaza (Chávez *et al.* 2015). En la imagen SEM de la Figura 4.16 se observan la presencia de partículas con morfología de tamaño irregular y existe formación de aglomerados o cluster de materia sólida de la vinaza (Agunsoye *et al.* 2013), también las estructuras pertenecen a partes de fibras de lignina y celulosa (Berman, 2011; Agunsoye *et al.* 2013), en la Tabla 4.8 se muestran los componentes que se presentan en mayor cantidad en la vinaza.

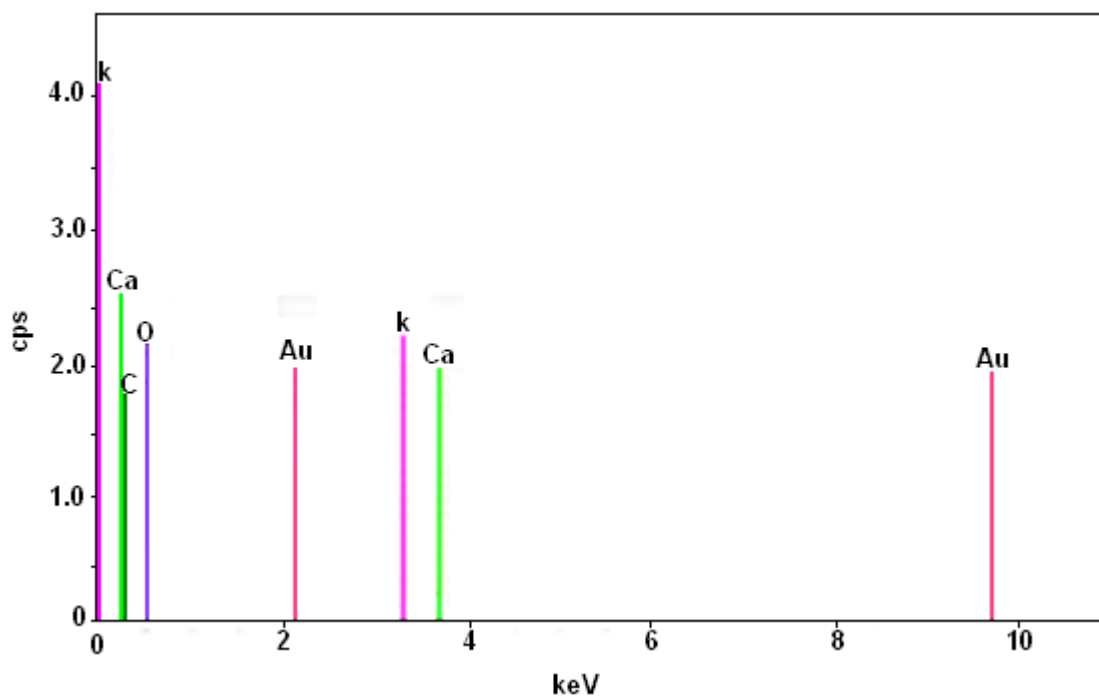
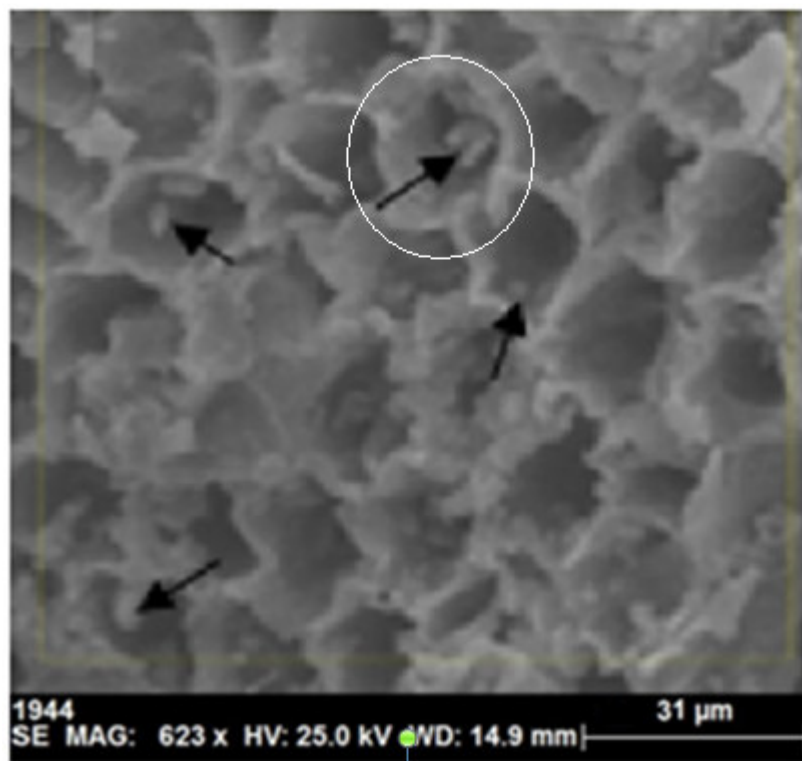


Figura 4.15. SEM de partículas sólidas de la vinaza de tequila.

Tabla 4.7. Átomos y % atómico del análisis SEM de las partículas sólidas de la vinaza de tequila.

Átomo	at. (%)
C	67.29
O	28.58
Au	2.60
Ca	1.18
K	0.35
Total	100.00

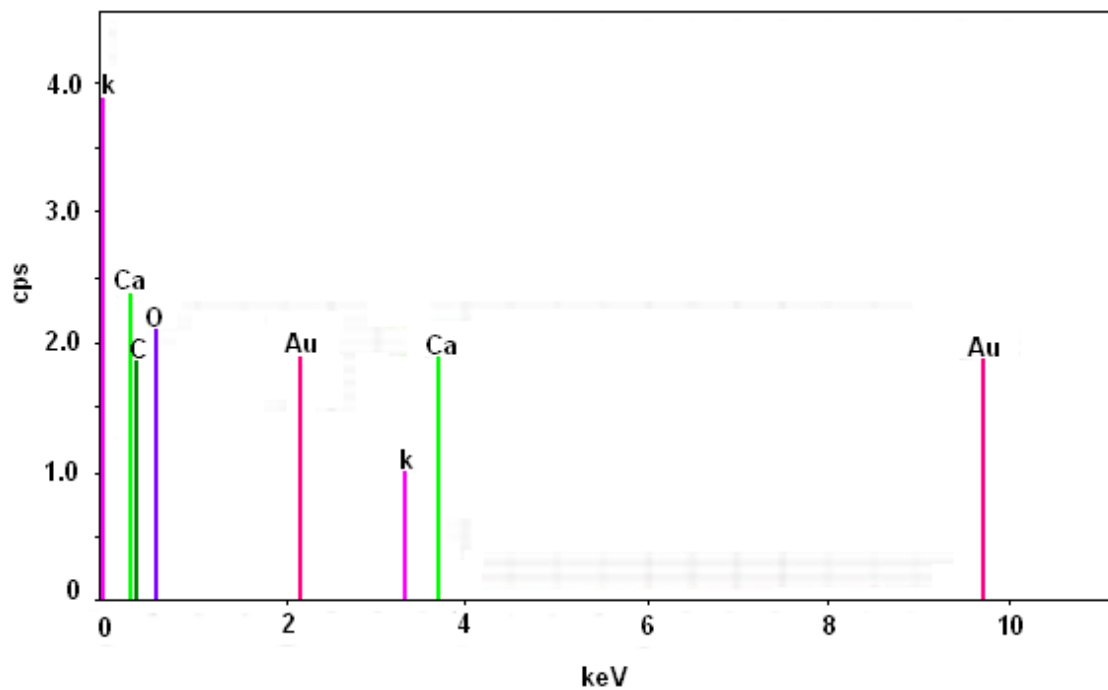
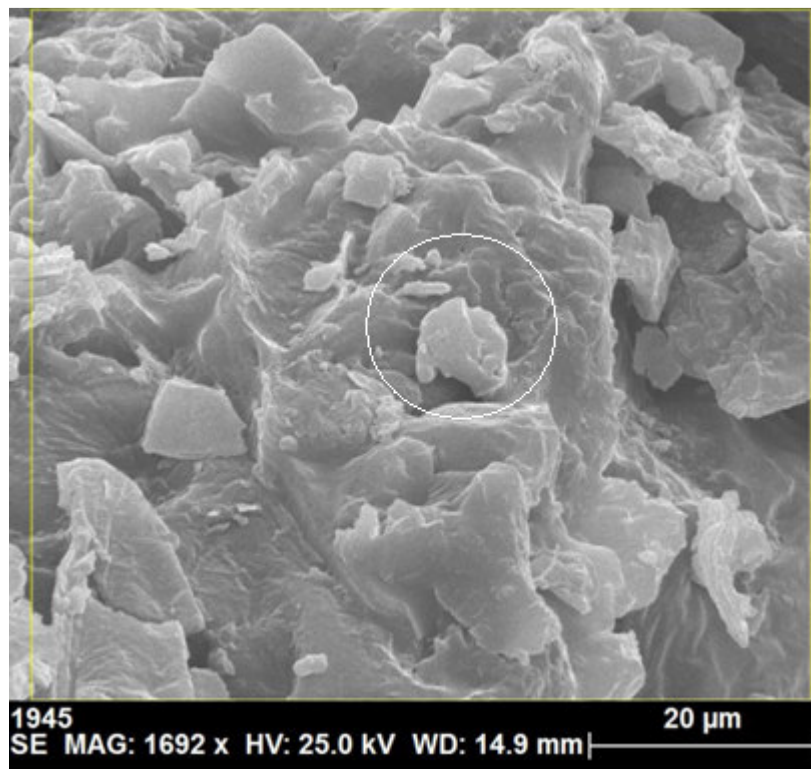


Figura 4.16. SEM de partículas sólidas de la vinaza de tequila.

Tabla 4.8. Átomos y % atómico del análisis SEM de las partículas sólidas de la vinaza de tequila.

Átomo	at. (%)
C	60.24
O	34.65
Au	3.49
Ca	1.28
K	0.34
Total	100.00

En la Figura 4.17 se observa la formación de aglomerados o cluster de partículas sólidas de la vinaza de tequila, en la Figura 4.18 se visualizan los cristales de oxalato de calcio, el cual es característico de los tejidos vegetales formados por exceso de calcio, el cual es adquirido por la planta de agave *Tequilana Weber*, a través del suelo de cultivo a partir del Ca(OH)_2 (proveniente de aditivos para mejora del suelo, como se mencionó para la Figura 4.14). Cerca del 90 % del calcio total en la planta puede encontrarse secuestrado en forma de cristales de oxalato de calcio. El oxalato de calcio es formado por la planta de agave a partir de procesos de reacción entre el Ca(OH)_2 , polisacáridos, lípidos y ácidos naturales (proteínas ácidas), llevados a cabo dentro de su matriz orgánica, en donde seprecipita el cristaly en la Tabla 4.9 se presentan los compuestos principales de la vinaza) (Jáuregui *et al.* 2004). En la figura 4.18 también se observan partes de fibras que pueden pertenecer a la lignina y celulosa y en la Tabla 4.10 se presentan los compuestos principales de la vinaza (López, 2015).

La presencia de aluminio en la vinaza puede ser debida a que el suelo donde fue cultivado el *Agave tequilana Weber* es ácido-alumínico (Berón, 2005).El silicio tiene presencia en la vinaza de tequila por su adquisición a través del suelo, ya que es un elemento que se encuentra en abundancia en la corteza terrestre (García *et al.* 2005; Irisarri, 2006; Camacho *et al.* 2014).

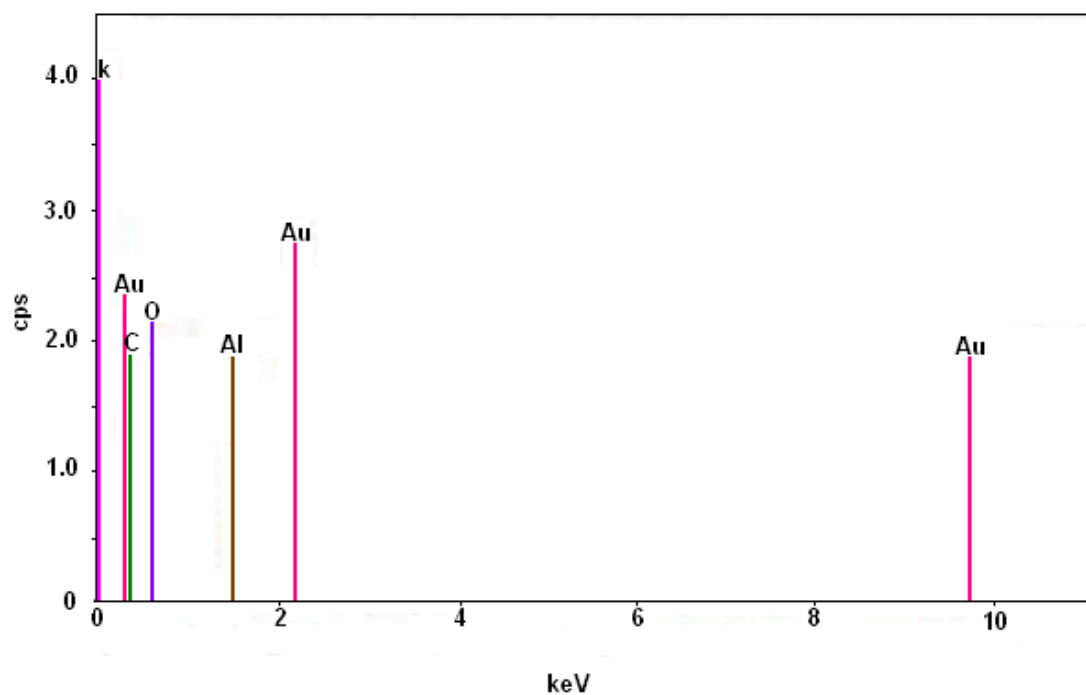
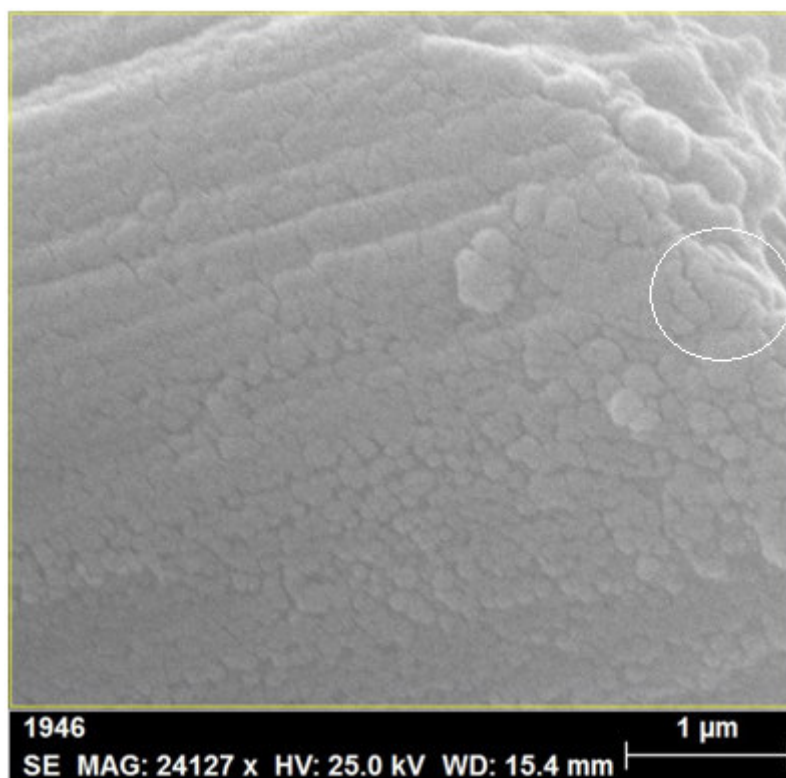


Figura 4.17. SEM de partículas sólidas de la vinaza de tequila.

Tabla 4.9. Átomos y % atómico del análisis SEM de las partículas sólidas de la vinaza de tequila.

Átomo	at. (%)
C	76.23
O	18.79
Au	3.72
Al	1.26
Total	100.00

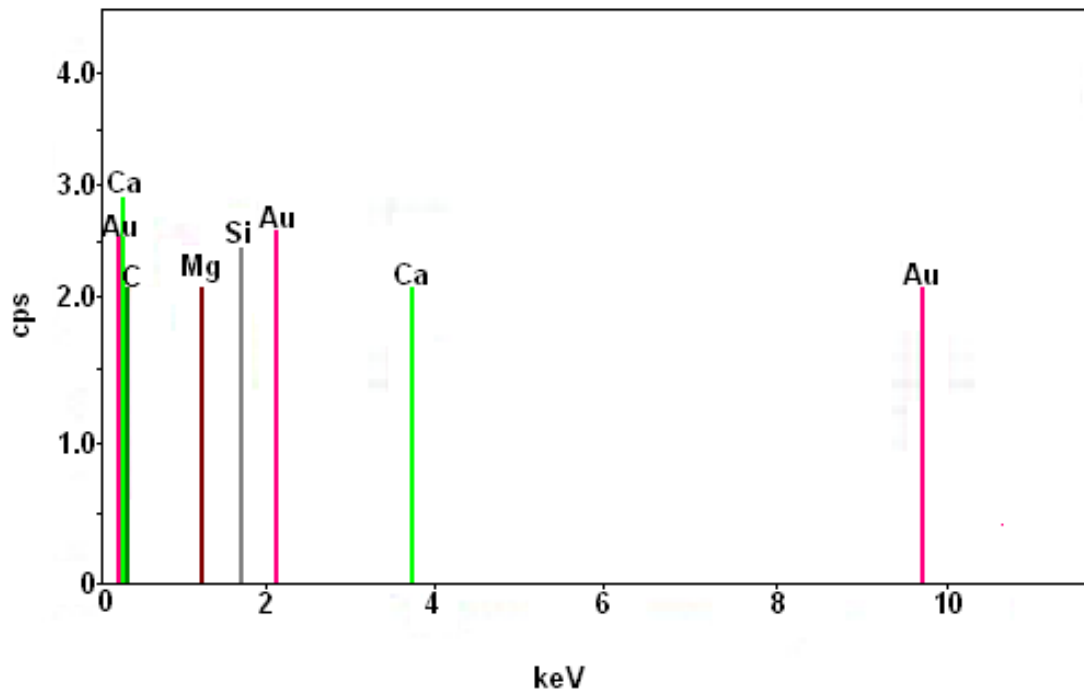
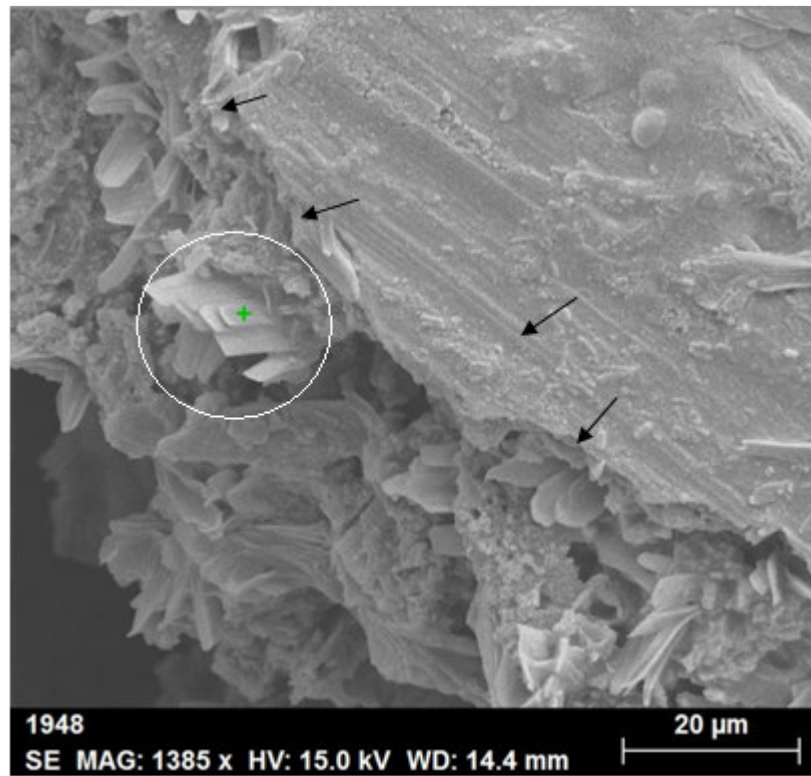


Figura 4.18. SEM de partículas sólidas de la vinaza de tequila.

Tabla 4.10. Átomos y % atómico del análisis SEM de las partículas sólidas de la vinaza de tequila.

Átomo	at. (%)
C	64.71
O	12.21
Au	15.41
Ca	0.52
Mg	5.43
Si	1.72

La vinaza de tequila contiene una gran cantidad de materia orgánica, misma que se manifiesta en un alto porcentaje de carbono (67.29%, 60.24%, 76.23 y 64.71%), de acuerdo al análisis SEM efectuado en muestras de vinaza de tequila seca (materiales sólidos) (Figuras 4.14 - 4.17).

4.2.8. Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas

La cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM) fue utilizada para determinar la concentración de fenol en la vinaza de tequila sin tratamiento (1) y vinaza de tequila tratada por F-H usando S7 (prueba 13) y SA (prueba 15). La concentración de fenol en la vinaza sin tratamiento fue de 2.72 mg.L⁻¹, después de los diversos tratamientos, la concentración de fenol de las muestras (7), (13) y (15) fue reducido a 1.46, 0.28 y 0.47 mg.L⁻¹, respectivamente para cada prueba (ver Figura 4.19), correspondiendo a porcentajes de reducción de 46.3, 89.7 y 82.7%. Los cromatogramas obtenidos de este tipo de análisis se muestran en la Figura 4.21. Está clara la diferencia entre los tratamientos (13) y (15), los cuales demostraron la eficiencia del uso de la muestra S7. La reducción de fenol fue debida a la oxidación fotocatalítica por medio de un ataque electrofílico por radicales hidroxilo, produciendo la hidroxilación del anillo bencénico: durante este proceso se generan los productos intermedios tales como la hidroquinona, catecol, benzoquinona, ácidos carboxílicos, ácido malónico, ácidos orgánicos de cadena corta como el ácido maléico, también se generan otros productos tales como ácido oxálico, ácido acético y ácido

fórmico, junto a dióxido de carbono y agua (Henderson, 2011; Grabowska *et al.* 2012; Sobczyynski *et al.* 2004) (ver Figura 4.20). De acuerdo a los resultados de CG, los componentes que fueron generados durante el tratamiento de vinaza de tequila por F-H fueron el acetaldehído, etilenglicol y glicerol (Figura 4.19 y Tabla 4.11).

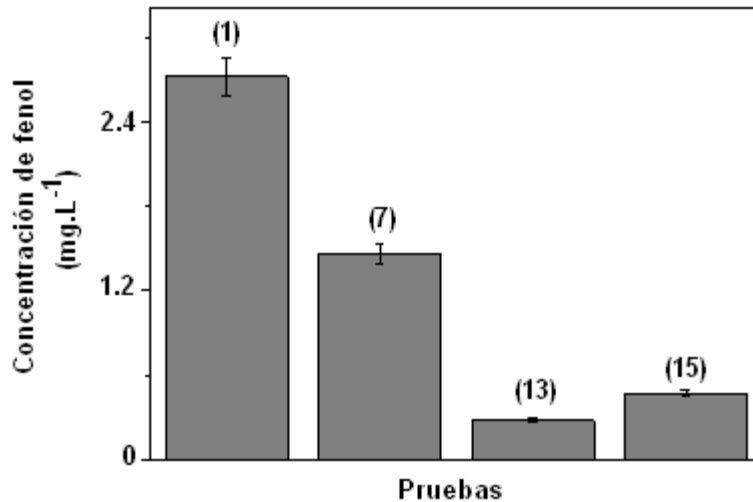
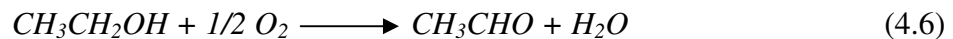


Figura 4.19. Concentración de fenol en vinaza de tequila sin tratamiento (prueba 1), con tratamiento por CF_i (prueba 7) y con los tratamientos por F-H usando S7 (prueba 13) y SA (prueba 15).

En base a los resultados del análisis por CG-EM, la vinaza cruda no contiene acetaldehído, sin embargo, en la prueba (7), se detectó la presencia de este componente. Su generación posiblemente se debió a la oxidación directa del etanol por medio del oxígeno disuelto en la vinaza (ec. 4.6).



Resulta difícil explicar con seguridad, la obtención del acetaldehído después del tratamiento de la vinaza de tequila por CF_i, debido a que en la literatura se tienen reportados tres principales procesos para obtener acetaldehído y en los cuales no se manifiestan similitudes respecto a nuestro trabajo. A continuación se mencionan los tres procesos reportados en la literatura:

1) Proceso Wacker y Hoechst. Consiste en la obtención de acetaldehído a partir de la oxidación de etileno por medio del uso de los catalizadores de PdCl₂ y CuCl₂.

2) Acetaldehído a partir de etanol. El acetaldehído se obtiene por deshidrogenación catalítica del etanol, usando catalizadores de plata o cobre y en presencia de oxígeno. Aplicando una temperatura en el rango de 270-300°C.

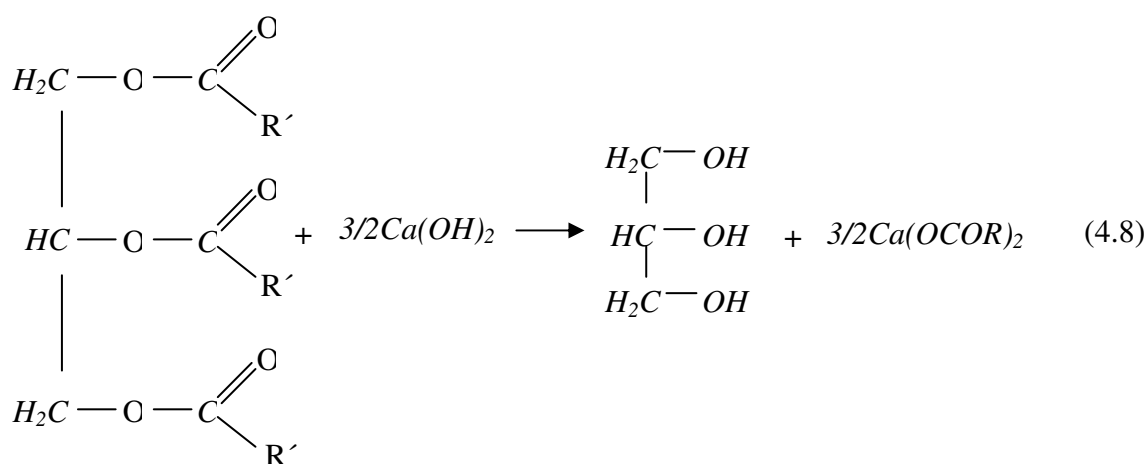
3) Acetaldehído por oxidación de alcanos. Proceso desarrollado por Celanese, EE.UU., donde el acetaldehído es obtenido por oxidación del propano o las mezclas de propano/butano en fase gas, resultando gases formados por acetaldehído (Serrano *et al.* 2010).

En las pruebas (13) y (15) no existe la presencia de acetaldehído, esto puede deberse a su oxidación a ácido acético por medio de fotocatalisis heterogénea empleando NPs-TiO₂ de las muestras S7 y SA (ec. 4.7).



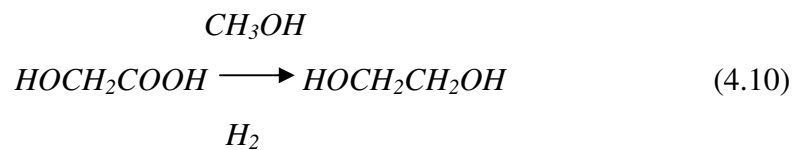
Para el caso del glicerol (HOCH₂-CHOH-CH₂OH), se observa que la concentración obtenida en la prueba (7), es mayor que la concentración de la vinaza cruda o sin tratar. Se esperaba que la concentración de este componente fuera menor después de haber sido tratada la vinaza de tequila, por CF, sin embargo, no resultó así. Este incremento puede deberse a la presencia de aceites vegetales o triglicéridos (ROOCH₂C-HCCOOR-CH₂COOR) contenidos en la vinaza de tequila de manera natural (ésteres de glicerina con ácidos grasos R[^]), los cuales reaccionan con la base fuerte (Ca(OH)₂) utilizada en el proceso de CF, produciendo la reacción química correspondiente a la ec. 4.8. Los productos de la reacción entre los ROOCH₂C-HCCOOR-CH₂COOR, una base fuerte (Ca(OH)₂) y el oxígeno son, el HOCH₂-CHOH-CH₂OH, sal de calcio de ácido carboxílico (Ca(OCOR)₂) y agua. Con base a lo anterior, consideramos a la concentración de la prueba (7) como la

concentración inicial o de partida (como el 100%) para evaluar las eficiencias de reducción de glicerol de las pruebas (13) y (15), en las cuales si existió reducción de la concentración de HOCH₂-CHOH-CH₂OH, obteniendo porcentajes de eficiencia del 89.39 y 48.50%, respectivamente para cada prueba, con respecto a la concentración de la prueba (7), resultando la prueba (13) (usando S7) la más eficiente. El HOCH₂-CHOH-CH₂OH es un componente presente en la naturaleza, considerado como de fácil biodegradabilidad (en un tiempo de 14 días) y en condiciones adecuadas de manipulación, se clasifica como un material de baja o nula toxicidad para los seres vivos de medios acuáticos y terrestres, debido a que la cantidad que se considera como de toxicidad aguda es de aproximadamente 54,000 mg.L⁻¹ de HOCH₂-CHOH-CH₂OH (Reglamento UE, 2015). La sal de calcio puede ser empleada como parte de los compuestos de un fertilizante para incrementar el contenido de calcio en los vegetales (Muñoz, 2014), también es utilizado como aditivo para alimentos animales (para ganado vacuno o porcino), enriqueciéndolos con calcio (Proaño *et al.* 2015; <https://mateossl.es>).



Para el caso del etilenglicol (HOCH₂CH₂OH), se muestran incrementos en las concentraciones correspondientes a las pruebas (7) y (15). Puede deberse a la reacción presentada en las ecuaciones (4.9 y 4.10), en donde el HOCH₂CH₂OH es obtenido a partir de la reacción entre el óxido de carbono (CO), un formaldehído (HCHO) y agua, produciendo un ácido carboxílico (glicólico o hidroxiacético), el cual por medio de metanol e hidrógeno se transforman en etilenglicol (Geissman, 1974). Para el caso de la

prueba (13), se logró una eficiencia de reducción del HOCH₂CH₂OH del 87.03%, con respecto a la concentración inicial (prueba 1), mientras que para las pruebas (7) y (15) no existió reducción del HOCH₂CH₂OH, sino que, incrementaron sus concentraciones en un 5.51% para la prueba (7) y 89.34%, para la prueba (15). El HOCH₂CH₂OH es tóxico para especies acuáticas a concentraciones >100mg.L⁻¹, con base a la NOM-018-STPS-2000.



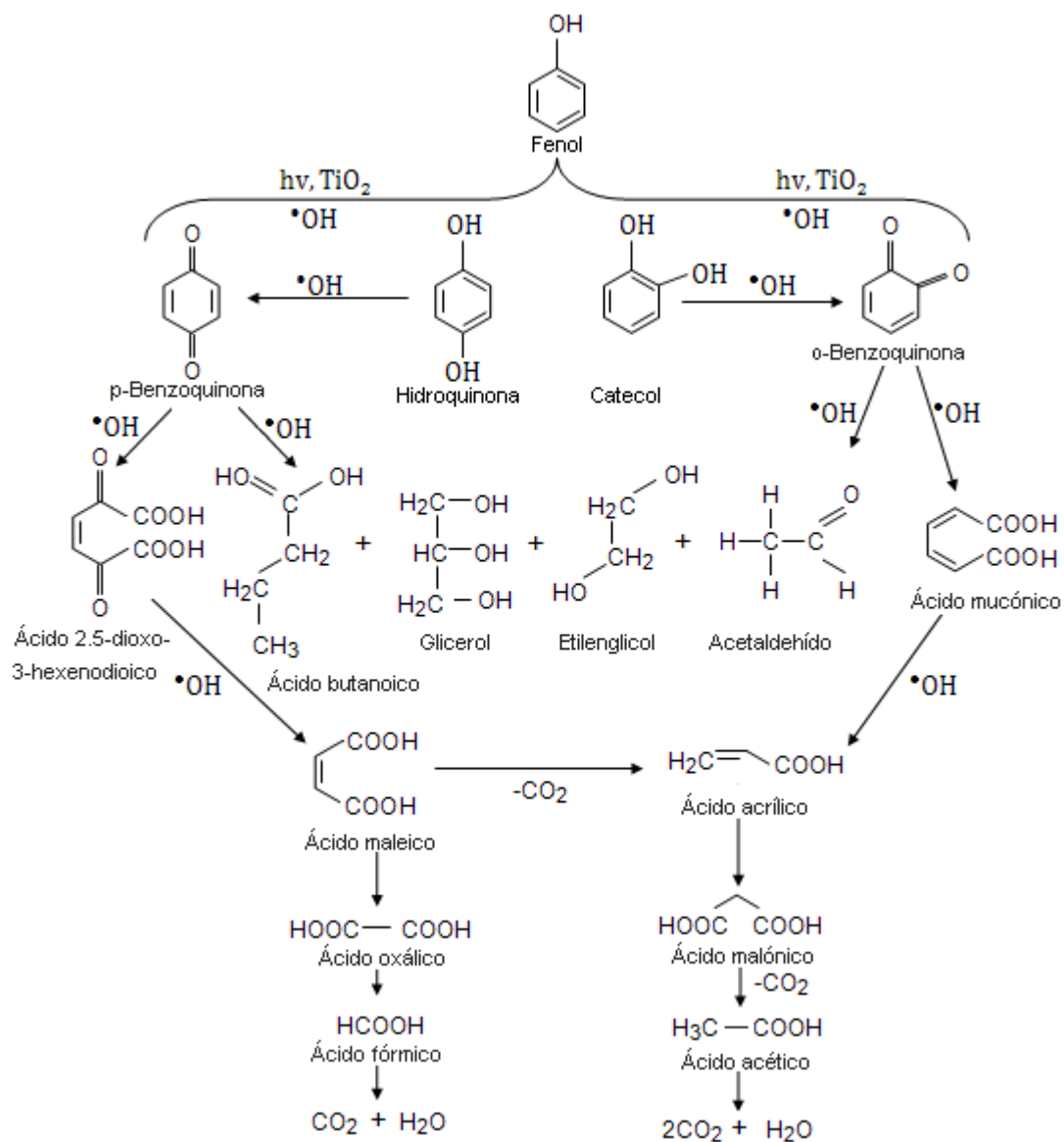


Figura 4.20. Mecanismo de oxidación del fenol por F-H empleando NPs-TiO₂ [Sobczynski et al, 2004; Grabowska et al, 2012].

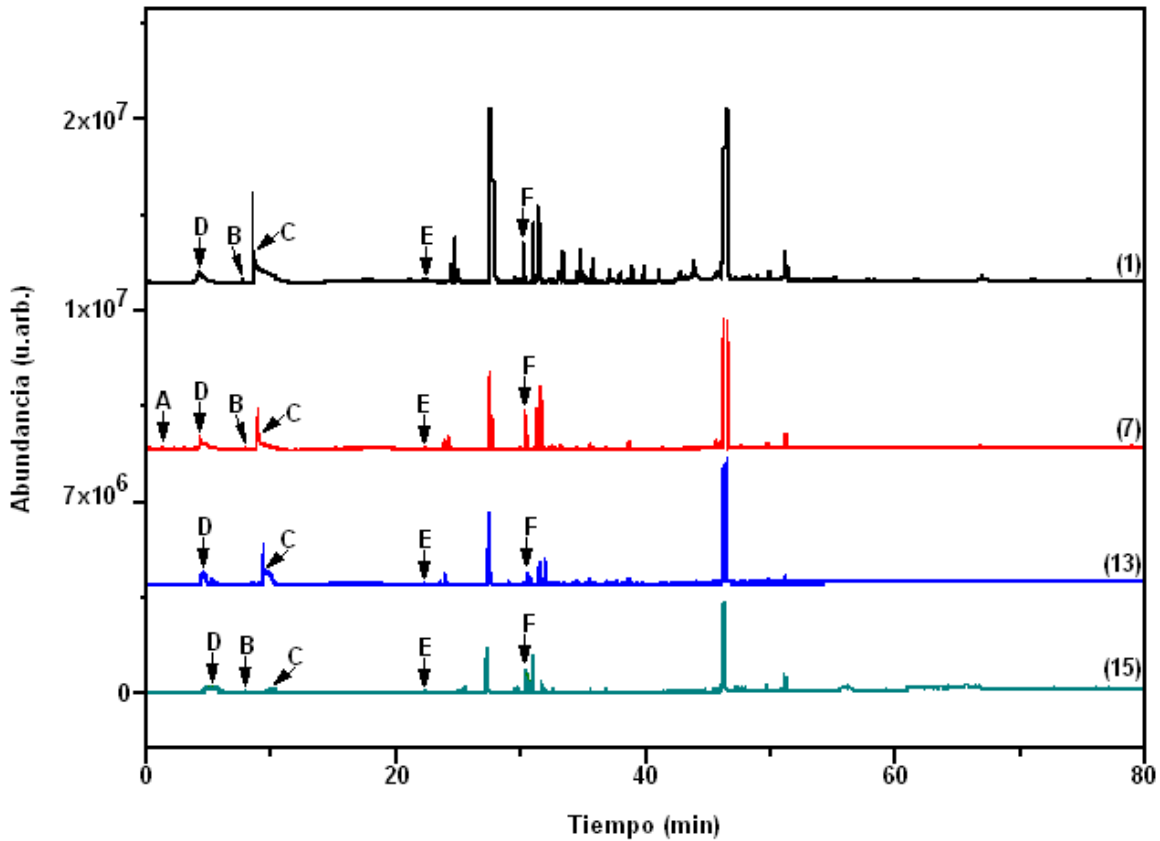


Figura 4.21. Análisis por cromatografía de gases de las muestras de vinaza de tequila sin tratamiento (prueba 1), con tratamiento por CF_i (prueba 7) y con los tratamientos por F-H usando S7 (prueba 13) y SA (prueba 15).

Tabla 4.11. Parámetros obtenidos del análisis de la vinaza de tequila por CG-EM (Ralph *et al.* 1991; Dowd *et al.* 1994; Fan *et al.* 2005; Gallego, 2007).

Pruebas		(1)	(7)	(13)	(15)
Componentes	Tiempo (min)	ppm	ppm	ppm	ppm
A) Acetaldehído	2.20	–	18.30 ± 0.92	–	–
B) Ácidobutanoico	8.54	4.94 ± 0.25	1.789 ± 0.09	–	1.07 ± 0.05
C) Etilenglicol	9.78	16.88 ± 0.84	17.81 ± 0.89	2.19 ± 0.11	31.96 ± 1.60
D) Ácidoacético	4.12	571.07 ± 28.55	446.69 ± 22.33	111.88 ± 5.60	202.62 ± 10.13
E) Fenol	22.33	2.72 ± 0.14	1.46 ± 0.07	0.28 ± 0.01	0.47 ± 0.02
F) Glicerol	30.44	668.33 ± 33.42	2738.86 ± 136.94	290.54 ± 14.53	1410.66 ± 70.53

- - Sin presencia
- ppm Partes por millón

Capítulo 5

5.1. Conclusiones

En esta tesis se ha reportado el tratamiento de vinaza de tequila con el fin de reducir su carga contaminante, usando una combinación de los procesos de coagulación-floculación con fotocátalisis heterogénea, usando nanopartículas de dióxido de titanio sintetizadas en nuestro laboratorio y nanopartículas de dióxido de titanio comerciales. Se demostró la factibilidad en tres temas: i) se demostró la posibilidad de elaborar nanopartículas de dióxido de titanio por la técnica de sol-gel con capacidad para el tratamiento de la vinaza de tequila; ii) se demostró la factibilidad de reducir la carga contaminante de la vinaza de tequila en porcentajes muy altos utilizando fotocátalisis heterogénea; iii) se demostró la factibilidad de reducir los compuestos contaminantes presentes en la vinaza, como por ejemplo el fenol, usando las nanopartículas elaboradas en nuestro laboratorio. Las nanopartículas de dióxido de titanio fueron caracterizadas por diferentes técnicas y se observó que se obtuvo un material con propiedades optoelectrónicas y estructurales óptimas para el proceso de fotocátalisis. La vinaza de tequila fue caracterizada por diferentes técnicas y se observó que tenía una carga contaminante muy alta, además en su composición contiene varios compuestos altamente dañinos como el fenol. Los principales parámetros que se monitorearon fueron: el color, los sólidos suspendidos totales, y la demanda química de oxígeno, y con el tratamiento descrito en esta tesis se alcanzaron porcentajes de reducción cercanos al 90% en algunos casos, específicamente utilizando las nanopartículas sintetizadas en nuestro laboratorio. En el caso particular de la degradación del fenol con las partículas sintetizadas, se obtuvo más del doble de degradación que con las nanopartículas comerciales. Por lo tanto, es posible concluir que el proceso descrito en este trabajo de coagulación/floculación/sedimentación en combinación con la fotocátalisis heterogénea puede utilizarse como una alternativa para resolver el grave problema ambiental que provoca la vinaza de tequila.

5.2. Trabajo a futuro

Basándonos en los resultados obtenidos en el presente trabajo, se establecen las siguientes propuestas para investigaciones a futuro, relacionadas con la continuidad de este tipo de investigaciones.

- Filtración al vacío de la vinaza después de ser tratada, con el fin de remover las nanopartículas, y de esta forma evitar que interfieran en los análisis físicoquímicos de la misma.
- Escalamiento a nivel piloto o semipiloto del proceso desarrollado en este trabajo con el fin de investigar su viabilidad económica.
- Investigación del uso de nanopartículas dopadas con diferentes elementos químicos como las tierras raras.
- Analizar el efecto que pudiera tener la temperatura y tiempo de tratamiento térmico de las nanopartículas en el tratamiento de vinaza.

Listado de referencias

- Abarca, S. A. (2017). Tratamiento de aguas residuales de la producción de aguas de procesos de oxidación avanzada: fotólisis y fotocátalisis solar, (tesis de maestría), Instituto Politécnico Nacional (IPN), Victoria de Durango, Durango.
- Abe, N., & Ito, M. (1978). Effects of hydrogen bonding on the Raman intensities of methanol, ethanol and water. *Journal of Raman Spectroscopy*. 7, pp. 161-167.
- Adesina, A. A. (2004). Industrial exploitation of photocatalysis: progress, perspectives and prospects. *Catalysis Surveys from Asia*. 8(4), pp. 265-273.
- Agunsoye, J. O. & Aigbodion, V. S. (2013). Bagasse filled recycled polyethylene bio-composites: Morphological and mechanical properties study. *Results in physics*. 3, pp. 187-194.
- Agustina, T. E., Ang, H. M. & Pareek, V. K. (2008). Treatment of winery wastewater using a photocatalytic/photolytic reactor. *Chemical Engineering Journal*. 135, pp. 151-156.
- Ahmed, S., Rasul, M. G., Martens, W. N., Brown, R. & Hashib, M. A. (2010). Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. *Desalination*. 261, pp. 3-18.
- Ahmed, S., Rasul, M. G., Brown, R. & Hashib, M. A. (2011). Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *Journal of Environmental Management*. 92, pp. 311-330.
- Alatorre Mural A. (2009). Alerta contaminación de tequileras, *Revista Nuestro Tequila*. Publicado por Gilberto Pérez. www.nuestrotequila.com.mx
- Almeida, J.R. (1952). O Problema da vinhaça em Sao Paulo. *Boletim do Instituto Zimotecnico*. Piracicaba. 3, pp. 1-24.
- Almquist, C. B. & Biswas, P. (2002). Role of synthesis method and particle size of nanostructured TiO₂ on its photoactivity. *Journal of Catalysis*. 212, pp. 145-156.
- Alonso, V., Martín, A. & Borja, R. (1995). Anaerobic digestion of wastewater produced in the manufacture of cellulosic pulp from wheat straw in immobilized cell bioreactors. *Resour. Conserv. Recy.* 13, pp. 129-138.
- Alvillo, A. J. (2016). Tratamiento de vinazas de tequila con hongos basidiomicetos, (tesis de maestría), Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. de México, México.
- American Public Health Association, Young, J. C., Clesceri, L. S. & Kamhawy, S. M. (2005). Standard methods for the examination of water & wastewater. 21st ed. American Public Health Association: Washington, DC, USA, 77, pp. 404-410.
- Anandan, S., Ikuma, Y. & Niwa, K. (2010). An overview of semi-conductor photocatalysis: Modification of TiO₂ nanomaterials. *Solid State Phenomena*. 162, pp. 239-260.

Anatase. International Gem Society. <https://www.gemsociety.org/article/anatase-jewelry-gem-listings/>

Anaya, I. (2008). Evaluación cualitativa de la migración del agua durante el secado de alimentos con ciclos de atemperado mediante análisis térmico y de microestructura (tesis de grado de maestría). Instituto Politécnico Nacional, México, D.F.; Berón, G. (2005, diciembre). Usos alternativos de las vinazas de acuerdo con su composición química. *Tecnicaña*, 9, pp. 15-19.

Andía, Y. (2000). Tratamiento de agua: coagulación y floculación. Documento técnico. Planta de tratamiento de agua Sedapal, Lima.

Arem, J. E., PhD. (2019). Anatase. FGA. International Gem Society.

Armengol, J. E., Lorenzo, R. & Fernández, N. (2003). Utilización de la vinaza como enmienda orgánica y su influencia en las propiedades químicas de vertisoles y en los rendimientos de la caña de azúcar. *Cultivos Tropicales*. 24(3), pp. 67-71.

Azevedo, E. B., Torres, A. R., Aquino, F. R. & Dezotti, M. (2009). TiO₂-Photocatalyzed degradation of phenol in saline media in an annular reactor: hydrodynamics, lumped kinetics, intermediates, and acute toxicity. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 26(1), pp. 75-87.

Bacsa, R. R. & Kiwi, J. (1998). Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of p-coumaric acid. *Appl. Catal. B- Environ.* 16, pp. 19-29.

Badot, P. M. (2008). Application of Chitosan, a Natural Aminopolysaccharide, for Dye Removal from Aqueous Solutions by Adsorption Processes Using Batch Studies: A Review of Recent Literature. *Progress in Polymer Science*, 33, pp. 399-447.

Bautista, M., García, L., Barboza, J.E. & Parra, L.A. (2001). El agave tequilana Weber y la producción de tequila. *Acta Universitaria*. 11(2), pp. 26-34.

Baxendale, J. H. & Wilson, J. A. (1956). The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. <http://pubs.rsc.org>. pp. 344-356.

Becerra, N. L. (2014). Clarificación de vinazas de caña de azúcar por tratamiento físicoquímico y filtración con membranas. (Tesis de maestría). Universidad Nacional de Colombia. Bogotá D.C., Colombia.

Bedinghaus, A. J. & Ockerman, H. W. (1995). Antioxidative Maillard reaction products from reducing sugars and free amino acids in cooked ground pork patties. *Journal of food science*. 60(5), pp. 992-995.

Berman, J. (2011). Desarrollo de alimento animal melazado, y enriquecido a partir de insumos no convencionales y subproductos de la caña de azúcar, para engorda de ganado bovino en etapa de finalización. (Tesis de maestría). Instituto Politécnico Nacional. Altamira, Tamaulipas.

Berón, G. (2005). Usos alternativos de las vinazas de acuerdo con su composición química. *Tecnicaña*, 9, pp. 15-19

Bhatkhande, D. S., Pangarkar, V. G. & Beenackers, A. A.C. M. (2001). Photocatalytic degradation for environmental applications-a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, pp. 102-116.

Bizarro, M. & Tapia, M. A. & Ojeda, M.L. (2009). Photocatalytic activity enhancement of TiO₂ films by micro and nano-structured surface modification. *Appl. Surf. Sci.* 255, pp. 6274-6278.

Brinker, C. J. & Scherer, G. W. (1990). *Sol-Gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing*. San Diego, CA, United States of America, Academic Press, Inc., An imprint of Elsevier.

Callister, W. D. (1996). *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales 2*. Reverté, España.

Camacho, O. A., Cerda, J. M., Sancho, S., Hernández, R. (2014). Aumento del potencial productivo en caña de azúcar por aplicación de Armurox® como fuente de silicio biodisponible. Recuperado de <https://www.researchgate.net/publication/259823079>.

Campos, K. E., Álvarez, J. L., Lira, M. L. & Bandala, E. R. (2017). Coupled inverse fluidized bed bioreactor with advanced oxidation processes for treatment of vinasse. *AIMS Geosciences*. 3(4), pp. 538-551.

Capula, S. I. (2007). Síntesis, caracterización y evaluación de la actividad catalítica de nanopartículas Pt-Ir sobre nanotubos de titania. Tesis de grado. pp. 1-78.

Carp O., Huisman C. L., Reller A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32, pp. 33-177.

Carvajal, O., Nolasco, C., Barradas, D. M., Hayward, P. M., Aguilar, M. G. & Bujang, K. (2012). Treatment of vinasse from tequila production using polyglutamic acid. *Journal of Environmental Management*. 95, pp. 566-570.

Casierra, H., Casalins, J., Vargas, X. & Caselles, A. (2016). Desinfección de agua residual doméstica mediante un sistema de tratamiento acoplado con fines de reuso. *Tecnol. Cienc. Agua*. 7(4), pp. 97-111.

Castro, G. A. (2009). Treatment of vinasses-Recirculation. *Revista Publicaciones e Investigación*. ISSN:1900-6608. 3(1), pp. 51-67.

Cedeño, M. (1995). Tequila production. *Crit. Rev. Biotechnol.* 15, pp. 1-11.

Chandra R., Bharagava R. N., Rai, V. (2008). Melanoidins as major colourant in sugarcane molasses based distillery effluent and its degradation. *Biores. Technol*, 99, pp. 4648-4660.

Chang, H. H., Cheng, T. J., Huang, C. P. & Wang, G. S. (2017). Characterization of titanium dioxide nanoparticle removal in simulated drinking water treatment processes. *Science of the Total Environment*, 601-602, pp. 886-894.

Chávez, L., Cantú, M. E., Garza, J. A., Ortiz, M., Elizondo, D. M., Salazar, O. & Caballero, D. (2015). Transformación termoquímica de biomasa residual y su actividad bactericida. *Ingenierías*. 18(67), pp. 12-18.

- Chen, Y., Sun, Z., Yang, Y. & Ke, Q. (2001). Heterogeneous photocatalytic oxidation of polyvinyl alcohol in water. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 142, pp. 85–91.
- Chen, X. & Mao, S. S. (2006). Synthesis of titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.* 6, pp. 906-925.
- Chen, X. & Mao, S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem. Rev.*, 107, pp. 2891-2959.
- Chen, L., Zhu, W., Lin, K., Hu, N., Yu, Y., Zhou, X., Yuan, L. F., Hu, S. M., & Luo, Y. (2015). Identification of alcohol conformers by Raman spectra in the C-H stretching region. *The Journal of Physical Chemistry.* 119, pp. 3209-3217.
- Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K. & Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research.* 44, pp. 2997-3027.
- Chopra, A., Sharma, A. K. & Kumar, V. (2011). Overview of electrolytic treatment: an alternative technology for purification of wastewater. *Applied Science Research.* 3, pp. 191-206.
- Coeuret, F. (1992). Reactores electroquímicos. Introducción a la ingeniería electroquímica. Editorial Reverté, S. A., España.
- Colin, V. L., Cortes, A. A., Aparicio, Amoroso, J., J. D., M. J. (2016). Potential application of a bioemulsifier-producing action bacterium for treatment of vinasse. *Chemosphere.* 144, pp. 842-847.
- Colón, G., Hidalgo, M. C. & Navío, J. A. (2002). A novel preparation of high surface area TiO₂ nanoparticles from alkoxide precursor and using active carbon as additive. *Catalysis Today.* 76, pp. 91-101.
- Contreras, U., Barbosa, O., Ramos, G., Pichardo, J. L., Meneses, M. A. & Maldonado J. L. (2009). Identificación y discriminación de tequilas reposados in situ para la protección de marca. *Revista Electrónica Nova Scientia.* 2(1), pp. 22-32.
- Consejo Regulador del Tequila. Producción total: Tequila y tequila 100%. (2018). *Consejo Regulador del Tequila (CRT)*. <https://www.crt.org.mx/EstadisticasCRTweb/>
- Crini, G. & Badot, P. M. (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Prog. Polym. Sci.* 33, pp. 399-447.
- De Ercilla, S. B., García, E. B. & Muñoz, C. G. (2003). Física general. Tébar. 32ª edición, Madrid.
- Díaz de los Ríos, M. (2014). Asistencia técnica a la compañía Irani Razi Yeast and Alcohol Co. para el manejo de vinazas. *Research Gate.* pp.1-51. <https://www.researchgate.net/publication/311734422>
- Diebold U. (2003). The surface science of titanium dioxide. *SurfaceScienceReports,* 48, pp. 53-229.

Dioxinas y furanos. s.f. Recuperado de: <http://www.uah.es>

Domínguez J. R., González T., García H. M., Sánchez-Lavado F. & De Heredia J. B. (2007). Aluminum sulfate as coagulant for highly polluted cork processing wastewaters: removal of organic matter. *Journal of Hazardous Materials*, 148, pp. 15-21.

Dowd, M. K., Johansen, S. L. & Cantarella, L. (1994). Low molecular weight organic composition of ethanol stillage from sugarcane molasses, citrus waste, and sweet whey. *J. Agric. Food Chem.* 42, pp. 283-288.

Eslava, L. C. (2008). Caracterización de tamaño de cristalita y micro deformación mediante difracción de rayos X de $ZnAl_2O_3$ sintetizado por sol-gel de citratos (tesis de grado). Instituto Politécnico Nacional, México, DF.

España, E., Mijangos, J., Barahona, L., Dominguez, J., Hernández, G. & Alzate, L. (2011). Vinasses: characterization and treatments. *Waste Management & Research*. 29(12), pp. 1235-1250.

Espinoza, F. M., Pelayo, C., Navarro, J., González, Y., Bories, A. & Gutiérrez, H. (2009). Anaerobic digestion of the vinasses from the fermentation of Agave tequilana Weber to tequila: The effect of pH, temperature and hydraulic retention time on the production of hydrogen and methane. *Biomass and Bioenergy*. 33, pp. 14-20.

Fainstein, A. & Hallberg, K. (2001). Confinamiento cuántico en sistemas nanoscópicos. *Scientific American*.

Fan, W. & Qian, M. C. (2005). Headspace solid phase microextraction and gas chromatography olfactometry dilution analysis of Young and aged chinese “Yanghe Daqu” liquors. *J. Agric. Food Chem.* 53, pp. 7931-7938.

FAO. Gestión de la Calidad del Agua. FAO: Control de la contaminación en América Latina y el Caribe. Tema 21, Arica, Chile y Tacne, Perú. (1998). pp. 100-113. URL: www.fao.org

Ferreira L. F. R. Fungi biodegradation of vinasse from industrial sugarcane processing. Thesis. Brazil: University of Sao Paulo-ESALQ.

Fernández L. (2012). Fotodegradación oxidativa de fenol con catalizadores TiO_2 -C. Análisis de la respuesta fotoquímica de la fase carbonosa (tesis doctoral). Universidad de Oviedo, Oviedo, España.

Ferral, H., Torres, L. G., Méndez, H., Rodríguez, J. L. & Chairez, I. (2016). Sequential treatment of tequila industry vinasses by biopolymer-based coagulation/flocculation and catalytic ozonation. *Ozone: Science & Engineering*. pp. 1-12.

Fitzgibbon, F. J., Nigam, P., Singh, D. & Marchant, R. (1995). Biological treatment of distillery waste for pollution-remediation. *J. Basic. Microbiol.* 35(5), pp. 293-301.

Food and Drug Administration (FDA)/National Center for Toxicological Research. (FDA/NCTR) and Center for Drug Evaluation and Research (FDA/CDER.) and the

National Cancer Institute's Nanotechnology Characterization Laboratory/USA. (2010). (<https://www.fda.gov>)

Fotou, G. P. & Pratsinis, S. E. (1996). Photocatalytic destruction of phenol and salicylic acid with aerosol made and commercial titania powders. *Chem. Eng. Comm.* 151, pp. 251-269.

Frausto, C., Medina, C., Sato, R., & Sahagún, L. R. (2005). Qualitative study of ethanol content in tequilas by Raman spectroscopy and principal component analysis. *SpectrochimicaActa Part A.* 61, pp. 2657-2662.

Furfuryl alcohol. (2014). Immediately Dangerous to Life and Health. *National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH)*.

Gallardo, J. (2014). Industria del tequila y generación de residuos. *Ciencia y desarrollo. CONACYT.* www.cienciaydesarrollo.mx/?p=articulo&id=287

Gallego, C. M. (2007). Influencia de la acidez volátil en el proceso de fermentación de la planta de alcohol del ingenio Risaralda, S.A. (tesis de grado), Universidad Tecnológica de Pereira, Colombia.

Gallo B., Ospina P. & Santos, V. (1986). Evaluación preliminar de la vinaza, un desecho de destilería, como posible fuente de nutrientes en la alimentación de aves. *Acta agronómica*, 36, pp. 207-220.

García, A., & Rojas, C. (2005). Posibilidades de uso de la vinaza en la agricultura de acuerdo con su modo de acción en los suelos. *Técnicaña*. 9, pp. 3-40.

Gaya, U. (2014). Principles of heterogeneous photocatalysis. In: Heterogeneous photocatalysis using inorganic semiconductor solids. *Springer, Dordrecht*. pp. 1-41.

Geissman, T. A. (1974). Principios de química orgánica. Segunda edición. Reverté, S.A.. España.

Georgiev, I., Illiev I., Asenova, M. & Fartsov, K. (2000). Treatment of Waste Water from Distilleries with Chitosan. *Water Research*, 34, pp. 1503-1506.

Gerischer, H. & Heller, A. (1991). The role in photooxidation of organic molecules on semiconductor particles. *The Journal of Physical Chemistry*. 95(13), pp. 5261-5267.

Ghafari, S., Abdul, H., Hasnain, M. & Akbar, A. (2008). Application of response surface methodology (RSM) to optimize coagulation-flocculation treatment of leachate using poly-aluminum chloride (PAC) and alum. *Journal of Hazardous Materials*. 163, pp. 650-656.

Giammar, D. E., Maus, C. J. & Xie, L. (2007). Effects of particle size and crystalline phase on lead adsorption to titanium dioxide nanoparticles. *Environmental Engineering Science*. 24(1), pp. 85-95.

Girató, L. M., Guevara, J. E. & Machuca, F. (2011). Exploring Study on the Vinasse Treatment by solar photocatalysis with titanium dioxide in a falling film reactor. *Revista ION*, 24, pp. 35-41.

- Giulianta, A., Marrero, S. & Carrillo, V. (2011). Physico-chemical properties of La/TiO₂ systems employed for 2-nitrophenol photodegradation using visible light from a solar simulator. *Rev. Fac. Ing. UCV*. 26, pp. 147-154.
- Glaze, W. H., Wun, J. & Chapin, D. H. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone: Science and Engineering: The Journal of the International Ozone Association*. 9(4), pp. 335-352.
- Gloria, N. A. & Santa Ana, A. G. & Biagi, E. (1973). Composição dos resíduos de usinas de açúcar e destilerías. Brasil. *Açucareiro*. 81(6), pp. 78-87.
- Gloria, N. A. & Orlando, J. (1983). Aplicação da vinhaça como fertilizante. *Boletim Técnico Planalsucar*. Piracicaba. 5(1), pp. 5-38.
- Grabowska, E., Reszczynska, J., & Zaleska, A. (2012). Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO₂: A review. *Water Research*. 46, pp. 5453-5471.
- Grady, C. P., Daigger, G. T., Love, N. G. & Filipe, C. D. M. (2011). *Biological wastewater treatment*. IWA Publishing. Taylor & Francis Group. Third Edition. London, UK.
- Gregory, R. & Edzwald, J. (2010). Sedimentation and Flotation, Chapt.9 in *Water Quality and Treatment*, 6th. Edition, AWWA and Mc GrawHill.
- Gros, A. (1966). Abonos. Guía práctica de la fertilización. Tercera edición. Mundi-Prensa, Madrid.
- Gschaedler, A. C., Rodríguez, B., Prado, R. & Flores, J. L. (2015). Ciencia y tecnología del tequila: Avances y perspectivas. 2^a edición. Grupo Promueve Compañías SCA
- Guerrero, J. (2015). Síntesis de óxido de grafeno como plataforma nanoscópica para materiales funcionales, (tesis de doctorado), Instituto Politécnico Nacional, Altamira, Tamaulipas.
- Guerrero, R. (2011). Manual de tratamiento de aguas. CANIEM Núm. 121. LIMUSA, S.A DE C.V., Grupo Noriega Editores, México.
- Gupta, V. K., Ali, I., Saleh, T. A., Nayak, A. & Agarwal, S. (2012). Chemical treatment technologies for wastewater recycling an overview. *RSC: Advances*. 2, pp. 6380-6388.
- Guzmán, J. A. (2013). Efecto de las condiciones de sinterizado en compactos de polvo de Ti c.p. (tesis de grado), Universidad de Sevilla, Sevilla, España.
- Hanania, J., Stenhouse, K. & Donev, J. (2015). Band gap. *Energy Education*. [Online]. Available: https://energyeducation.ca/encyclopedia/Band_gap.
- Hanif, M. A., Touqeer, M., Usman, M. & Zahid, M. (2017). Wastewater treatment by biological processes. *IJCBS*. 11, pp. 5-19.
- Harada, H., Uemera, S. & Cheng, A. (1996). Anaerobic Treatment of a recalcitrant distillery wastewater by a thermophilic UASB reactor. *Bioresource Technol*. 55, pp. 215-221.

- Harris, D. C. (2001). Análisis químico cuantitativo. Editorial Reverté, S.A., Barcelona.
- He, X., Pelaez, M., Westrick, J. A., O'shea, K. E., Hiskia, A., Triantis, T., Kaloudis, T., Stefan, M. I., de la Cruz, A. A. & Dionysiou, D.D. (2012). Efficient removal of microcystin-LR by UV-C/H₂O₂ in synthetic and natural water samples. *Water Res.* 46(5), pp. 1501-1510.
- Henderson, M. A. (2011). A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surface Science Reports*, 66, pp. 185-297.
- Hernández, J. M., García, L. A. & Zeifert, B. H. (2008). Síntesis y caracterización de nanopartículas de N-TiO₂-Anatasa. *Superficies y Vacío*. 21, pp. 1-5.
- Herrmann, J. M., Guillard, C. & Pichat, P. (1993). Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment. *Catal. Today*. 17, pp. 7-20.
- Herrmann, J. M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis today*. 53, pp. 115-129.C
- Hou, H., Shang, M. & Wang, L. (2005). Efficient photocatalytic activities of TiO₂ hollow fibers with mixed phases and mesoporous walls. *Scientific Reports*. pp. 1-9.
- Hodge, J. E. (1953). Chemistry of browning reactions in model systems. *Agricultural and Food Chemistry*. 1(15), pp. 928-943.
- Hsiang, C. & Gurol, M. D. (1995). Chemical oxidation by photolytic decomposition of hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.* 29. pp. 3007-3014.
- <http://aguasindustriales.es/tratamientos-aguas-industriales-ultimas-tecnologias-en-depuracion-biologica-de-aguas-residuales-en-la-industria-agroalimentaria/>
- <https://www.hach.com/dr900-multiparameter-portable-colorimeter/product/downloads?id=15684103251>
- <http://www.informador.com.mx/jalisco/2012/361064/6/senalan-a-tequileras-y-a-conagua-por-contaminacion-con-vinazas.htm>
- <https://www.lagaceta.com.ar/nota/773368/actualidad/miden-impacto-regar-campos-vinaza.html>
- <https://www.mateossl.es/jabon-calcico/>
- Hu Y., Tsai H. L. & Huang C. L. (2003). Effect of brookite phase on the anatase-rutile transition in titania nanoparticles. *Journal of the European Ceramic Society*, 23, pp. 691-696.
- Hwei, Y. & Hua, T. (1998). Removal of dissolved organic carbon by coagulation and adsorption from polluted source water in southern Taiwan. *Environment International*. 24(4), pp. 497-503.
- Ibhadon, A. O. & Fitzpatrick, P. (2013). Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications. *Catalysts*. 3(1), pp. 189-218.

Ibrahim-Gaya U. & Halim-Abdullah A. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9, pp.1-12.

Iñiguez, G. & Peraza, F. (2007). Reduction of solids and organic load concentration in tequila vinasses using polyacrylamide (PAM) polymer flocculant. *Reviews International Contamination Ambient*. 23, pp. 17-24.

Iñiguez G. & Hernández R. (2010). Estudio para la rehabilitación de una planta de tratamiento de vinazas tequileras mediante un floculante polimérico de poliacrilamida (PAM). *Rev. Int. Contam. Ambient*. 26.

Irisarri, D. (2006). Usos industriales y agrícolas de la vinaza de caña de azúcar. *Tecnicaña*. Recuperado de: <http://www.tecnicana.org>

Isaza, L. V., Rodríguez, D. C. & Machuca, F. (2011). Estudio exploratorio en el tratamiento de vinazas mediante fotocátalisis solar homogénea en un reactor de película descendente. *Revista de la Facultad de Ciencias Básicas*. 9, pp. 48-54.

Jáuregui, D. & Moreno, A. (2004). La biomineralización del oxalato de calcio en plantas: retos y potencial. *REB*. 23(1), pp. 18-23.

Jáuregui, J. (2014). Biorremediación de vinazas de la industria tequilera y mezcalera mediante tratamiento físico-químico y biológico, (tesis de doctorado), Universidad Autónoma de Aguascalientes, Aguascalientes, Aguascalientes.

Jiménez, E., Prieto, F., Prieto, J., Acevedo, O. A. & Rodríguez, R. (2016). Physicochemical characterization of four species of agaves with potential in obtaining pulp for paper making. *DYNA*. 83(197), pp. 1-9.

Jiménez, F. J. (2015-2018). Plan municipal de desarrollo tequila. H. Ayuntamiento de Tequila, Jalisco. pp. 1-406.

Johar, M. A., Afzal, R. A., Alazba, A. A. & Manzoor, U. (2015). Photocatalysis and bandgap engineering using ZnO nanocomposites. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2015(6), pp. 1-22.

Juárez, V. H. (2012). Comportamiento y eficiencia de las membranas en reactores aerobios dentro de la industria tequilera, (tesis de grado), Instituto Politécnico Nacional.

Kim, T. Y, Park, K. H., Jeoung, T. G. & Kim, S. J. (2006). Sterilization of pathogenic bacteria using titanium dioxide photocatalyst. *AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings*.

Komaguchi, K., Maruoka, T., Nakano, H., Imae, I., Ooyama, Y. & Harima, Y. (2010). Electron-transfer reaction of oxygen species on TiO₂ nanoparticles induced by sub-band-gap illumination. *J. Phys. Chem. C*. 114, pp. 1240-1245.

Konstantinou, I. K. & Albanis, T. A. (2004). TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review. *Appl. Catal. B-Environ.* 49, pp. 1-14.

Kruithof, J. C., Kamp, P. C. & Martijn, B. J. (2007). UV/H₂O₂ treatment: A practical solution for organic contaminant control and primary disinfection. *Ozone: Science and Engineering.* 29, pp. 273-280.

Larrahondo, J. (2009). La vinaza: Caracterización de la vinaza, usos y aprovechamientos potenciales. Memorias Seminario Internacional de Fertilización y Nutrición de la Caña de Azúcar. *Tecnicaña. Cali.* Colombia, pp. 69 – 90.

Lee, W. & Westerhoff, P. (2006). Dissolved organic nitrogen removal during water treatment by aluminum sulfate and cationic polymer coagulation. *Water Research.* 40, pp. 3767-3774.

Li W. & Zeng T. (2011). Preparation of TiO₂ anatase nanocrystals by TiCl₄ hydrolysis with additive H₂SO₄. *PLoS ONE*, 6. Descargado de: www.plosone.org.

Limem, S., Maazaoui, R. & Mani, K. D. (2015). Preliminary identification of citrullus colocynthis from Togo by FT-IR and Raman spectroscopy. *International Journal of Advanced Research.* 3, pp. 354-360.

Liu, Z., Sun, D. D., Guo, P. & Leckie, J. O. (2007). One-step fabrication and high photocatalytic activity of porous TiO₂ hollow aggregates by using a low-temperature hydrothermal method without templates. *Chem. Eur. J.* 13, pp. 1851 – 1855.

Liu, Y., Li, Y. Wang, Y., Xie, L., Zheng, J. & Li, Xinggguo. (2008). Sonochemical synthesis and photocatalytic activity of meso- and macro-porous TiO₂ for oxidation of toluene. *Journal of Hazardous Materials.* 150, pp. 153-157.

López, A. & Contreras, S. M. (2015). Ciencia y tecnología. Segunda edición. Capítulo 8: Tratamiento de efluentes y aprovechamiento de residuos. pp. 343-378.

López, A., Davila, G., León, E. & Gallardo, J. (2010). Tequila vinasses: Generation and full scale treatment processes. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 9(2), pp. 109-116.

López, I. (2015). Producción de hidrógeno a partir de hidrolizados de bagazo de Agave tequilana Weber var. azul: Efecto del procesamiento de la piña y de la sacarificación del bagazo (tesis de maestría), Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C., San Luis Potosí, S.L.P.

López, M. E. (2013). Producción de biogás a partir de la biodegradación anaeróbica de la “vinaza” generada por las destilerías de alcohol y su aprovechamiento energético como combustible de calderas bajar los gases invernadero. Memorias del II Congreso Binacional de Investigación, Ciencia y Tecnología de las Universidades. pp. 730-745.

Lotero, M. L. (2012). Transformaciones del carbono orgánico presente en la vinaza aplicada a un suelo vertichaplustoll de Valle de Río Cauca (tesis doctoral). Universidad Nacional de Colombia, Palmira, Colombia.

- Madhusudan-Reddy K., Manorama S. V. & Ramachandra-Reddy A. (2002). Bandgap Studies on Anatase Titanium Dioxide Nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 78, pp. 239-245.
- Malato-Rodríguez S., Fernández-Ibañez P. & Blanco-Galvez J. (2007). Solar Photocatalytic Detoxification and Disinfection of Water: Recent Overview. *Journal of Solar Energy Engineering*, 129, pp. 1-12.
- Mancilla, N. A. & López, M. G. (2002). Generation of Maillard compounds from inulin during the thermal processing of agave tequilana Weber var. azul. *J. Agric. Food Chem.*, 50, pp. 806-812.
- Mansoori, G. A., Rohani-Bastami T., Ahmadpour A., Z. & Eshaghi. (2008). Environmental application of nanotechnology. *Annual Review of Nano Research*, 2.
- Marchi, M. C. (2001). Estudio de la transición sol-gel y de la estructura de geles de titania con sondas fotofísicas, (tesis doctorado), Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/download/tesis/tesis_n3311_Marchi.pdf.
- Marco, A., Esplugas, S. & Saum, G. (1997). How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. *Water Science & Technology*. 35(4), pp. 321-327.
- Marino, E. N., Corbalá, L., Cortez, R. C., Contreras, S. M., Bolaños, R. E. & Davila, G. (2015). Tequila vinasses acidogenesis in a UASB reactor with Clostridium predominance. *Springer Plus*. 4(419), pp. 1-8.
- Martín, M. A., Raposo, F., Borja, R. & Martín, A. (2002). Kinetic study of the anaerobic digestion of vinasse pretreated with ozone, ozone plus ultraviolet light, and ozone plus ultraviolet light in the presence of titanium dioxide. *Process Biochemistry*. 37, pp. 699-706.
- Martínez de la Cruz A., Obregón Alfaro S. A., López Cuéllar E. M., Lozano Rodríguez K. H. (2010). Fotocatálisis heterogénea como herramienta tecnológica para la purificación de aguas residuales. *Ciencia UANL*. 8, pp. 421-429.
- Matos, J., Miranda, C. & Poon, P. S. (2016). Nanostructured hybrid TiO₂-C for the photocatalytic conversion of phenol. *Sol. Energy*. 134, pp. 64-71.
- Maturana, A. O. (2012). Estudio preliminar de partículas nanoestructuradas de óxidos de manganeso para su utilización en catálisis, (tesis de grado), Universidad de Chile, Santiago de Chile.
- Méndez, H. O., Snell, R., Alcaraz, V., González, V. & Pelayo, C. (2010). Anaerobic treatment of tequila vinasses in a CSTR-type digester. *Biodegradation*. 21, pp. 357-363.
- Metz, D. H., Meyer, M., Vala, B., Beerendonk, E. F. & Dionysiou, D.D. (2012). Natural organic matter: effect on contaminant destruction by UV/H₂O₂. *Journal American Water Works Association*. pp. E622-E636.
- Meza, A., Briones, R. & Ilangovan, K. (1996). Floculación-coagulación como postratamiento del efluente de un reactor anaerobio que trata vinazas tequileras. Memorias del XXV Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. México, México.

- Migo, V. P., Matsumura, M., Del Rosario E. J., Kataoka H. (1993). Decolourization of molasses waste water using an inorganic flocculent. *J. Ferment. Bioeng.*, 75, pp. 438–442.
- Mohana, S., Acharya B. K. & Madamwar Y. D. (2009). Distillery spent wash: treatment technologies and potential applications. *J. Hazardous Mater*, 163(1), pp. 12-25.
- Mondragón, P. M., López, J., Guatemala, M. G. & Arriola, E. (2015). Application of Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in combination with attenuated total reflectance (ATR) for the determination of maturation indexes in tequilas. 5° Congreso Internacional de Biología, Química y Agronomía. Universidad Autónoma de Guadalajara. Memoria de congreso. <http://ciatej.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1023/138>
- Moran, R. G, Sanchez, A. L. & Rodriguez, J. (2016). Utilization of vinasses as soil amendment: consequences and perspectives. *Springer Plus*. 5, pp. 1-11.
- Munjal, G., Choudhary, A., Dwivedi, G. & Bhaskarwar, A. N. (2017). Heterogeneous photocatalysis in wastewater treatment-A review. *International Journal of Research*. 4(13), pp. 903-907.
- Muñoz, E. (2014). Fertiliser including calcium acetate used to increase the calcium content of plants. WO2015/190905A1. PCT/MX2014/000089.
- Navarro, P., Sarasa, J., Sierra, D., Esteban, S. & Ovelleiro, J. L. (2005). Degradation of winn industry wastewaters by photocatalytic advanced oxidation. *Water Science and Technology*. 77(6), pp. 113-120.
- NMX-AA-045-SCFI-2001. Análisis de agua. Determinación de color Platino Cobalto en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Método de prueba. <http://legismex.mty.itesm.mx/normas/aa/aa045-01.pdf>
- NOM-001-SEMARNAT-1996. (1996). Norma Oficial Mexicana. Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Diario Oficial de la Federación.
- NOM-002-SEMARNAT-1996. (1996). Norma Oficial Mexicana. Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en descargas de aguas residuales en alcantarillado urbano y municipal. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Diario Oficial de la Federación.
- NOM-018-STPS-2000. (2000). Norma Oficial Mexicana. Sistema para la identificación y comunicación de peligros y riesgos por sustancias químicas peligrosas en los centros de trabajos. Secretaría del Trabajo y Previsión Social. Diario Oficial de la Federación.
- Ohko, Y., Tryk, D. A., Hashimoto, K. & Fujishima, A. (1998). Autoxidation of acetaldehyde initiated by TiO₂ photocatalysis under weak UV illumination. *J. Phys. Chem. B*, 102, pp. 2699-2704.
- Oliveros, A. de J., Carrera, C. A. & Marín, D. (2009). UV-vis spectrophotometry study of the reaction between cyanide ions and picrate. A practical example of analytical applications and kinetic studies. *Rev. Colomb. Quím.* 38(1), pp. 61-82.

- Ollis, D. F., Pelizzetti, E. & Serpone, N. (1991). Destruction of water contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 25(9), pp. 1522-1529.
- Orlando, J., Zambello, Jr. E., Agujaro, R. & Rossetto, A. J. (1983). Efeito de aplicação prolongada da vinhaça nas propriedades químicas dos solos comcana-de-açúcar. Estudio exploratorio. Stab julio-agosto. pp. 28-33.
- Ortiz, F. L. R., Wert, E.C. & Snyder, S. A. (2010). Evaluation of UV/H₂O₂ treatment for the oxidation of pharmaceuticals in wastewater. *Water research.* 44, pp. 1440-1448.
- Ortiz, M., & Solis, E. (2012). Procedimiento, aditivos y formulación para el tratamiento de vinazas. *Search International and National Patent Collections.*
- Oskam, G., Nellore, A., Penn, R. L. & Searson P. C. (2003). The growth kinetics of TiO₂ nanoparticles from titanium (IV) alkoxide at high water/titanium ratio. *J. Phys. Chem. B.* 107, pp. 1734-1738.
- Ozin, G. A. & Arsenault, A. C. (2006). Nanochemistry. A chemical approach to nanomaterials. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8, pp. 3269-3270.
- Padilha de Souza, R., Franciélle, G., Sluzarski-Santana, V., Camargo-Fernandes-Machado, N. R. & Gimenes, M. L. (2013). Vinasse treatment using a vegetable-tannin coagulant and photocatalysis. *Acta Scientiarum. Technology*, 35, pp. 89-95.
- Padilha de Souza, R., Ferrari-Lima, A.M., Pezoti, O., Sluzarski, V., Camargo-Fernandes-Machado N. R., Gimenes M. L. (2016). Photo degradation of sugarcane vinasse: evaluation of the effect of vinasse pre-treatment and the crystalline phase of TiO₂. *Acta Scientiarum. Technology*, 38, pp. 217-226.
- Panades, P., Ibarz, A., & Esplugas, S. (2000). Photodecomposition of carbendazim in aqueous solutions. *Water Research.* 34, pp. 2951–2954
- Pant, D. & Adholeya, A. (2007). Biological approaches for treatment of distillery wastewater: A review. *Bioresource Technology*, 98, pp. 2321-2334.
- Pap, Z., Danciu, V., Cegléd, Z., Kukovecz, Á., Oszkó, A., Dombi, A. & Mogyorósi, K. (2011). The influence of rapid heat treatment in still air on the photocatalytic activity of titania photocatalysts for phenol and monuron degradation. *Applied Catalysis B: Environmental.* 101(3-4), pp. 461-470.
- Parsons, S. (2004). Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. IWA Publishing, First published, London, UK.
- Pelizzetti, E. & Minero, C. (1993). Photocatalytic activity and selectivity of titania colloids and particles prepared by the sol-gel technique: photooxidation of phenol and atrazine. *Langmuir.* 9(11), pp. 2995-3001.
- Pell, M. & Wörman. (2011). Biological wastewater treatment systems. *Biochemical Engineering Journal.* 49, pp. 376-441.

- Pellegrino, F., Pellutié, L., Sordello, F., Minero, C., Ortel, E., Hodoroaba, V. D. & Maurino, V. (2017). Influence of agglomeration and aggregation on the photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 216, pp. 80-87.
- Peña, M., Coca, M., González, G., Rioja, R. & García, M. T. (2003). Chemical oxidation of wastewater from molasses fermentation with ozone. *Chemosphere*. 51, pp. 893-900.
- Pérez S. R., Savón R. C., Diaz M. S., Kourouma A. (2006). Selección de cepas de *Pleurotusostreatus* para la decoloración de efluentes industriales. *Rev. Mex. Micol*, 23, pp. 9-15.
- Picard, D. I., Montagnac, G., & Oger, P. (2009). *In situ* monitoring by quantitative Raman spectroscopy of alcoholic fermentation by *Saccharomyces cerevisiae* under high pressure. *Extremophiles*. 11, pp. 445-452.
- Prabhat, S. (2010). Difference between cristal and grain.
- Priya, S. S., Premalatha, M. & Anantharaman, N. (2008). Solar photocatalytic treatment of phenolic wastewater potential, challenges and opportunities. *ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences*. 3(6), pp. 36-41.
- Proaño, F., Stuart, J. R., Chongo, B., Flores, L., Herrera, M., Medina, Y. & Sarduy, L. Evaluación de tres métodos de saponificación en dos tipos de grasas como protección ante la degradación ruminal bovina. *Revista Cubana de Ciencia Agrícola*. 49(1), pp. 35-39.
- Ramírez, M. T., Huirache, R., Espinosa, G. & Hernández, G. (2010). Estado del arte del proceso sol-gel en México. *CIENCIA ergo sum*. 17(2), pp. 183-188.
- Ralph, J. & Hatfield, R. D. (1991). Pyrolysis GC-MS characterization of forage materials. *J. Agric. Food Chem*. 39, pp. 1426-1437.
- Rapin, P. J. (2002). Prontuario del frío. Editores técnicos asociados. Tercera edición, España.
- Reddy K. M., Manorama S. V., Reddy A. R. (2002). Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 78, pp. 239-245.
- Reglamento (UE)2015/830 de la Comisión del 28 de mayo de 2015 que modifica el Reglamento (CE), número 1907/2006, del Parlamento Europeo y del Consejo relativo al registro, evaluación, autorización y restricción de sustancias y mezclas químicas (REACH). C/2015/3522. OJL 132, 29.5.2015, p. 8-31.
- Retes, J. L., Davila, G., Medina, I., Chavez, N. A., Lozano, J. A., Alatraste, F. & Jauregui, J. (2014). High removal of chemical and biochemical oxygen demand from tequila vinasses by using physicochemical and biological methods. *Environmental Technology*. 35(14), pp. 1773-1784.
- Reynolds, T. M. (1968). Chemistry of nonenzymicbrowning. I. The reaction between aldoses and amines. *Advanced Food Research*. 12, pp. 1-52.
- Ricci, P. C., Carbonaro, C. M., Stagi, L., Salis, M., Casu, A., Enzo, S. & Delogu, F. (2013). Anatase-to-rutile phase transition in TiO nanoparticles irradiated by visible light. *J. Phys. Chem. C*. pp. 1-34.

- Riga, A. C. K, Soutsasb, K. & Karayannisa, V. (2007). Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and degradation of Procion H-exl dyes. Comparison of H₂O₂/UV, Fenton, UV/Fenton, TiO₂/UV and TiO₂/UV/H₂O₂ proceses. *Desalination*. 211, pp. 72-86.
- Rincón, J. A. & Lozano, N. P. (2013-2014). Determinación del proceso de tratamiento de aguas residuales con métodos de electrocoagulación y degradación fotocatalítica con nanopartículas de dióxido de titanio (TiO₂), para ser implementados en los hogares de la zona de Cazucá. Retos en micro, nano y biotecnología. *Servicio Nacional de Aprendizaje (SENA)*. http://repositorio.sena.edu.co/bitstream/11404/3594/1/retos_micro_nano_biotecnologia.pdf
- Rizzo, L., Gennaro, A. D., Gallo, M. & Belgiorno, V. (2008). Coagulation/chlorination of surface water: A comparison between chitosan and metal salts. *Separation and Purification Technology*. 62, pp. 79-85.
- Robles, V., Galíndez, J., Rinderknecht, N. & Poggi, H. M. (2012). Treatment of mezcal vinasses: A review. *Journal of Biotechnology*. 157, pp. 524-546.
- Rodella, A. A. & Ferrari, S. E. (1977). A composição da vinhaça e efeito de sua aplicação como fertilizante na cana-açucar. *Brasil Açucareiro*, Rio de Janeiro. 90(1), pp. 380-387.
- Román, A. (2001). Estudios de fotocatalisis en los compuestos orgánicos tóxicos DBSNA y carbarilo en solución acuosa (tesis de grado), DEPMI-Universidad Nacional Autónoma de México, Morelos.
- Romero, J. D. (2014). Study of structural, thermic, micro-Raman and optic transformation of composites PVA/TiO₂-membranes (tesis de maestría). Universidad Nacional de Colombia, Manizales, Colombia.
- Rufián, J. A. & Morales, F. J. (2007). Functional properties of melanoidins: In vitro antioxidant, antimicrobial and antihypertensive activities. *Food Research International*. 40, pp. 995-1002.
- Ruu, W., Lintang, H. O. & Shamsuddin, M. (2016). High photocatalytic activity of mixed anatase-rutile phases on commercial TiO₂ nanoparticles. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 107, pp. 1-8.
- Saien, J. & Khezrianjoo, S. (2008). Degradation of the fungicide carbendazim in aqueous solutions with UV/TiO₂ process: Optimization, kinetics and toxicity studies. *Journal of Hazardous Materials*. 157, pp. 269-276.
- Salah, N. H., Bouhelassa, M., Bekkouche, S. & Boultif, A. (2004). Study of photocatalytic degradation of phenol. *Desalination*. 166, pp. 347-354.
- Sánchez-Tizapa M. (2006). Desarrollo y caracterización de un compuesto basado en dióxido de titanio y nanotubos de carbono para su aplicación como sensor de gases tóxicos (tesis de maestría). Centro de Investigación en Energía de la Universidad Autónoma de México, Temixco, Morelos.

Sanchez, M., Guirado, R., & Rincón, M. E. (2007). Multi walled carbon nanotubes embedded in sol-gel derived TiO₂ matrices and their use as room temperature gas sensors. *J. Mater Sci: Mater Electron*. 18, pp. 1131-1136.

Santana, V. S. & Fernandes, N. R. C. (2008). Photocatalytic degradation of the vinasse under solar radiation. *Catalysis Today*. 133-135, pp. 606-610.

Satyawali, Y. & Balakrishnan, M. (2008). Wastewater treatment in molasses-based alcohol distilleries for COD and color removal: A review. *Journal of Environmental Management*. 86, pp. 481-497.

Saucedo, E. (2007). Crecimiento y caracterización de monocristales en volumen de CdTe dopados con Bi (tesis de grado), Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España.

Schiavello, M., & North Atlantic Treaty Organization. (1988). Advanced Study Institute on New Trends and Applications of Photoelectrochemistry and photocatalysis for environment problems. *Photocatalysis and environment: Trends and applications*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.

Schulz, H. & Baransa, M. (2007). Identification and quantification of valuable plant substances by IR and Raman spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*. 43, pp. 13-25.

Segovia L. P., Manfredi A. P., Araujo P. & Perotti N. I. (2003). Estudio de degradación de vinaza de caña de azúcar por fotocatalisis heterogénea. Facultad de Ciencia Exactas y Tecnología. Universidad Nacional de Tucumán. PROIMI-Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

Semmens, M. J. & Field, T. K. (1980). Coagulation: Experiences in organics removal. *American Water Works Association*. 72(8), pp. 476-483.

Sennitt, T. (2005). Emissions and economics of biogas and power. In: 68th Annual Water Industry Engineers and Operators Conference, Schweppes Centre, Bendigo, 7 and 8 September 2005.

Serrano, M., Hernández, A., Haefner, J., Reyes, C., Buscio, V., Solé, A. & Martínez, E. N. (2010). Planta producción de acetaldehído. Volumen 1. Universidad Autónoma de Barcelona. Barcelona, España.

Sette, R. R., (1990), *Tratamiento de aguas residuales*, Faculty of Science and Engineering Laval, University, Quebec, Canada, Editorial Reverté.

Shen E. T., Yu N. & Park K. T. (2009). Low-energy electron diffraction and ultraviolet photoemission spectroscopy study of (1x1) TiO₂ (110). Work sponsored by the National Science Foundation and Baylor University.

Sigma-Aldrich. (2017). *Ammonium chloride*. www.sigmaaldrich.com

Silva, A. M. T., Nouli, E., Xekoukoulotakis, N. P. & Mantzavinos, D. (2007). Effect of key operating parameters on phenols degradation during H₂O₂-assisted TiO₂ photocatalytic treatment of simulated and actual olive mill wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental*. 73, pp. 11-22.

Smith, M. B. (2013). Addition to conjugated systems. En March's advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure (869). Hoboken. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.

Sobczyński, A., Duczmal, L., & Zmudzinski, W. (2004). Phenol destruction by photocatalysis on TiO₂: an attempt to solve the reaction mechanism. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 213, pp. 225-230.

Socrates, G. (2001). Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts. John Wiley & Sons, LTD, England.

Stefan, M. I. (2017). UV/Hydrogen peroxide process. Chapter 2. Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. *Fundamentals and Applications*. IWA Publishing. pp. 1-681.

Strong, P. J. & Burgess, J. E. (2008). Treatment methods for wine-related and distillery wastewaters: A review. *Bioremediation Journal*. 12, pp. 70-87.

Subirós, J. F. & Molina, E. (1992). Efecto de la aplicación de vinazas en la producción de caña de azúcar y en las características químicas de un inceptisol de Guanacaste, Costa Rica. *Agronomía Costarricense*. 16(1), pp. 55-60.

Taherzadeh, M. & Karimi, K. (2007). Acid-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: a review. *Bioresources*. 2, pp. 472-499.

Tamanna, N. & Mahmood, N. (2015). Food processing and Maillard reaction products: Effect on human health and nutrition. *International Journal of Food Science*. 1-6.

Taniguchi, M., Kato, K., Shimauchi, A., Ping, X., Nakayama, H., Ichi, K., Tanaka, T., Tarui, Y. & Hirasawa, E. (2005). Proposals for wastewater treatment by applying flocculating activity of cross-linked poly- γ -glutamic acid. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 99(3), pp. 245-251.

Tayade, R. J., Surolia, P. K. & Kulkarni, R.G. (2007). Photocatalytic degradation of dyes and organic contaminants in water using nanocrystalline anatase and rutile TiO₂. *Sci. Technol. Adv. Materials*. 8, pp. 455-462.

Teoh, W. Y., Scott, J. A. & Amal, R. (2012). Progress in heterogeneous photocatalysis: From classical radical chemistry to engineering nanomaterials and solar reactors. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 3, pp. 629-639.

The Editors of Encyclopaedia Britannica. (2018). Sedimentation tank. Water treatment. *Enciclopedia Britannica*.

Tian, B., Chen, F., Zhang, J. & Anpo, M. (2006). Influence of acids and salts on the crystalline phase and morphology of TiO₂ prepared under ultrasound irradiation. *Journal of Colloid and Interface Science*. 303, pp. 142-148.

Tipler, A. & Mosca, G. (2005). Física para la ciencia y la tecnología. Volumen 2. Reverté. 5^a Edición, España.

Travizano, M., Romano, S. & Kamienskowski, J. (2002). Determinación de la banda prohibida (band gap) en Si. UBA. pp. 1-5.

Trejo, R. A. (2012). Determinación de la combinación y dosis óptimas de policloruro de aluminio y polímero floculante para el tratamiento del influente de la planta potabilizadora Los Berros (tesis de grado). Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F.

Trillas, M., Pujol, M. & Domènech, X. (1992). Phenol photodegradation over titanium dioxide. *J. Chem. Tech. Biltechnol.* 55, pp. 85-90.

Tyrode, E., Magnus, C., Baldelli, S., Leygraf, C., & Rutland, M. W. (2005). A vibrational sum frequency spectroscopy study of the liquid- gas interface of acetic acid-water mixtures: 2. Orientation analysis. *J. Phys. Chem. B.* 109, pp. 329-341.

Uhlmann, D. R., Teowee, G. & Boulton, J. (1997). The future of sol-gel science technology. *Journal of Sol-Gel Science and Technology.* 8.

USEPA. (2004). Guidelines for water Reuse. EPA/625/R-04/108. United States.

Vicéns, J., Herrarte, A., & Medina, E. (2005). Análisis de la varianza (ANOVA). Recuperado de: <https://www.uam.es>

Vineetha, M. N., Matheswaran, M., Sheeba, K. N. (2013). Photocatalytic colour and COD removal in the distillery effluent by solar radiation. *Solar Energy*, 9, pp. 368-373, www.vaxasoftware.com; Cosmos.net; Ecosur.net; www.izasascientific.com

Vione, D., Minero, C., Maurino, V., Carlotti, M. E., Picatonotto, T. & Pelizzetti, E. (2005). Degradation of phenol and benzoic acid in the presence of a TiO₂-based heterogeneous photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 58, pp. 79-88.

Voutchkov, N. (2005). Settling tanks. *Asian Water.* pp. 20-22.

Wedzicha, B. L & Kaputo, M. T. (1992). Melanoidins from glucose and glycine: composition, characteristics and reactivity towards sulphite ion. *Food chemistry.* 43, pp. 359-367.

Wei, Y., Van, R. T., Borger, A. R., Eikelboom, D. H. & Fan, Y. (2003). Minimization of excess sludge production for biological wastewater treatment. *Water Research.* 37(18), pp. 4453-4467.

Yang, R., Li, H., Yang, H. & Li, A.. (2016). A Review on Chitosan-Based Flocculants and Their Applications in Water Treatment. *Water Research*, 95, pp. 59-89.

Yu, Y., Lin, K., Zhou, X., Wang, H., Liu, S., & Ma, X. (2007). New C-H stretching vibrational spectral features in the Raman spectra of gaseous and liquid ethanol. *J. Phys. Chem. C.* 111, pp. 8971-8978.

Zane, P. E. (2005). Jar testing. *Tech Brief. The National Environmental Services Center.* 5(1), pp. 1-4.

Zayas, T., Romero, V., Salgado, L. Meraz, M. & Morales, U. (2007). Applicability of coagulation/flocculation and electrochemical processes to the purification of biologically treated vinasse effluent. *Separation and Purification Technology*. 57(2), pp. 270-276.

Zhang, H. & Banfield, J. F. (2000). Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: Insights from TiO₂. *Journal of physical chemistry B*. 104, pp. 3481-3487.

Zhang, Y. X, Li, G. H & Jin, Y. X. (2002). Hydrothermal synthesis and photoluminescence of TiO₂ nanowires. *Chem. Phys. Lett.* 365, pp. 300-304.

Zhang, H., Liu, G. & Shi, L. (2016). Engineering coordination polymers for photocatalysis. *Nano Energy*. 22, pp. 149-168.

Zhou, Y., Liang, Z. & Wang, Y. (2008). Decolorization and COD removal of secondary yeast waste water effluents by Al₂(SO₄)₃. 225, pp. 301-311.