

Cinética de la fotodegradación del colorante azo azul reactivo 69

Isidro Hernández Karina, Gerardo Morales Erick E., Rodríguez Flores Tatiana, González Reyes Leonardo,
Hernández Pérez Isaías

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas, Área de Química de Materiales, Av. San Pablo 180, Col.
Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México.

*Autor para correspondencia: ihp@azc.uam.mx

Recibido:

20/julio/2021

Aceptado:

23/agosto/2021

Palabras clave:

Cinética,
fotodegradación,
colorantes azo

Keywords:

Kinetic,
photodegradation,
azo dye

RESUMEN

Se estudió la fotodegradación del colorante azo azul reactivo 69 (azul lanasol), mediante el empleo de semiconductores a base de Fe_2O_3 , empleando como fuente de irradiación la luz solar y peróxido de hidrógeno como agente oxidante. Resultados de caracterización estructural textural muestran la formación de tres fases cristalinas, así como formas y tamaños de agregados y de poros irregulares, mientras que las propiedades ópticas muestran un ancho de banda y una energía de Urbach en la región visible. Los resultados de fotoactividad muestran una clara dependencia del pH, temperatura de calcinación, tipo de precursor y Eg. Los resultados experimentales pueden ser descritos mediante una ecuación diferencial ordinaria de orden dos, en donde se incluyen factores cinéticos, adsorción-desorción, transferencia de masa e intensidad de la luz, con un error de 6% aproximado.




ABSTRACT

The photodegradation of the reactive blue azo dye 69 (lanasol blue) was studied through the use of Fe_2O_3 -based semiconductors, using sunlight as irradiation source and hydrogen peroxide as an oxidizing agent. Structural and textural characterization results show the formation of three crystalline phases, as well as it was found that all samples show irregular shapes, pores and sizes of aggregates, while the optical properties show a band gap energy the visible region and width Urbach energy. The photoactivity results show a clear dependence on pH, calcination temperature, type of precursor and band gap energy. Experimental results can be described by means of a second order ordinary differential equation, which includes kinetic, adsorption-desorption, mass transfer and light intensity factors, with an error of 6% approximately.

Introducción

La contaminación de los recursos hídricos por parte de las industrias es una problemática ambiental a nivel mundial, entre las industrias que más agua fresca consumen se encuentran la industria papelera y la textil generando grandes volúmenes de aguas residuales (Gómez García, 2016). Según datos de la ONU (ONU, 2019) se estima que la industria textil es responsable de al menos el 20% de las aguas residuales globales, estos efluentes son de color intenso, con elevada concentración de sustancias orgánicas e inorgánicas, algunas de carácter persistentes, los cuales no se degradan fácilmente de forma natural (Lellis *et al.*, 2019). Se estima que este sector utiliza más de 8,000 productos químicos en sus diversos procesos de fabricación, muchos de estos tóxicos, los cuales van desde agentes humectantes, suavizantes, jabón, hidrosulfitos, ácido clorhídrico, agentes de nivelación y dispersión, ácido oxálico, disolventes, emulsión de polietileno, así como diversos tipos de colorantes (directos, indirectos, ácidos, básicos, orgánicos, inorgánicos, etc.), sales inorgánicas, almidón, peróxido, EDTA, fenoles y sus derivados, así como otros compuestos de estructura variada (Zaruma *et al.*, 2018; Lellis *et al.*, 2019; Tounsadi *et al.*, 2020; Kant, 2012). En la tabla 1 se resume la clasificación de los diferentes tipos de colorantes textiles.

Tabla 1. Grupo cromóforo y auxocromo de los colorantes textiles. Fuente: (Berradi *et al.*, 2019).

Grupo cromóforo		Grupo auxocromo	
Azo	(-N=N-)	Amino	(-NH ₂)
Nitroso	(-NO o -N-OH)	Metilamino	(-NHCH ₃)
Carbonilo	(>C=O)	Dimetilamino	(-N(CH ₃) ₂)
Etilénico	(>C=C<)	Hidroxilo	(-OH)
Nitro	(-NO ₂ o =NO-OH)	Alcoxilo	(-O)
Sulfuro	(>C=S)	Grupos donantes de electrones	(-NO ₂)
Cetona-imina	(>C=NH)		(-CO ₂ H)
Polimetina	(=HC-HC=CH-CH=)		(-SO ₃ H)
Antraquinona			(-OCH ₃ Cl, Br, I, At)
Ftalocianina			
Trifenilmetano			

Los colorantes tipo azo se caracterizan por la presencia de uno o más grupos azoicos (-N=N-), la mayoría contiene un solo grupo azo (monoazoicos), pero también existen algunos otros con dos grupos (diazoicos), tres grupos azo (triazoicos) y los poliazoicos (Christie, 2015). Estos grupos azoicos se unen por sus extremos a anillos de benceno o naftaleno, pero también pueden unirse a grupos aromáticos heterocíclicos (pirazolona) o grupos alifáticos enolizables (acetoacetatos) y sus isómeros *trans* o *cis* (Shah, 2019; Pérez-Gilbert, 2020). Los átomos de nitrógeno de estos grupos azoicos tienen hibridación *sp*² y los ángulos de los enlaces N-C son de 120° (Pérez-Gilbert, 2020), estas propiedades físicas y químicas tendrán relevancia en la selección del método de remoción.

En las distintas etapas de procesamiento en la industria textil se preparan mezclas específicas tanto de productos químicos, como de colorantes, y una vez finalizado cada proceso los sobrantes (efluentes) son descargados al medio ambiente, se sabe, que durante el teñido el 85% aprox. de la mezcla preparada se descarga a los cuerpos de agua como efluente (Katheresan, Kansedo and Lau, 2018), un 50% del colorante aplicado se puede perder en el proceso de lavado (Mugdha y Usha, 2012), lo anterior, se debe a la dificultad de adherencia de los colorantes y productos químicos a las telas. Se estima que las concentraciones de colorantes en los efluentes, durante su aplicación son de 60,000 ton/año aproximadamente, lo anterior se puede ejemplificar en la figura. 1.

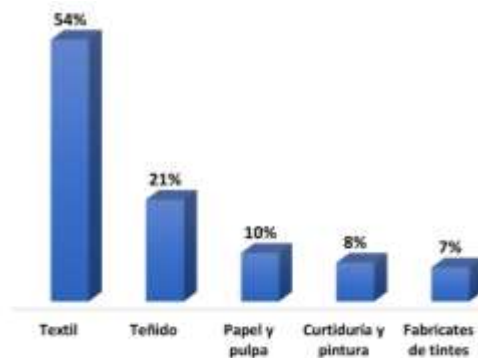


Figura 1. Industrias responsables de la presencia de efluentes con colorantes. (Samsami *et al.*, 2020).

Para ello se han desarrollado diferentes tipos de tratamiento, entre los que presentan mayores eficiencias están los procesos de oxidación avanzada (POA). Los procesos de oxidación avanzada son un conjunto de tratamientos oxidativos aplicados a la remediación ambiental, los cuales ha resultados sobresalientes en la depuración de aguas residuales, debido a que los compuestos tóxicos se degradan el lugar de concentrarse o transferirse a la fase difusa, evitando así la generación de desechos secundarios.

Estos se basan en la oxidación fotoquímica de los contaminantes en condiciones de presión y temperatura ambiente, con los cuales se puede llegar a la mineralización de los contaminantes, se caracterizan por la formación de especies altamente reactivas, como son radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$) y superóxido O_2^- con altos potenciales redox, siendo las principales fuentes de generación de estos radicales, el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), el ozono (O_3), los peroxodisulfatos y los peroximonosulfatos (Duan *et al.*, 2015; Su *et al.*, 2017). Las ventajas que tiene estos procesos sobre los métodos convencionales para el tratamiento de aguas residuales son: la no selectividad, que permite el tratamiento de diferentes compuestos orgánicos contaminantes a la vez. Tienen altas tasas de reacción, no se generan lodos como en el caso de los tratamientos físicos, químicos o biológicos, potencialmente tienden a reducir la toxicidad y mineralizar los contaminantes orgánicos y no se concentran desechos para su posterior tratamiento como, por ejemplo, los métodos que utilizan membranas o la absorción de carbón activado (Ameta y Ameta, 2018).

Entre los POA, la fotocatalisis heterogénea resulta un tratamiento prometedor para la degradación de compuestos orgánicos, así como de iones metálicos tóxicos. Este proceso requiere de 3 elementos importantes, la energía emitida a una determinada longitud de onda, un oxidante fuerte y un fotocatalizador, entre los fotocatalizadores más utilizados se encuentran los semiconductores de óxidos metálicos. Debido a su fácil síntesis y sus propiedades fisicoquímicas el óxido de hierro (Fe_2O_3) ha sido utilizados en procesos fotocatalíticos para la degradación de compuestos recalcitrantes, presentan distintas estructuras cristalinas como la Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Magnetita (Fe_3O_4) y Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Dehbi *et al.*, 2020). Sin embargo, por ser la estructura cristalina más estable a condiciones ambientales la Hematita es la más utilizada para aplicaciones catalíticas. Las estructuras del óxido de hierro se muestran en la figura 2.

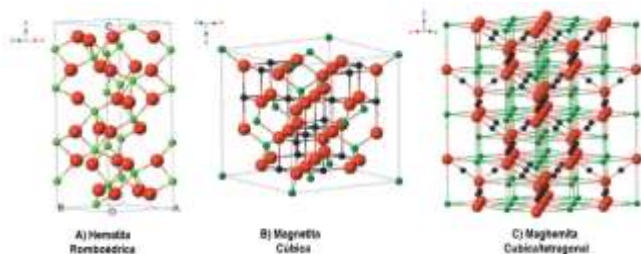


Figura 2. Estructuras cristalinas del óxido de hierro a) Hematita, b) Magnetita y c) Maghemita (Escobedo, Pizzioia y Romanelli, 2019).

El óxido de hierro es un semiconductor de tipo n, posee una estructura hexagonal, con una brecha energética de

entre 2.0-2.2 eV, tiene la capacidad de absorber fotones en la región visible en 600nm.

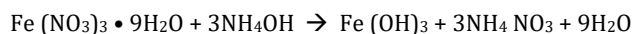
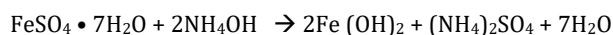
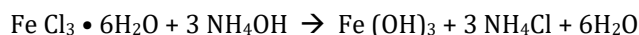
Además, es un material económico, no tóxico, tiene una alta estabilidad química por estas razones, es un material prometedor en el tratamiento de aguas residuales (Rehman *et al.*, 2020).

El presente estudio está orientado a la degradación del colorante azoico azul lanasol o Azul Reactivo 69 (AR-69) mediante fotocatalisis heterogénea, utilizando nanopartículas semiconductoras de Fe_2O_3 como fotocatalizador, así como el establecer un modelo cinético que describa la degradación de dicho colorante.

Metodología

Experimental

El fotocatalizador fue sintetizado mediante el método de precipitación: en una síntesis convencional; en forma separada, se disolvieron las cantidades necesarias de tres diferentes precursores de hierro; nitrato, cloruro y sulfato (todos ellos de la marca Fermont™ grado reactivo) en agua desionizada, para obtener un polvo seco de 5 g de Fe_2O_3 . La mezcla se mantuvo en agitación durante 30 min a temperatura ambiente, posteriormente se añadió gota a gota una solución acuosa de NH_4OH (Aldrich 32% de pureza), que actúa como agente precipitante, una vez obtenido el precipitado se dejó en reposo durante 30 min, luego de ser lavado con agua desionizada (hasta la eliminación de los iones nitrato y amonio), fue filtrado a vacío, secado a 60°C y posteriormente calcinado a 190 , 290 y 390°C por cuatro horas en una mufla, en presencia de aire estático, con una rampa de calentamiento de $5^\circ/\text{min}$, para obtener el hidróxido de hierro correspondiente de acuerdo a las siguientes ecuaciones de reacción.



Los materiales sintetizados fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (, espectrofotometrías de absorción: Infrarroja (FTIR), UV-vis y espectrofotometría de emisión (foto luminiscencia), así como microscopia electrónica de barrido (MEB).

La reacción de fotodegradación se llevó a cabo en un reactor tubular-anular, como el que se muestra en la Fig. 3, el cual se encuentra equipado con, sistema de recirculación total (operando como si se tratara de un reactor por lotes), con agitación magnética en el tanque de alimentación, control de temperatura, como fuentes

de irradiación, se empleó una lámpara de luz visible (400-600 nm), así como irradiación solar, la temperatura se mantuvo constante mediante el mezclado en el tanque de alimentación, como se muestra en la figura 3.

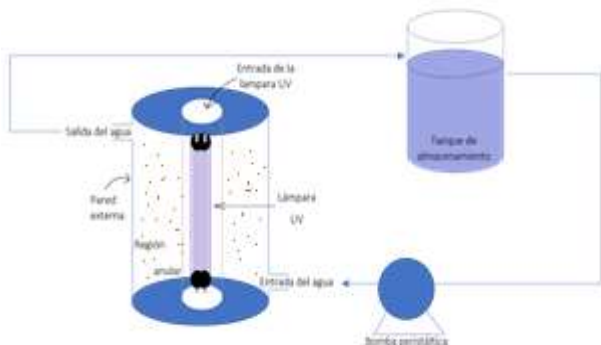


Figura 3. Representación esquemática del fotoreactor empleado en la experimentación.

Para las reacciones de degradación se utilizó una concentración de colorante lanasol 69 de 100ppm, como fotocatalizador se emplearon 50 mg de los semiconductores de Fe₂O₃, 200 μL peróxido de hidrógeno como agente oxidante y una solución diluida de ácido sulfúrico para ajustar el pH a 3 la solución del colorante.

La variación de la absorbancia del colorante AR-69, se determinó mediante espectrofotometría UV-Vis de líquidos. A partir de la ley de Lambert-Beer ($A = \epsilon l c$, en donde A es la absorbancia, ϵ el coeficiente de extinción molar, l el paso óptico y c la concentración), se construyó la curva de calibración en función de concentraciones conocidas, encontrando una buena correlación ($R = 0.9997$) entre las concentraciones conocidas y la absorción, como se observa en la figura 4.

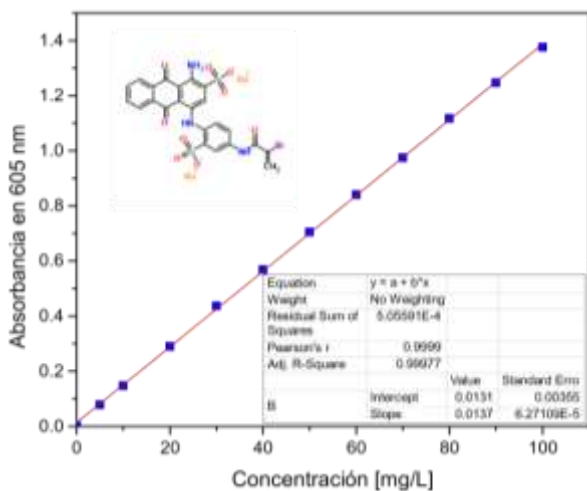


Figura 4. Curva de Calibración del colorante AR-69.

Metodología Teórica

Para el estudio cinético se variaron los siguientes parámetros: pH, tipo de lámpara concentración del fotocatalizador y concentración del colorante.

La rapidez de fotodegradación deberá estar influenciada por diferentes procesos, como la transferencia de masa, adsorción, intensidad de la iluminación y la reacción.

$$r = \frac{dC}{dt} = -\frac{3m_s k_d}{R\rho_s} (C - C_s) - k_c IC$$

El mecanismo de fotodegradación de colorantes está regido principalmente por el fotocatalizador en dos procesos:

(1) Adsorción de moléculas del colorante en la superficie del semiconductor (en oscuridad), que puede ser determinado a partir de la isoterma de Langmuir.

$$C_s = \frac{C_e}{b(q_m - C_e)}$$

Mientras que la rapidez de adsorción estimulada por la luz, estará determinada por:

$$\frac{dC_e}{dt} = \frac{3k_d}{R\rho_s} \left(C - \frac{C_e}{b(q_m - C_e)} \right) - k_c IC_e$$

(2) Generación de los portadores de carga bajo irradiación de luz, que puede describirse a partir de la ecuación de atenuación de la intensidad luminosa en el medio de reacción

$$I = I_0 \times 10^{-\alpha(R-r)} \quad 0 < r < R$$

En donde C es la concentración del colorante AR 69 en cualquier instante, C_s, concentración de AR69 en la superficie, q_m concentración de AR 69 en la monocapa, m_s la masa del semiconductor, ρ_s densidad del semiconductor, k_d coeficiente de difusión, I es la intensidad en cualquier instante y espacio en el reactor, I₀ intensidad incidente, α coeficiente de absorptividad, r, R los límites del tamaño de partícula del semiconductor. K_c es constante de adsorción-desorción.

Debido a la transformación química y la adsorción se encuentra en constante cambio a medida que avanza la reacción, se hace necesario tomar la derivada de la rapidez de adsorción, dando lugar a una ecuación diferencial ordinaria de segundo orden (EDOS). Además, se debe recordar que conforme se desarrolla el proceso, C_e tiende a q_m por lo cual se obtendrá una ecuación del tipo:

$$[A] \frac{d^2 C_e}{dt^2} = [B] \frac{dC_e}{dt} + [C] C_e$$

El acoplamiento de las ecuaciones y el código para su solución, se llevó a cabo mediante el empleo del software *Matlab versión R2021a*. La técnica de programación utilizada fue modular, por lo cual el código fuente se dividió en tres grandes secciones:

Entrada de datos

Inserción de los parámetros numéricos del modelo.

Procesamiento de datos

Contenido referente a cálculos y solución numérica del sistema de EDOs mediante el llamado de funciones (subrutinas) de elaboración propia o predefinidas por el paquete de software comercial.

Se seleccionó como algoritmo de solución el modelo de Runge-Kutta de cuarto orden, es importante mencionar que el modelo cinético obtenido contiene derivadas orden superior, estas se deben descomponer en sistemas sencillos de primer orden; lo anterior es un requisito propio de la sintaxis del lenguaje de programación.

Salida de resultados

Obtención de las gráficas de concentración de contaminante contra tiempo, de acuerdo con las variables de operación preestablecidas.

Resultados y discusión

La caracterización estructural por difracción de rayos X (DRX) muestra, que los materiales sintetizados a partir de cloruros y nitratos, presentan una sola fase cristalográfica correspondiente a Hematita, en donde la reflexión más intensa se encuentra a $38.7^\circ 2\theta$, asociada al plano (104). En tanto, las muestras sintetizadas a partir de sulfato, presentan una mezcla de dos fases cristalográficas asignadas a Hematita y Magnetita.

Sin embargo, para estas última muestras, la reflexión más intensa se encuentran en el plano (110) localizado a $41.7^\circ 2\theta$, como se puede observar en la figura 5. Adicionalmente, la muestra sintetizada a partir de sulfato presenta 4 reflexiones asignadas a Magnetita localizadas a $35.2, 50.3, 66$ y $75^\circ 2\theta$, asociados a los planos (220), (400), (5440) y (533) respectivamente.

De estos resultados se puede observar, que existe una influencia importante del tipo de precursor empleado sobre la composición de fases y la orientación de los planos cristalográficos, lo cual puede ser debido también al estado de oxidación inicial del Fe.

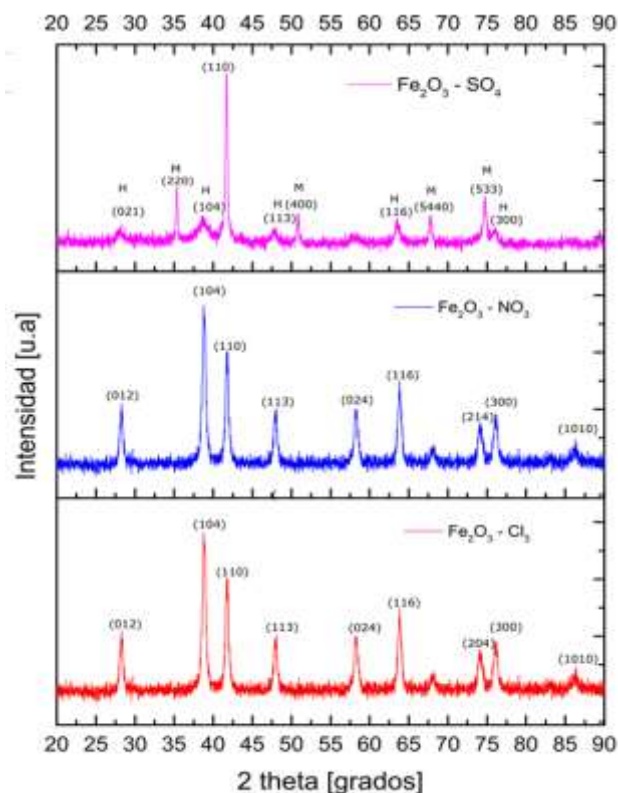


Figura 5. Patrones de difracción de los semiconductores sintetizados a partir de diferentes precursores.

De los espectros de DRX y la ecuación de Scherrer, se determinó el tamaño de cristal para la fase hematita para cada precursor, encontrando, que el tamaño obtenido a partir de cloruros y nitratos es el mismo (17.48 nm), mientras que con precursores de sulfatos se obtienen cristales de mayor tamaño (24.15 nm).

De igual forma, mediante espectrofotometría UV-vis en el modo de reflectancia difusa y la ecuación de Tauc, se obtuvieron las energías de banda prohibida, así como los coeficientes de absorptividad y la energía de Urbach para todas las muestras sintetizadas, encontrando que el mayor ancho de banda lo presentan los materiales obtenidos a partir de sulfato (Ver tabla 2).

Tabla 2. Propiedades estructurales, electrónicas y desempeño de los semiconductores sintetizados.

Precursor	Tc [nm]	Deg. %	Eg [eV]	Fase
NO ₃	17.48	27.3	1.57	Hematita
Cl ₃	17.48	46.6	1.53	Hematita
SO ₄	24.15	92.8	2.18	Hematita - Magnetita

La figura 6 y tabla 2, muestran de manera comparativa, que la mayor fotoactividad la presentan los materiales sintetizados a base de sulfato.

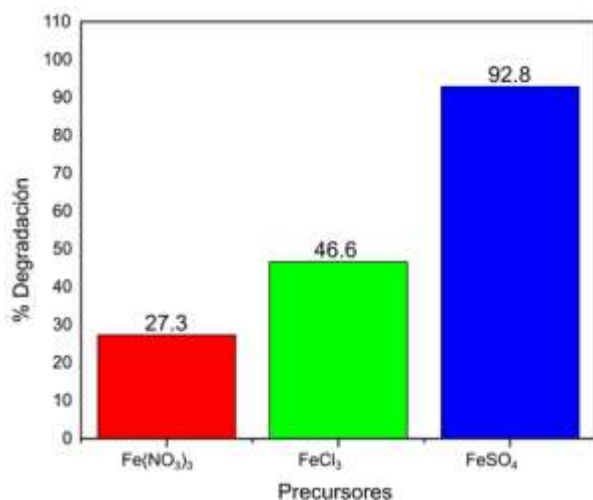


Figura 6. Desempeño fotocatalítico para semiconductores obtenidos a partir de diferentes precursores.

De los resultados anteriores, el desempeño fotocatalítico, no puede estar asociado a la energía de banda prohibida, pues el material con mayor actividad es el que presenta el mayor ancho de banda, por lo que este comportamiento podría ser atribuido a la presencia de dos fases cristalográficas, el tamaño de cristal y su orientación preferencial.

El proceso de remoción del contaminante AR 69 en aguas residuales puede ser monitoreado mediante simulación gráfica, a partir de las ecuaciones anteriores; en la figura 7, se muestran los parámetros con los que se alimenta el programa, es importante observar, que el parámetro B de la EDOS no es constante, pues depende de la concentración, mientras que la constante C y la "aux" son términos independientes.

```

Completar = Catalisador.m; Autor = mycos@uct.ac.mx;
1  clic 'limpia la ventana 'Command Window'
2
3  %Inserción de parámetros
4  Fe = 3.2*10^-3; %Densidad del catalizador en kg/ml
5  R = 2.5*10^-6; %Radio de la partícula catalítica en m
6  Co=44.9449991; %ppm
7  Qmax = 1.15; %Parámetro obtenido de la isoterma de Langmuir
8  K = 0.07; %Parámetro obtenido de la isoterma de Langmuir en ml/kg
9  kd = 1.38; %Constante de difusión en m/s
10 ms = 5*10^-5; %masa del catalizador en kg
11 Io= 10^-4; %Intensidad luminosa de cada lámpara (W/m2)
12 alpha= 2.5*10^-7; %Coeficiente de absorción 1/m
13 m = -alpha*R;
14 I = Io*(10^-m); %Intensidad UV promedio en W/m2
15 kc = 49.312*10^-3; %Constante cinética m2/s
16 B = ((3*kd)/(R*Fe)) * (ms/(K*Qmax)) + (kc*I);
17 C = (3*kd*kc*ms*I)/(R*Fe);
18 aux=(-3*ms*kd)/(R*Fe);
    
```

Figura 7. Parámetros iniciales para el cálculo de la concentración a partir de la EDOS.

Las figura 8-10 muestran los resultados experimentales y su comparación con los obtenidos mediante el modelo matemático propuesto, para una concentración inicial de AR 69 de 50 ppm, masa de catalizador 50 mg, pH = 3, T= 25 °C y 200 µL de concentración inicial de H₂O₂.

De los gráficos de las figuras 8 y 9, es evidente, que el modelo empleado tiene una desviación menor al 3% con respecto a los resultados experimentales, tanto para los procesos de fotodegradación heterogénea, como para la reacción en oscuridad (catálisis heterogénea). Esto es, que, si al modelo EDOS se le elimina el parámetro asociado con la intensidad luminosa, también es capaz de reproducir con buena exactitud los resultados experimentales.

En la figura 8 se puede observar, que, cuando en el modelo matemático (EDOS) no se incluye el parámetro (*k_a*) relacionado con la transferencia de masa al exterior de la partícula catalítica, el error se incrementa por arriba del 20 %, lo que es un indicativo de que la agitación al interior del reactor no es eficiente y se tendrán resistencias debidas al transporte de masa.

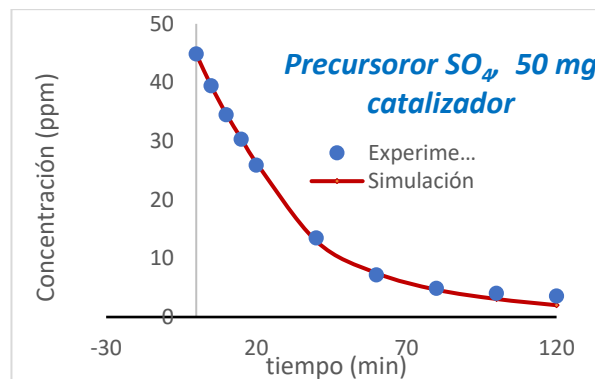


Figura 8. Comparación de las curvas cinéticas experimentales y las simuladas con el modelo matemático.

La figura 9 muestra las Curvas cinéticas experimentales y las simuladas en ausencia de iluminación.

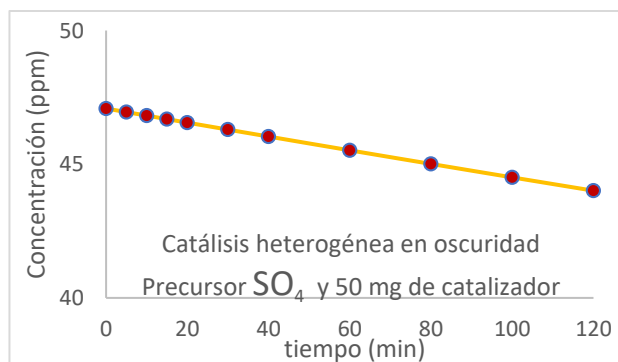


Figura 9. Curvas cinéticas experimentales y las simuladas en ausencia de iluminación.

En la figura 10 se exhiben y comparan las curvas de concentración contra tiempo del precursor sulfato con 50 mg de catalizador sin incluir efectos de difusión.

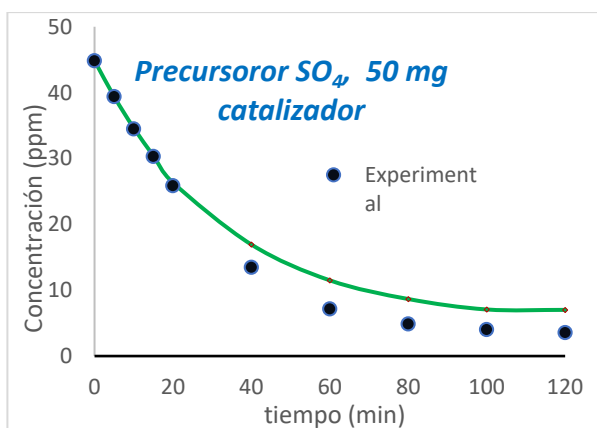


Figura 10. Comparación de las curvas cinéticas sin incluir efectos de difusión.

Adicionalmente, se encontró que el tamaño de la partícula catalítica prácticamente no tiene influencia sobre la reacción, mientras que el coeficiente de absorción sí influye en el proceso de fotodegradación: esto último deberá estar relacionado con la concentración del colorante y del catalizador, pues a medida que estas dos concentraciones se incrementan, hay un mayor impedimento para la distribución de la luz en el medio de reacción.

Conclusiones

Se sintetizaron materiales capaces de reducir hasta un 93% de la contaminación causada por colorantes textiles, empleando irradiación en el espectro de la luz visible.

Los resultados muestran, que la fotoactividad depende de las propiedades estructurales, fases cristalográficas y el crecimiento preferencial (orientación) del plano (110).

El modelo cinético empleado, es capaz de reproducir con buena aproximación los resultados experimentales, encontrando que los efectos de transferencia de masa y la distribución de la luz en el medio de reacción, juegan un papel importante durante los procesos de fotodegradación.

Referencias

Ameta S. C., Ameta, R. (2018). *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment - Emerging Green Chemical Technology*. Academic Press, p. 428.

Berradi M. et al. (2019). Textile finishing dyes and their impact on aquatic environments, *Heliyon*, 5(11). doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e02711.

Christie R. M. (2015). *Colour Chemistry*. 2nd edition, Color Research and Application. 2nd edition. *The Royal Society of Chemistry*.

Dehbi A. et al. (2020). Hematite iron oxide nanoparticles (α -Fe₂O₃): Synthesis and modelling adsorption of malachite green, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Elsevier, 8(1), p. 103394. doi: 10.1016/j.jece.2019.103394.

Duan X. et al. (2015). Insights into Heterogeneous Catalysis of Persulfate Activation on Dimensional-Structured Nanocarbons, *ACS Catalysis*, 5(8), 4629–4636. doi: 10.1021/acscatal.5b00774.

Escobedo A. M., Pizzio L. R., Romanelli G. P. (2019). Catalizadores magnéticos basados en Óxidos de Hierro: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones Magnetic catalysts based on Iron Oxides: Synthesis, *Properties and Applications*, *Ciencia en desarrollo*, 10(1), 79-101. doi.org/10.19053/01217488.v10.n1.2019.88111.

Gómez García F. (2016). Contaminación medioambiental en la industria textil, Universidad Miguel Hernández.

Kant R. (2012). Textile dyeing industry an environmental hazard, *Natural Science*, 04(01), 22–26. doi: 10.4236/ns.2012.41004.

Katheresan V., Kansedo J., Lau S. Y. (2018). Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 4676–4697. doi: 10.1016/j.jece.2018.06.060.

Lellis B. et al. (2019). Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms, *Biotechnology Research and Innovation*, 3(2), 275–290. doi: 10.1016/j.biori.2019.09.001.

Mojsov K. et al. (2016). The application of enzymes for the removal of dyes from textile effluents, *Advanced technologies*, 5(1), 81–86. doi: 10.5937/savteh1601081m.

Mugdha A. Usha, M. (2012). Enzymatic Treatment of Wastewater Containing Dyestuffs using Different Delivery Systems, *Sci. Revs. Chem. Commun*, 2(1), 31–40.

ONU. (2019). El costo ambiental de estar a la moda. Available at: <https://news.un.org/es/story/2019/04/1454161>.

Pérez-Gilbert E.J. (2020). Química textil. Tomo II: materias colorantes. Universidad Politécnica de Valencia.

Rehman A. et al. (2020) Nanocrystalline hematite α -Fe₂O₃ synthesis with different precursors and their composites with graphene oxide, *Ceramics International*, 46(6), 8227–8237.

Samsami S. et al. (2020). Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives, *Process Safety and Environmental Protection*, 143, 138–163. doi: 10.1016/j.psep.2020.05.034.

Shah M. P. (2019a). 6.1.2 Classification, in *Microbial Wastewater Treatment*. Elsevier, 103–126. doi: 10.1016/B978-0-12-816809-7.00006-3.

Shah M. P. (2019b). Bioremediation of Azo Dye, in *Microbial Wastewater Treatment*. Elsevier, 103–126. doi: 10.1016/B978-0-12-816809-7.00006-3.

Su C. et al. (2017) 'Mixed Conducting Perovskite Materials as Superior Catalysts for Fast Aqueous-Phase Advanced Oxidation: A Mechanistic Study, *ACS Catalysis*, 7(1), 388–397. doi: 10.1021/acscatal.6b02303.

Tounsadi H. et al. (2020). Impact of chemical substances used in textile industry on the employee's health: Epidemiological study, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 197, 110594. doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.110594.

Zaruma-Arias P. E. et al. (2018). Los Colorantes Textiles Industriales Y Tratamientos Óptimos De Sus Efluentes De Agua Residual: Una Breve Revisión, *Revista de la Facultad de Ciencias Químicas*, 19, 38–47.