

## DECOLORACIÓN SONOQUÍMICA SINÉRGICA DEL ANARANJADO DE METILO UTILIZANDO TRICLOROMETANO EN DOS REACTORES ULTRASÓNICOS

Synergic sonochemical decoloration of methyl orange using trichloromethane in two ultrasonic reactors

Luis Alfredo KIEFFER<sup>1\*</sup>, Patricia Mónica DE LA SIERRA<sup>2</sup>, María CLARET<sup>2</sup>  
Carlos MARTÍN<sup>2</sup> y Estefanía LEIZ<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Fundación para la Promoción y Desarrollo Tecnológico del Litoral, Güemes 3450, 3000 Santa Fe, Argentina

<sup>2</sup> Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas, Universidad Nacional del Litoral, Ciudad Universitaria, Paraje El Pozo, km 472.4 Ruta 1, 3000 Santa Fe, Argentina

\*Autor para correspondencia: [luiskieffer71@gmail.com](mailto:luiskieffer71@gmail.com)

*(Recibido: diciembre 2017; aceptado: octubre 2018)*

Palabras clave: tratamiento de aguas, ultrasonido, colorante azoico

### RESUMEN

Se estudia la decoloración del anaranjado de metilo (AM), un colorante azoico con propiedades mutagénicas. Se analiza la acción del triclorometano (HCCl<sub>3</sub>) (TM) como agente sinérgico, utilizando un reactor ultrasónico por lotes y otro continuo. Se demuestra que la decoloración sonoquímica del AM es ampliamente favorecida por la adición de bajas concentraciones de HCCl<sub>3</sub>. En el caso del reactor por lotes, se obtuvieron decoloraciones del 17 y 98 % sin y con triclorometano, y las constantes cinéticas respectivas fueron estadísticamente diferentes. En el reactor continuo se alcanzaron decoloraciones del 7 % y superiores al 80 % sin y con TM, respectivamente, una vez que el reactor entró en estado estacionario.

Key words: water treatment, ultrasound, azo dyer

### ABSTRACT

The discoloration of methyl orange (AM), an azo dyer with mutagenic properties, is studied. The action of trichloromethane (HCCl<sub>3</sub>) (TM) is analyzed as a synergistic agent, using batch and continuous ultrasonic reactors. It is demonstrated that the sonochemical discoloration of AM is widely favored by the addition of low concentrations of HCCl<sub>3</sub>. In the case of the batch reactor, discolorations of 17 and 98 % were obtained without and with TM, and the respective kinetic constants were statistically different. In the continuous reactor, discolorations of 7 % and greater than 80 % were reached without and with the addition of TM, respectively, once the reactor entered a steady state.

---

## INTRODUCCIÓN

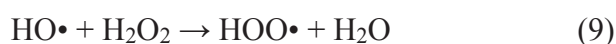
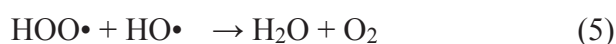
La contaminación de las aguas superficiales y subterráneas debido a las descargas coloreadas emitidas por las industrias textiles, cosméticas, farmacéuticas, del cuero, del papel y alimenticias generan graves problemas ambientales (Wang et al. 2014), ya a que un 15 % de los colorantes se pierden durante los procesos de producción y aplicación (Wang et al. 2008, Jagruti 2015). Los colorantes azoicos contribuyen con aproximadamente el 70 % de dichos desechos (Matouq et al. 2014) debido a la facilidad de los procesos de obtención, sus elevados coeficientes de extinción molar y su media a alta estabilidad frente a la luz, la humedad y los ataques microbianos (Bafana et al. 2011).

La toxicidad aguda de los colorantes azoicos es relativamente baja, dado que presentan valores de dosis letal para el 50 % de la población ( $DL_{50}$ ) en el rango de 250-2000 mg/kg de peso corporal (Bafana et al. 2011). Algunos colorantes azoicos (los clasificados como ácidos, básicos y directos) son tóxicos agudos para peces, crustáceos, algas y bacterias, mientras que los colorantes azoicos reactivos poseen valores de concentraciones efectivas muy altas ( $CE > 100$  mg/L), por lo que son considerados no tóxicos para los organismos acuáticos (Novotny et al. 2006). La acción carcinogénica y/o mutagénica de los colorantes azo puede deberse a la acción del compuesto como tal, a la formación de arilaminas a través de los procesos reductivos durante las biotransformaciones (Chung et al. 1992, Collier et al. 1993, Rajaguru et al. 1999) o a los productos obtenidos a través de la vía oxidativa del sistema citocromo P450 (Arlt 2002, Umbuzeiro et al. 2005, Wang et al. 2012). Por estas razones, la eliminación del agua de estos compuestos es muy importante para la seguridad del ambiente y la salud humana (Wu et al. 2012).

Las técnicas propuestas para tratar los efluentes que contienen colorantes son numerosas, encontrándose entre ellas la coagulación y la floculación (Sanghi et al. 2007, Fang et al. 2010, Moghaddam et al. 2010), la electrocoagulación (Essadki et al. 2008, Eyvaz et al. 2009), la adsorción sobre diferentes materiales (Crini 2006, Demirbas 2009, Royer et al. 2009, Ahmad y Hameed 2010, Mui et al. 2010), el intercambio iónico (Karcher et al. 2002, Greluk y Hubicki 2013), el tratamiento con ozono (Shu y Huang 1995, Peralta-Zamora et al. 1999, Wu et al. 2008, Tehrani-Bagha et al. 2010), la fotocatalisis (Konstantinou y Albanis 2004, Guettai y Amar 2005, Rauf y Ashraf 2009, Ahmed et al. 2011) y la biodegradación, ya sea mediante hongos (Paszczynski et al. 1992, Robinson y Nigam 2008, Kaushik y Malik

2009, Karthikeyan et al. 2010, Levin et al. 2010), algas (Omar 2008, Lim et al. 2010, Grassi et al. 2011) o bacterias (Khehra et al. 2005, Joshi et al. 2010, Modi et al. 2010, Phugare et al. 2011, Saratale et al. 2011). Los procesos de oxidación avanzados (POA) son métodos fisicoquímicos basados en la producción y utilización de radicales HO para tratar efluentes, y se ha demostrado que son una herramienta efectiva para aguas coloreadas (Wang 2008, Arslan-Alaton et al. 2009, Mahamuni y Adewuyi 2010, Kalra et al. 2011, Dutta et al. 2015, Guo et al. 2015, Wang et al. 2017).

Entre los POA, el tratamiento mediante ultrasonido se presenta como una metodología atractiva debido a sus ventajas. Los efectos químicos del ultrasonido se deben al fenómeno de cavitación acústica (Adewuyi 2005), el cual involucra la formación, crecimiento y colapso de microburbujas, lo que da lugar a la existencia de “puntos calientes” con condiciones extremas de temperaturas y presiones no alcanzables por métodos tradicionales, superiores a los 5000 K y 1000 atm (Gogate 2008, Eren e Ince 2010, Eren 2012, Kieffer et al. 2015, Yuan et al. 2016). En estas condiciones extremas se obtiene una gran cantidad de especies reactivas (Pang et al. 2011):



Existe una gran cantidad de trabajos (Wang et al. 2007, Bejarano-Pérez y Suárez-Herrera 2008, Okitsu et al. 2008, Ghodbane y Hamdaoui 2009, Guo et al. 2010) donde se reporta el uso de tetracloruro de carbono como agente sinérgico, ya que este compuesto disminuye la recombinación de radicales oxhidrilos (ecuación 11), sustrayendo H• y dando lugar a la formación de nuevas especies altamente reactivas:



Para el TM (que también es secuestrante de radicales hidrógenos), además de las ecuaciones 13 a 17, pueden agregarse las siguientes reacciones:

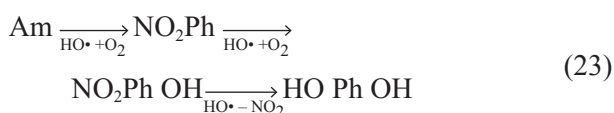


Bhatnagar y Cheung (1994) señalan que la degradación sonoquímica del TM en medio acuoso sigue una cinética de falso primer orden, con un valor de la constante de velocidad de 0.043 1/min, siendo el HCl el único producto detectado.

En este estudio se eligió al anaranjado de metilo (ácido 4-(((4-dimetilamino)fenil)azo)benzeno sulfónico), un colorante azoico utilizado en la industria textil que puede causar irritación al contacto con la piel, los ojos, el sistema respiratorio superior, y que puede ocasionar irritaciones, náusea, vómito y diarrea si es ingerido (TTI 2016). Si bien puede clasificarse

como un compuesto moderadamente tóxico en caso de una ingestión única  $DL_{50} = 60 \text{ mg/kg}$  (oral, ratas) y  $101 \text{ mg/kg}$  (intraperitoneal, ratones) es un colorante considerado mutagénico de acuerdo con ensayos realizados en células humanas (fibroblastos), en células embrionarias en ratones y en células del riñón en hamsters (Sigma-Aldrich 2004). Por estas razones, el AM es muy utilizado como colorante modelo en estudios de degradación de contaminantes (Marci et al. 2003, Zhang et al. 2006, Ali y Abdullah 2011, Haji et al. 2011, Kodom et al. 2012, Urmi et al. 2015, Tang 2013, Hakamada et al. 2014, Zhao et al. 2014, Wang et al. 2015, Zyoud et al. 2015, Youssef et al. 2016, Yuan et al. 2016). Nuestro trabajo también lo hace, planteando como objetivo la posibilidad de utilizar el ultrasonido como tratamiento para aguas coloreadas con AM, analizando el efecto del uso de triclorometano sobre la velocidad de decoloración, y utilizando un reactor por lotes y uno continuo. Se eligió al TM como alternativa al tetracloruro de carbono, por ser el primero más soluble en agua y poseer mayor presión de vapor, lo que favorece su ingreso en las burbujas de cavitación.

Guivarch et al. (2003) propusieron un mecanismo de reacción para la degradación completa del AM (hasta  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ), cuyas primeras reacciones se muestran en la ecuación 23. Dado que en nuestro trabajo no se analizaron los compuestos intermedios, no se pudo corroborar si los productos de degradación son los mismos durante la decoloración sonoquímica.



donde  $\text{NO}_2 \text{ Ph}$  = nitrobenzeno,  $\text{NO}_2 \text{ Ph OH}$  = p-nitrofenol y  $\text{HO Ph OH}$  = 1,4 - dihidroxibenceno.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Reactivos y equipos analíticos

Se utilizó AM grado analítico Mallinckrodt (PM: 327.34 g/mol, CAS: 547-58-0) y triclorometano proanálisis Cicarelli (PM: 119.38 g/mol, densidad 1.49 g/mL, CAS: 67-66-3). Para preparar las soluciones se utilizó agua ultrapura (osmosis inversa, desionizada) de conductividad < 0.05 mS/cm. Las concentraciones de AM se midieron por espectrometría visible en un equipo HATCH DR/2010 a 465 nm (Cheng et al. 2012). Las determinaciones de pH se efectuaron con un equipo HATCH Sension PH1. Todos los ensayos de decoloración (tanto en el reactor por lotes como en el continuo) se hicieron por triplicado.

En el reactor por lotes el valor medio de la concentración inicial de las soluciones de AM fue de  $3.45 \text{ mg/L} \pm 0.04 \text{ mg/L}$  para los ensayos sin agregado de TM, mientras que para los ensayos con TM fueron de  $3.88 \text{ mg/L} \pm 0.02 \text{ mg/L}$ . En ambos casos el valor del pH inicial fue de 5.7. Las concentraciones iniciales de AM y los valores de caudales utilizados en el reactor continuo se muestran en el **cuadro I**.

**CUADRO I.** PROMEDIOS Y DESVIACIONES ESTÁNDAR DE LAS CONCENTRACIONES Y CAUDALES UTILIZADOS EN EL REACTOR CONTINUO

	Concentraciones (promedio/desviación estándar) (mg/L)	Caudales (promedio/desviación estándar) (L/h)
Con 1 mL de $\text{HCCl}_3/\text{L}$	3.55/0.11	9.8/0.3
	5.10/0.10	9.5/0.2
	6.95/0.20	9.2/0.3
	8.96/0.37	10.2/0.5
Sin $\text{HCCl}_3$	1.97/0.10	9.7/0.1

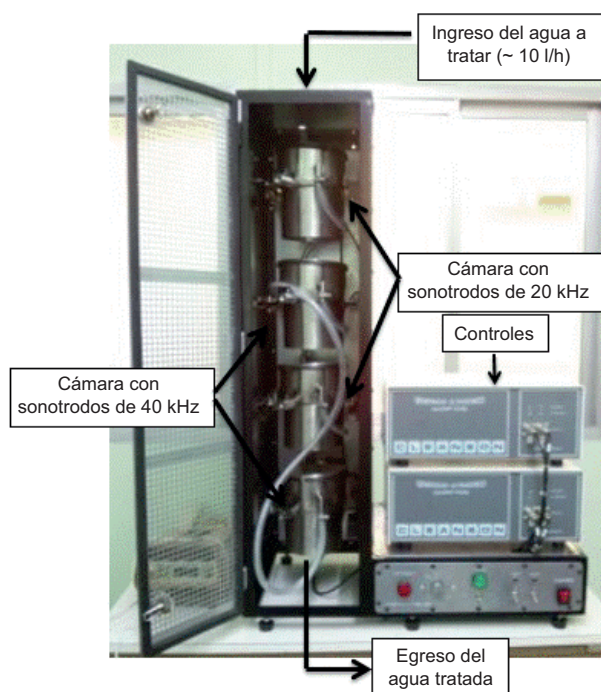
### Equipos de ultrasonido

El reactor sonoquímico por lotes es un equipo MSE provisto de un cabezal de 13 mm de diámetro, que opera a una frecuencia de 20 kHz sumergido 2 cm en el líquido. La potencia entregada por el equipo fue determinada mediante calorimetría (Thompson y Doraiswamy 1999) en experiencias efectuadas por triplicado, que dieron como resultado una potencia efectiva de  $35.3 \text{ W} \pm 0.58 \text{ W}$ . Se utilizó un reactor de vidrio con capacidad de 250 mL, con camisa de refrigeración, por la que se hizo circular agua para regular la temperatura de operación a  $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

El reactor continuo (construido por el Grupo de Química Ambiental, **Fig. 1**) está compuesto por cuatro unidades: la primera de 0.530 L (20 kHz y  $33.6 \text{ W} \pm 0.79 \text{ W}$ ), la segunda de 0.526 L (40 KHz y  $17 \text{ W} \pm 0.75 \text{ W}$ ), la tercera de 0.529 L (20 kHz y  $27.0 \text{ W} \pm 0.42 \text{ W}$ ) y la cuarta de 0.535 L (40 kHz y  $49.7 \text{ W} \pm 0.23 \text{ W}$ ). Las cuatro unidades conforman un solo cuerpo y cada una descarga en la siguiente a través de un rebosadero. La alimentación del agua a tratar se efectúa mediante una bomba peristáltica. Cada unidad tiene un sistema de ventilación forzada para mantener temperaturas estables (en estos ensayos las mismas variaron entre  $24$  y  $28 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

### Programas utilizados

Los datos se analizaron mediante la hoja de cálculo Gnumeric (2014). Se realizó un modelo del funcionamiento del reactor continuo mediante el



**Fig. 1.** Equipo de ultrasonido continuo

lenguaje simbólico XCOS (Scilab 2017) con el fin de verificar el tiempo de residencia, utilizando para cada una de las unidades el balance de masas indicado en la siguiente ecuación:

$$Q_i C_{i-1} = V_i \frac{dC_i}{dt} + Q_i C_i + K_i V_i C_i \quad (24)$$

donde  $Q$  = caudal,  $i$  = número de la unidad ( $i = 1 - 4$ ),  $C_i$  = concentración en la unidad  $i$  ( $C_0$  = concentración de ingreso),  $V_i$  = volumen de la unidad  $i$  y  $K_i$  = constante cinética de primer orden.

## RESULTADOS

### Reactor por lotes

#### AM sin agregado de $\text{HCCl}_3$

En la **figura 2** se muestra la evolución de las concentraciones (expresadas en porcentajes de la concentración inicial) en función del tiempo, así como las variaciones de pH. Las barras verticales indican el rango entre los valores máximo y mínimo, mientras que los círculos el valor medio de las tres medidas. Para el caso del pH se grafican únicamente los valores medios. Se muestran además las ecuaciones de ajuste (de seudoprimer orden en el caso del AM y polinómica de segundo orden para el pH) con los respectivos coeficientes de determinación.

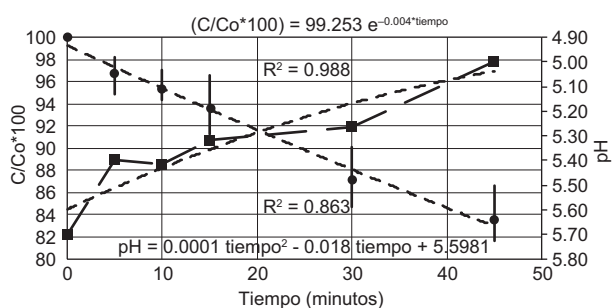


Fig. 2. Decoloración del anaranjado de metilo (AM) sin HCCl<sub>3</sub> en el reactor por lotes (círculos: AM; cuadrados: pH)

**AM con agregado de HCCl<sub>3</sub>**

En la figura 3 se presentan los resultados de los ensayos realizados con el agregado de tres concentraciones diferentes de cloroformo (1, 2 y 3 mL/L) (se grafican únicamente los valores medios). En el cuadro II se muestran los valores de las constantes cinéticas de decoloración de primer orden y de seudoprimer orden ajustadas a los datos mostrados en la figura 3, junto con los respectivos coeficientes de determinación, que en todos los casos son estadísticamente significativos. Los resultados indican un hecho ya observado por otros autores para el CCl<sub>4</sub> (Bejarano-Pérez y Suárez-Herrera

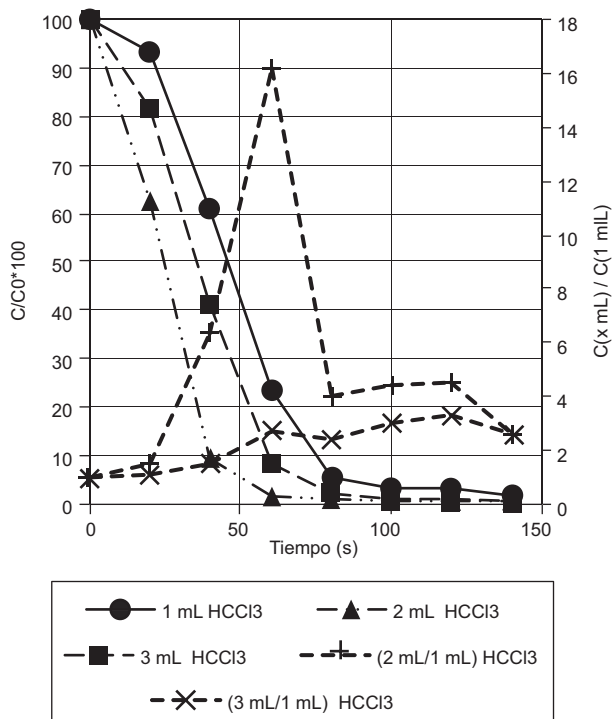


Fig. 3. Decoloración del anaranjado de metilo con diferentes concentraciones de HCCl<sub>3</sub> en el reactor por lotes

2008, Chakinala et al. 2008, Guo et al. 2010): que la velocidad aumenta a medida que se incrementa la concentración de HCCl<sub>3</sub> hasta un máximo a partir del cual comienza a decaer lentamente. En nuestro caso, dicho máximo se presentó para el agregado de 2 mL/L.

**CUADRO II.** CONSTANTES DE VELOCIDAD DE DECOLORACIÓN DEL ANARANJADO DE METILO DE PRIMER (k<sub>1</sub>) Y SEUDOPRIMER ORDEN (k<sub>s1</sub>) Y COEFICIENTES DE DETERMINACIÓN (R<sup>2</sup>)

mL HCCl <sub>3</sub> /L solución	1	2	3
k <sub>1</sub> (1/s) / R <sup>2</sup>	0.0295/0.9314	0.0443/0.8211	0.0392/0.9401
k <sub>s1</sub> (1/s) / R <sup>2</sup>	0.0328/0.9449	0.0414/0.8405	0.0412/0.9433

**Comparación de resultados**

Con el fin de analizar el efecto sinérgico (ES) Madhavan et al. (2010) y Cheng et al. (2012) propusieron utilizar relaciones entre las constantes de velocidad. En nuestro caso éstas quedan expresadas en la siguiente ecuación:

$$ES = \frac{k_1(\text{con HCCl}_3 + \text{ultrasonido})}{k_1(\text{con HCCl}_3 \text{ sin ultrasonido}) + k_1(\text{ultrasonido sin HCCl}_3)} \quad (25)$$

Utilizando los datos del cuadro II (el valor de la constante cinética de primer orden igual a 0.0042 /min para la decoloración sin triclorometano y la no decoloración del AM con HCCl<sub>3</sub>) se obtienen los datos mostrados en el cuadro III.

**CUADRO III.** EFECTO SINÉRGICO (ES) DEL AGREGADO DE TRICLOROMETANO EN EL REACTOR POR LOTES

mL HCCl <sub>3</sub> /L solución	1	2	3
ES	421.4	632.9	560.0

Para verificar estadísticamente el efecto sinérgico se compararon las constantes de primer orden sin TM y la correspondiente al agregado de 1 mL/L de TM (con la cual se observa el menor porcentaje de decoloración). En el cuadro IV se presentan los datos del cálculo de la homocedasticidad utilizando el estadístico F de Snedecor, así como los correspondientes a la prueba t de Student para varianzas inhomogéneas. Los resultados muestran que ambas constantes son estadísticamente diferentes (con un nivel de confianza del 95 %).

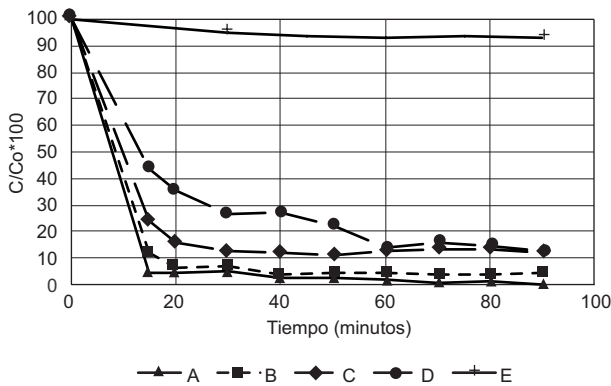
**CUADRO IV.** ANÁLISIS DE LA HOMOCEASTICIDAD DE LAS VARIANZAS Y DE LAS DIFERENCIAS ENTRE LAS CONSTANTES DE DECOLORACIÓN

	Sin el agregado de TM	Con el agregado de TM
Constante de primer orden	$3.99 \cdot 10^{-3}$ (1/min)	1.740 (1/min)
Varianza de la constante	$4.667 \cdot 10^{-8}$	$2.141 \cdot 10^{-2}$
Grados de libertad	5	9
F calculado		$5.59 \cdot 10^5$
F tabulado (95 %)		4.772
t calculado		11.863
t tabulado (95 %)		2.262

TM: triclorometano, F: estadístico de Snedecor, t: estadístico de Student

**Reactor continuo**

En la **figura 4** se muestra el porcentaje de decoloración del AM para una concentración baja sin el agregado de cloroformo y para otras cuatro concentraciones mayores con el agregado de 1 mL/L de TM.



**Fig. 4.** Decoloración del anaranjado de metilo en reactor continuo. A = 3.55 mg/L, B = 5.10 mg/L, C = 6.85 mg/L, D = 8.96 mg/L, E = 1.97 mg/L. A-D: con el agregado de 1 mL/L de  $HCCL_3$ ; E = sin el agregado de  $HCCL_3$

Se observa que cuando el equipo entra en estado estacionario sin el agregado de  $HCCL_3$ , se obtiene un porcentaje de decoloración inferior al 10 %, mientras que con el agregado (para las cuatro concentraciones analizadas) se obtiene un porcentaje superior al 80 %.

Para calcular el efecto sinérgico se consideraron los porcentajes de decoloración (Pd) en estado estacionario, con corrección por las concentraciones de AM ( $C_{AM}$ ) (dado que las utilizadas en los ensayos sin y con cloroformo fueron diferentes), es decir:

$$ES = \frac{C_{AM}^{con HCCL_3} * Pd^{con HCCL_3}}{C_{AM}^{sin HCCL_3} * Pd^{sin HCCL_3}} \quad (26)$$

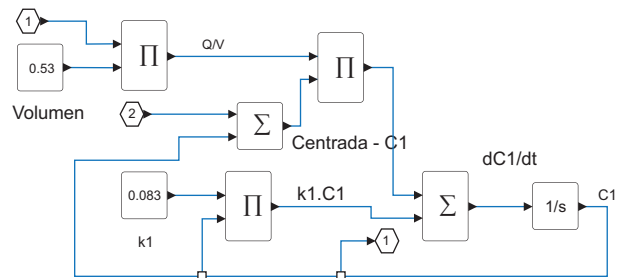
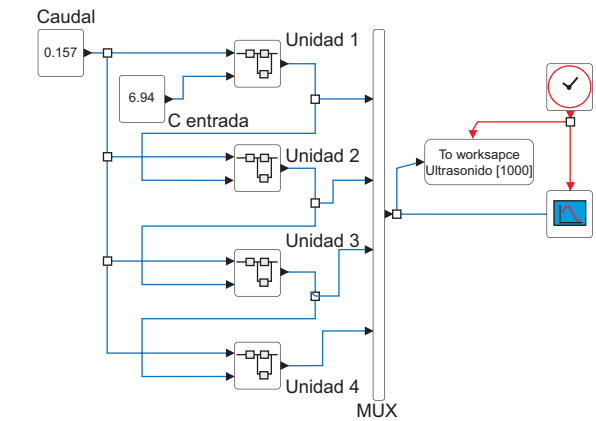
Los resultados obtenidos mediante la aplicación de la ecuación 26 se muestran en el **cuadro V**. No son comparables con los obtenidos en el reactor por lotes debido a la diferencia en las ecuaciones de cálculo.

**CUADRO V.** EFECTO SINÉRGICO (ES) DEL AGREGADO DE TRICLOROMETANO EN EL REACTOR CONTINUO

$C_{AM}$ (g/L)	3.55	5.04	6.95	8.69
ES	32.6	44.4	56.4	68.1

**Simulación dinámica**

Utilizando el editor gráfico XCOS se realizó un modelo de simulación dinámica del reactor continuo. Éste se presenta en la **figura 5 a, b**, donde se muestran, respectivamente, las cuatro unidades con sus ingresos y egresos, así como un detalle de la primera unidad (los paneles restantes son similares).



**Fig. 5.** Superior: diagrama de bloques del reactor continuo. Inferior: detalle del diagrama de bloques correspondiente a la unidad

En la **figura 6** se muestra la salida de la simulación dinámica para cada una de las cuatro unidades del equipo continuo, utilizando como concentración de entrada 6.94 mg/L de AM y un caudal de 9.4 L/h (correspondiente a uno de los ensayos realizados), así como el agregado de 1 mL/L de  $\text{HCCl}_3$ .

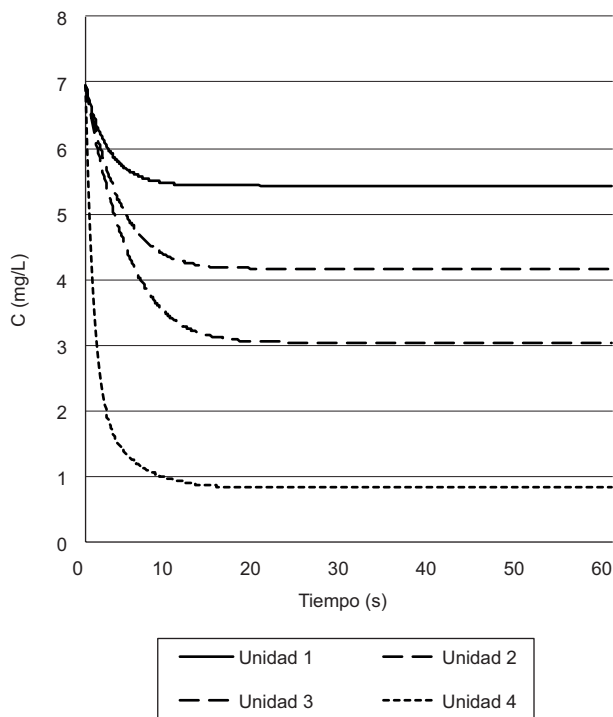


Fig. 6. Salida de la simulación dinámica

## DISCUSION

Se demostró que la decoloración sonoquímica de AM es ampliamente favorecida por la adición de bajas concentraciones de  $\text{HCCl}_3$ . En el caso del reactor por lotes se obtuvieron degradaciones del 17 y el 90 % sin y con este agregado. Este aumento en la velocidad puede explicarse por el hecho de que el cloroformo es más volátil que el agua (presiones de vapor:  $p_{\text{v agua}(27\text{ }^\circ\text{C})} = 26.74\text{ Torr}$ ;  $p_{\text{v cloroformo}(30\text{ }^\circ\text{C})} = 160\text{ Torr}$ ) lo que favorece su ingreso en las burbujas de cavitación; al colapsar éstas dan lugar a las reacciones expresadas en las ecuaciones 19-21, secuestrando radicales  $\text{H}^\bullet$ , lo cual permite un mayor tiempo de vida medio de los radicales  $\text{HO}^\bullet$  y, por ende, mayor probabilidad de reaccionar. También puede ocurrir la reacción expresada en la ecuación 22, pero debido a que los enlaces C-H tienen mayor fuerza que los enlaces C-Cl, se produce en menor extensión. Para las tres concentraciones de  $\text{HCCl}_3$  empleadas el efecto sinérgico es superior al 400 %.

En el **cuadro VI** se presenta una recopilación de métodos utilizados para la degradación de AM en reactores por lotes, incluyendo los datos de este trabajo. Más allá de las diferencias observadas en los valores de frecuencias y potencias de los tratamientos utilizando únicamente ultrasonido, en un solo trabajo se obtiene una degradación del 52 %, mientras que en los restantes nueve casos (incluido el nuestro), los porcentajes de degradación son inferiores al 20 %. Esto muestra que el método es inadecuado para este fin.

En los 14 artículos revisados en los que se utilizó ultrasonido combinado con otro proceso, los porcentajes de degradación tuvieron un rango muy amplio, desde el 13 % hasta el 98 % obtenido en nuestro caso. La diferencia más notoria se presenta en los tiempos necesarios para alcanzar dichos porcentajes: en nuestro caso el mismo fue de 80 segundos, mientras que en nueve de los restantes fueron iguales o superiores a los 90 minutos (en los otros cuatro no se menciona este dato). Analizando todas las referencias en las cuales se refieren los tiempos de reacción, nuestro tiempo (80 segundos) es el menor, independientemente del proceso utilizado. Observando las constantes de decoloración puede constatar, además, que de los 43 valores citados cinco corresponden a una cinética de segundo orden y el resto a cinéticas de primer o seudoprimer orden, donde el valor ajustado en nuestro trabajo (1.74 1/min) es el mayor.

Utilizando TM en el reactor continuo se logra una mejora en la decoloración superior al 80 % una vez que el reactor entra en estado estacionario. Mediante la simulación dinámica se encontró que los valores de las concentraciones de cada unidad coinciden con las determinadas en el ensayo cuando el reactor se encuentra en estado estacionario, pero dicho estado se alcanza en un tiempo menor al real. Esto significa que mientras el tiempo de residencia ideal es de 3.2 min, el real es mayor (cercano al doble de dicho valor).

## CONCLUSIONES

Se demostró que el cloroformo puede utilizarse eficazmente como sinergizante en la decoloración sonoquímica del anaranjado de metilo, lo cual se verificó utilizando un reactor por lotes y uno continuo. En el primero se observó un aumento estadísticamente significativo en la constante de velocidad de primer orden superior a 400 veces respecto a la decoloración sin el agregado de TM. Para el caso del reactor continuo la capacidad de decoloración aumentó en más de 30 veces con el agregado de cloroformo.

**CUADRO VI.** DEGRADACIÓN DEL ANARANJADO DE METILO (AM) EN REACTORES POR LOTES MEDIANTE DIFERENTES PROCESOS

Concentración inicial AM	Proceso	Degradación (%)	Tiempo	Constante de degradación	Referencia
100 mg/L	US (40 kHz – 400 W)	0	120 min	---	Chen et al. 2008
	Fenton	80			
	US (40 kHz – 400 W) + Fenton	86			
10 ppm	UV + ZnO	100	60 min	---	Zyoud et al. 2015
40 ppm	UV + ZnO	40			
---	US (400 W)	5	90 min	---	Cheng et al. 2012
	TiO <sub>2</sub> (2 g/L)	8		---	
	US (400W) + TiO <sub>2</sub> (2 g/L)	13		0.0025 1/min	
	UV (11 W) + TiO <sub>2</sub> (2 g/L)	66		0.0125 1/min	
	US (400 W) + UV (11 W) + TiO <sub>2</sub> (2 g/L)	93		0.0310 1/min	
25 mg/l	US (28 kHz – 400 W) - pH: 7	15	100 min	0.00155 1/min	Cui et al. 2011
	TiO <sub>2</sub> (0.5 g/L) + UV (30 W) - pH: 7	28		0.00323 1/min	
	US (28 kHz – 400 W) + UV (30 W) + TiO <sub>2</sub> (2 g/L) - pH: 7	33		0.00388 1/min	
	US (28 kHz – 400 W) - pH: 4	15		0.00155 1/min	
	TiO <sub>2</sub> (0.5 g/L) + UV (30 W) - pH: 4	41		0.00500 1/min	
	US (28 kHz – 400 W) + UV (30 W) + TiO <sub>2</sub> (2 g/L) - pH: 4	62		0.00938 1/min	
10 ppm	Fe <sup>0</sup> (10 mg) + oscuridad	23	16 min	0.005 1/min	Gomathi-Devi et al. 2009
	Fe <sup>0</sup> (10 mg) + PSA (40 ppm) + oscuridad	47		0.0136 1/min	
	Fe <sup>0</sup> (10 mg) + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (10 ppm) + oscuridad	75		0.025 1/min	
	Fe <sup>0</sup> (10 mg) + UV (125 W)	61		0.0177 1/min	
	Fe <sup>0</sup> (10 mg) + PSA (40 ppm) + UV (125 W)	71		0.0297 1/min	
	Fe <sup>0</sup> (10 mg) + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (10 ppm) + UV (125 W)	100		0.1025 1/min	
20 mg/L	UV + TiO <sub>2</sub> (0.5 g/L)	100	75 min	---	Hernández et al. 2012
80 mg/L	UV + TiO <sub>2</sub> (0.5 g/L)		420 min	---	
100 mmol/L	US (20 kHz – 40 W)	4	120 min	---	Paniwnyk et al. 2010
	US (40 kHz – 40 W)	1			
	US (512 kHz – 40 W)	19			
	US (850 kHz – 40 W)	52			
10 mg/L	US (40 kHz – 50 W)	16	150 min	---	Wang et al. 2005
	US (40 kHz – 50 W) + TiO <sub>2</sub> (0.5 g/L) anatase	42			
	US (40 kHz – 50 W) + TiO <sub>2</sub> (0.5 g/L) rutilo	97			
100 mg/L	MI (2450 MHz – 500 W)	2	8 min	---	Wang et al. 2011
	Fenton	50			
	MI (2450 MHz – 500 W) + Fenton	100			
5.4 10 <sup>-5</sup> mol/L	Fenton	---	---	4.93 10 <sup>4</sup> 1/(M . min)	Youssef et al. 2016
20 mg/L	TiO <sub>2</sub> SGE + oscuridad	42		---	
	TiO <sub>2</sub> SGE + UV	50			
50 mg/L	TiO <sub>2</sub> SGE + UV (15 °C)	29	12 h	0.00030 1/(% . min)	Pang y Song 2012
	TiO <sub>2</sub> SGE + UV (25 °C)	24		0.00098 1/(% . min)	
	TiO <sub>2</sub> SGE + UV (35 °C)	20		0.00250 1/(% . min)	

US: ultrasonido, UV: ultravioleta, PSA: persulfato de amonio, MI: microondas, SGE: soportado sobre grafito expandido, SPE: soportado sobre perileno, LS: luz solar, LSS: luz solar simulada, HPA: ácido fosfotúngstico, CH: cavitación hidrodinámica, SAI: soportado sobre acero inoxidable



**CUADRO VI.** DEGRADACIÓN DEL ANARANJADO DE METILO (AM) EN REACTORES POR LOTES MEDIANTE DIFERENTES PROCESOS

Concentración inicial AM	Proceso	Degradación (%)	Tiempo	Constante de degradación	Referencia
0.01 mM	TiO <sub>2</sub> SPE + oscuridad	0	6 h	---	Zhiyong et al. 2008
	LSS (90 mW/cm <sup>2</sup> ) + PE	8			
	TiO <sub>2</sub> SPE + LSS (90 mW/cm <sup>2</sup> )	100			
	TiO <sub>2</sub> SPE + LSS (60 mW/cm <sup>2</sup> )	90			
	LSS (90 mW/cm <sup>2</sup> ) + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1 mM)	25			
	LSS (90 mW/cm <sup>2</sup> ) + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (2 mM)	35			
5 mg/L	0.6 g/L HPA + UV (254 nm – 30 W)	98	60 min	0.0471 1/ min	Zhong 2013
10 mg/L		80		0.0271 1/ min	
20 mg/L		53		0.0150 1/ min	
0.3 g/L	<i>Perreniporia tephropora</i> (30 °C)	71	15 días	---	Mounguengui et al. 2014
0.2 g/L		100	7 días		
---	Cenizas de cáscara de arroz	53	7 h	0.02465 1/(mM . min)	Purbaningtiyas et al. 2015
10 mg/L	8 mg/L Cl <sub>2</sub> O + CH (25 °C – 0.6 MPa)	22	40 min	---	Yang et al. 2017
	8 mg/L Cl <sub>2</sub> O + CH (40 °C – 0.6 MPa)	38			
	8 mg/L Cl <sub>2</sub> O + CH (35 °C – 0.4 MPa)	71			
	100 mg Bi <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + LS + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	100	70 min	6.2 10 <sup>-4</sup> 1/min	Suresh et al. 2015
	100 mg Bi <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	35	120 min	3.3 10 <sup>-5</sup> 1/min	
	100 mg Bi <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + LS	5	60 min	3.3 10 <sup>-5</sup> 1/min	
5 mg/L	UV (12 W) + 150 mg TiO <sub>2</sub>	85	210 min	0.0107 1/min	Koohestani y Sadrnezhaad 2016
	UV (12 W) + 150 mg (TiO <sub>2</sub> + 5 % CuO)	86		0.0110 1/min	
	UV (12 W) + 150 mg (TiO <sub>2</sub> + 10 % CuO)	90		0.0123 1/min	
	UV (12 W) + 150 mg (TiO <sub>2</sub> + 15 % CuO)	74		0.0075 1/min	
	UV (12 W) + 150 mg CuO	40		0.0021 1/min	
25 ppm	TiO <sub>2</sub> + UV	100	---	---	Kumar y Pandey 2017
100 ppm		48			
1 mM	UV (365 nm – 15 W)	2	170 min	---	Kodom et al. 2012
	UV (365 nm – 15 W) + TiO <sub>2</sub> / SAI	43		0.00315 1/min	
	UV (365 nm – 15 W) + TiO <sub>2</sub> / vidrio : SnO <sub>2</sub> : F	58		0.00508 1/min	
	UV (365 nm – 15 W) + TiO <sub>2</sub> / SAI + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0.02 M)	80		---	
	UV (365 nm – 15 W) + TiO <sub>2</sub> / SAI + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0.2 M)	92			
20 mg/L	0.8 g/L TiO <sub>2</sub> (80 % anatase – 20 % rutilo) + UV (13.5 mW/cm <sup>2</sup> )	100	15 min	9.3 1/h	Marci et al. 2003
120 mg/L		95	6 h	0.6 1/h	
20 mg/L	0.8 g/L TiO <sub>2</sub> (anatase) + UV (13.5 mW/cm <sup>2</sup> )	---	---	2.4 1/h	
120 mg/L				0.4 1/h	
1 g/L	US (20 kHz - 70 W) + 1 g/L TiO <sub>2</sub> (150 – 280 nm)	62	1 h	---	Ali y Abdullah 2011
	US (20 kHz - 70 W) + 1 g/L TiO <sub>2</sub> (90 – 160 nm)	82			
10 mg/L	UV + 1 g/L ZnO (forma cilíndrica)	40	60 min	---	Tang 2013
	UV + 1 g/L ZnO (forma grano de arroz)	96			
	UV + 1 g/L ZnO (forma granular)	99			
400 mg/L	US (87.5 W) + O <sub>3</sub> (68.8 mg/L)	---	---	0.24 1/min	Zhang et al. 2006
	US (175 W) + O <sub>3</sub> (25.4 mg/L)			0.15 1/min	
	US (175 W) + O <sub>3</sub> (114.2 mg/L)			0.38 1/min	
135.3 mg/L	US (175 W) + O <sub>3</sub> (70.3 mg/L)	---	---	0.42 1/min	(este trabajo)
3.45 mg/L	US (20 kHz – 35 W)	17	45 min	0.004 1/min	
3.88 mg/L	US (20 kHz – 35 W) + TM (2 mL/L)	98	80 s	1.740 1/min	

US: ultrasonido, UV: ultravioleta, PSA: persulfato de amonio, MI: microondas, SGE: soportado sobre grafito expandido, SPE: soportado sobre perileno, LS: luz solar, LSS: luz solar simulada, HPA: ácido fosfotúngstico, CH: cavitación hidrodinámica, SAI: soportado sobre acero inoxidable

## REFERENCIAS

- Adeyuyi Y.G. (2005). Sonochemistry in environmental remediation. 1. Combinative and hybrid sonophotocatalytic oxidation processes for the treatment of pollutants in water. *Environ. Sci. Technol.* 39 (10), 3409-3420. DOI: 10.1021/es049138y
- Ahmad A.A. y Hameed B.H. (2010). Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. *J. Hazard. Mater.* 175 (1-3), 298-303. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.10.003
- Ahmed S., Rasul M.G., Martens W.N. y Hashib M.A. (2011). Advances in heterogeneous photocatalytic degradation of phenols and dyes in wastewater: a review. *Water Air Soil Poll.* 215 (1-4), 1-39. DOI: 10.1007/s11270-010-0456-3
- Arslan-Alaton I., Tureli G. y Olmez-Hanci T. (2009). Treatment of azo-dyes production wastewater using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology. *J. Photoch. Photobio. A* 202, 142-153. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2008.11.019
- Arlt V.M. (2002). Metabolic activation of the environmental contaminant 3 nitrobenzanthrone by human acetyltransferases and sulfotransferase. *Carcinogenesis* 23 (11), 1937-1945. DOI: 10.1093/carcin/23.11.1937
- Bafana A., Devi S.S. y Chakrabarti T. (2011). Azo dyes: past, present and the future. *Environ. Rev.* 19, 350-370. DOI: 10.1139/a11-018
- Bhatnagar A. y Cheung H.M. 1994. Sonochemical destruction of chlorinated C1 and C2 volatile organic compounds in dilute aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.* 28 (8), 1481-1486. DOI: 10.1021/es00057a016
- Bejarano-Pérez N.J. y Suárez-Herrera M.F. (2008). Sonochemical and sonophotocatalytic degradation of malachite Green: The effect of carbon tetrachloride on reaction rates. *Ultrason. Sonochem.* 15, 612-617. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2007.09.009
- Chakinala A.G., Gogate P.R., Chand R., Bremner D.H., Molina R. y Burgess A.E. (2008). Intensification of oxidation capacity using chloroalkanes as additives in hydrodynamic and acoustic cavitation reactors. *Ultrason. Sonochem.* 15, 164-170. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2007.02.008
- Chen C., Cheng J., Pang C. y Zheng Z. (2008). Degradation of azo dyes by hybrid ultrasound – Fenton reagent. *Memorias. 2<sup>nd</sup> International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering.* Shanghai. 16 al 18 de mayo, 2008. pp. 3600-3603. DOI: 10.1109/ICBBE.2008.402
- Cheng Z., Quan X., Xiong Y., Yang L. y Huang Y. (2012). Synergistic degradation of methyl orange in a ultrasound intensified photocatalytic reactor. *Ultrason. Sonochem.* 19, 1027-1032. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2012.02.008
- Chung K.T., Stevens S.E. y Cerniglia C.E. (1992). The reduction of azo dyes by the intestinal microflora. *Crit. Rev. Microbiol.* 18 (3), 175-190. DOI: 10.3109/10408419209114557
- Collier S.W., Storm, J.E. y Bronaugh J.L. (1993). Reduction of azo dyes during in vitro percutaneous absorption. *Toxicol. Appl. Pharm.* 118 (1), 73-79. DOI: 10.1006/taap.1993.1011
- Crini G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource Technol.* 97 (9), 1061-1065. DOI: 10.1016/j.biortech.2005.05.001
- Cui P., Chen Y. y Chen G. (2011). Degradation of low concentration methyl orange in aqueous solution through sonophotocatalysis with simultaneous recovery of photocatalyst by ceramic membrane microfiltration. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 3947-3954. DOI: 10.1021/ie100832q
- Demirbas A. (2009). Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review. *J. Hazard. Mater.* 167 (1-3), 1-9. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.12.114
- Dutta S., Ghosh A., Moi S.C. y Saha R. (2015) Application of response surface methodology for optimization of reactive azo dyes degradation process by Fenton's oxidation. *IJESD* 6 (11), 818-823. DOI: 10.7763/ijesd.2015.v6.705
- Eren Z. e Ince N.H. (2010). Sonolitic and sonocatalytic degradation of azo dyes by low and high frequency ultrasound. *J. Hazard. Mater.* 177, 1019-1024. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.01.021
- Eren Z. (2012). Ultrasound as a basic and auxiliary process for dye remediation: A review. *J. Environ. Manage.* 104, 127-141. DOI: 10.1016/j.jenvman.2012.03.028
- Essadki A.H., Bennajah M., Gourich B., Vial C., Azzi M. y Delmas H. (2008). Electrocoagulation/electroflotation in an external-loop airlift reactor – Application to the decolorization of textile dye wastewater: A case study. *Chem. Eng. Process.* 47 (8), 1211-1223. DOI: 10.1016/j.cep.2007.03.013
- Eyvaz M., Kirlaroglu M., Aktas T.S. y Yuksel E. (2009). The effects of alternating current electrocoagulation on dye removal from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* 153 (1-3), 16-22. DOI: 10.1016/j.cej.2009.05.028
- Fang R., Cheng X. y Xu X. 2010. Synthesis of lignin-base cationic flocculant and its application in removing anionic azo-dyes from simulated wastewater. *Bioresource Technol.* 101 (19), 7323-7329. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.04.094
- Ghodbane H. y Hamdaoui O. (2009). Intensification of sonochemical decolorization of anthraquinonic dye

- Acid Blue 25 using carbon tetrachloride. *Ultrason. Sonochem.* 16, 455-461.  
DOI: 10.1016/j.ultsonch.2008.12.005 z
- Gnumeric (2014) The Gnumeric spreadsheet (version 1.12.17) [en línea]. <http://www.gnumeric.org> 21/11/2018
- Gogate P.R. (2008). Cavitation reactor for process intensification of chemical processing applications: A critical review. *Chem. Eng. Process.* 47, 515-527.  
DOI: 10.1016/j.ccep.2007.09.014
- Gomathi-Devi I., Girish - Kumar S., Mohan - Reddy K. y Munikrishna C. (2009). Photo degradation of methyl orange an azo dye by advanced Fenton process using zero valent metallic iron: Influence of various reaction parameters and its degradation mechanism. *J. Hazard. Mater.* 164, 459-467.  
DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.08.017
- Grassi E., Scodeller P., Filiel N., Carballo R. y Levin L. (2011). Potential of *Trametes trogii* culture fluids and its purified laccase for the decolorization of different types of recalcitrant dyes without the addition of redox mediators. *Int. Biodeter. Biodegr.* 65, 635-643.  
DOI: 10.1016/j.ibiod.2011.03.007
- Greluk M. y Hubicki Z. (2013). Evaluation of polystyrene anion exchange resin for removal of reactive dyes from aqueous solutions. *Chem. Eng. Res. Des.* 91, 1343-1351. DOI: 10.1016/j.cherd.2013.01.019
- Guettai N. y Amar H.A. (2005). Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part II: kinetics study. *Desalination* 185, 439-448. DOI: 10.1016/j.desal.2005.04.049
- Guivarch E., Trevin S., Lahitte C. y Oturan M.A. (2003). Degradation of azo dyes in water by Electro-Fenton process. *Environ. Chem. Lett.* 1, 38-44.  
DOI: 10.1007/s10311-002-0017-0
- Guo W., Shi Y., Wang H., Yang H. y Zhang G. (2010). Intensification of sonochemical degradation of antibiotics levofloxacin using carbon tetrachloride. *Ultrason. Sonochem.* 17, 680-684.  
DOI: 10.1016/j.ultsonch.2010.01.004
- Guo W., Yang Z., Zhou X.J. y Wu Q. (2015). Degradation and mineralization of dyes with advanced oxidation processes (AOPs): A brief review. *Memorias. International Forum on Energy, Environment Science and Materials. Shenzhen, China.* 25 al 26 de setiembre, 2015, pp. 341-344. DOI: 10.2991/ifeesm-15.2015.64
- Haji S., Benstaali B. y al-Bastaki N. (2011). Degradation of methyl orange by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process. *Chem. Eng. J.* 168, 134-139.  
DOI: 10.1016/j.cej.2010.12.050
- Hakamada M., Matsuzawa T. y Mabuchi M. (2014). Fabrication and catalytic decoloration capacity of nanodendritic metals. *Mater. Trans.* 55 (3), 534-538.  
DOI: 10.2320/matertrans.MBW201310
- Hernández J.M., García L.A., García R., Cueto A. y Carmoña J.A. (2012). Estudio cinético de la fotodegradación del naranja de metilo en presencia de TiO<sub>2</sub>: efecto de la fuente de radiación U.V., concentración del azo-colorante y del catalizador. *Av. Cienc. Ing.* 3 (2), 25-34.
- Jagruiti B. (2015). Evaluation of azo dyes toxicity using some haematological and histopathological alterations in fish *Catla catla*. *Int. J. Biol. Biomol. Agric. Food Biotech. Eng.* 9 (5), 458-461.  
DOI: 10.1999/1307-6892/24396
- Joshi S.M., Inamdar S.A., Telke A.A., Tamboli D.P. y Govindwar S.P. (2010). Exploring the potential of natural bacterial consortium to degrade mixture of dyes and textile effluent. *Int. Biodeter. Biodegr.* 64, 622-628.  
DOI: 10.1016/j.ibiod.2010.07.001
- Kalra S.S., Mohan S., Sinha A. y Singh G. (2011). Advanced oxidation processes for treatment of textile and dye wastewater: a review. *Memorias. International Conference on Environmental Science and Technology. Singapur.* 26 al 28 de febrero, 2011. pp. 271-275
- Karcher S., Kormmüller A. y Jekel M. (2002). Anion exchange resins for removal of reactive dyes from textile wastewaters. *Water Res.* 36, 4717-4724.  
DOI: 10.1016/s0043-1354(02)00195-1
- Karthikeyan K., Nanthakumar K., Shanthi K. y Lakshmanaperumalsamy P. (2010). Response surface methodology for optimization of culture conditions for dye decolorization by a fungus, *Aspergillus niger* HM11 isolated from dye affected soil. *Iran J. Microbiol.* 2 (4), 213-222
- Kaushik P. y Malik A. (2009). Fungal dye decolourization: recent advances and future potential. *Environ. Int.* 35 (1), 127-141. DOI: 10.1016/j.envint.2008.05.010
- Khehra M.S., Saini H.S., Sharma D.K., Chadha B.S. y Chimni S.S. (2005). Comparative studies on potential of consortium and constituent pure bacterial isolates to decolorize azo dyes. *Water Res.* 39, 5135-5141.  
DOI: 10.1016/j.watres.2005.09.033
- Kieffer L.A., de la Sierra P.M., Devercelli M., Luna J.A., Claret M. y Leiz E. (2015). Ensayos en laboratorio para el control de floraciones algales mediante ultrasonido. *Ciencia, Docencia y Tecnología* 26 (50), 224-243
- Kodom T., Amouzou E., Djaneye-Bo G. y Moctar-Bawa L. (2012). Photocatalytic discoloration of methyl orange and indigo carmine on TiO<sub>2</sub> (P25) deposited on conducting substrates: Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. *Int. J. Chem. Technol.* 4 (2), 45-56.  
DOI: 10.3923/ijct.2012.45.56
- Konstantinou I.K. y Albanis T.A. (2004). TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. A review. *Appl. Catal. B-Environ.* 49, 1-14.  
DOI: 10.1016/j.apcatb.2003.11.010

- Koohestani H. y Sadrnezhaad S. K. (2016). Photocatalytic degradation of methyl orange and cyanide by using TiO<sub>2</sub>/CuO composite. *Desalin. Water Treat.* 57 (46), 22029-22038. DOI: 10.1080/19443994.2015.1132395
- Kumar A. y Pandey G. (2017). A review on the factors affecting the photocatalytic degradation of hazardous materials. *Material Sci. Eng. Int. J.* 1 (3), 106-114. DOI: 10.15406/mseij.2017.01.00018
- Levin L., Melignani E. y Ramos A.M. (2010). Effect of nitrogen sources and vitamins on ligninolytic enzyme production by some white-rot fungi. Dye decolorization by selected culture filtrates. *Bioresource Technol.* 101 (12), 4554-4563. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.01.102
- Lim S.L., Chu W.L. y Phang S.M. (2010). Use of *Chlorella vulgaris* for bioremediation of textile wastewater. *Bioresource Technol.* 101 (19), 7314-7322. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.04.092
- Madhavan J., Grieser F. y Ashokkumar M. (2010). Degradation of orange-G by advanced oxidation processes. *Ultrason. Sonochem.* 17, 338-343. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2009.10.008
- Mahamuni N.N. y Adewuyi Y.G. (2010). Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for wastewater treatment: A review with emphasis on cost estimation. *Ultrason. Sonochem.* 17, 990-1003. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2009.09.005
- Marci G., Augugliaro V., Bianco P. A., Baiocchi C., Garcia-Lopez E., Loddo V., Palmisano L., Pramauro E. y Schiavello M. (2003). Photocatalytic oxidation of methyl-orange in aqueous suspension: Comparison of the performance of different polycrystalline titanium dioxide. *Ann. Chim - Rome* 93 (7-8), 639-648
- Matouq M., Al-Anber Z., Susumu N., Tagawa T. y Karapanagioti H. (2014). The kinetic of dyes degradation resulted from food industry in wastewater using high frequency of ultrasound. *Sep. Purif. Technol.* 135, 42-47. DOI: 10.1016/j.seppur.2014.08.002
- Ali S.A. y Abdullah A.Z. (2011). Sonocatalytic degradation of methyl orange dye in aqueous effluents. *Memorias. International Conference on Environment and Industrial Innovation. Kuala Lumpur, Malaysia.* 4 al 5 de junio, 2011, pp. 296-302
- Modi H.A., Rajput G. y Ambasana C. (2010). Decolorization of water soluble azo dyes by bacterial cultures, isolated from dye house effluent. *Bioresour. Technol.* 101, 6580-6583. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.03.067
- Moghaddam S.S., Moghaddam M.R.A. y Arami M. (2010). Coagulation / flocculation process for dye removal using sludge from water treatment plant: Optimization through response surface methodology. *J. Hazard. Mater.* 175 (1-3), 651-657. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.10.058
- Mounguengui S., Atteke C., Saha T. J., Ndikontar M.K., Dumarcay S. y Gerardin P. (2014). Discoloration and biodegradation of two dyes by white-rot fungi *Peren-niporia tephropora* MUCL 47500 isolated in Gabon. *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci.* 3 (6), 731-741.
- Mui E.L., Cheung W.H., Valix M. y McKay G. (2010). Dye adsorption onto activated carbons from tyre rubber waste using surface coverage analysis. *J. Colloid Interf. Sci.* 347 (2), 290-300. DOI: 10.1016/j.jcis.2010.03.061
- Novotny C., Dias N., Kapanen A., Malachova K., Vandrov-cová M., Itavaara M. y Lima N. (2006). Comparative use of bacterial, algal and protozoan test to study toxicity of azo- and anthraquinone dyes. *Chemosphere* 63, 1436-1442. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2005.10.002
- Okitsu K., Kawasaki K., Nanzai B., Takenaka N. y Bando H. (2008). Effect of carbon tetrachloride on sonochemical decomposition of methyl orange in water. *Chemosphere* 71, 36-42. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.10.056
- Omar H.H. (2008). Algal decolorization and degradation of monoazo and diazo dyes. *Pak. J. Biol. Sci.* 11 (10), 1310-1316. DOI: 10.3923/pjbs.2008.1310.1316
- Paniwnyk L., Larpparisudthi O. y Mason T.J. (2010). Degradation of water pollutants using ultrasound. *Memorias. Proceedings of 20th International Congress on Acoustics. Sydney, Australia.* 23 al 27 de agosto, 2010, pp. 1-4
- Pang Y.L., Abdullah A.Z. y Bhatia S. (2011). Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater. *Desalination* 277, 1-14. DOI: 10.1016/j.desal.2011.04.049
- Pang X. y Song M. (2012). Study on the discolored thermodynamics and kinetics of methyl orange on expanded graphite loaded with titania. *Int. J. Chem. Tech. Res.* 4 (1), 346-355.
- Paszczynski A., Pasti-Grigsby M.B., Goszczynski S., Crawford R.L. y Crawford D.L. (1992). Mineralization of sulfonated azo dyes and sulfanilic acid by *Phanerochaete chrysosporium* and *Streptomyces chromofuscus*. *Appl. Environ. Microb.* 58 (11), 3598-3604.
- Peralta-Zamora P., Kunz A., Gomes de Moraes S., Pellegrini R., Campos - Moleiro P., Reyes J. y Durán N. (1999). Degradation of reactive dyes I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes. *Chemosphere* 38 (4), 835-852. DOI: 10.1016/s0045-6535(98)00227-6
- Phugare S.S., Kalyani D.C., Patil A.V. y Jadhav J.P. (2011). Textile dye degradation by bacterial consortium and subsequent toxicological analysis of dye and dye metabolites using cytotoxicity, genotoxicity and oxidative stress studies. *J. Hazard Mater.* 186 (1), 713-723. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.11.049

- Purbaningtias T. E., Wiyantoko B., Kurniawati P. y Ruwindya Y. (2015). Removal of methyl orange in aqueous solution using rice husk. *Memorias. 1er International Seminar on Chemical Education*. Yakarta, Indonesia. 30 de setiembre, 2015, pp. 241-246.
- Rajaguru P., Fairbairn L.J., Ashby J., Willington M.A., Turner S., Woolford L.A., Chinnasamy N. y Rafferty J.A. (1999). Genotoxicity studies on the azo dye Direct Red 2 using the in vivo mouse bone marrow micronucleus test. *Mutat. Res.* 444, 175-180.  
DOI: 10.1016/s1383-5718(99)00081-9
- Rauf M.A. y Ashraf S.S. (2009). Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chem. Eng. J.* 151, 10-18.  
DOI: 10.1016/j.cej.2009.02.026
- Robinson T. y Nigam P. (2008). Remediation of textile dye waste water using a white-rot fungus *Bjerkandera adusta* through solid-state fermentation (SSF). *Appl. Biochem. Biotech.* 151 (2-3), 618-628.  
DOI: 10.1007/s12010-008-8272-6
- Royer B., Cardoso N.F., Lima E.C., Ruiz V.S.O., Macedo T.R. y Airoidi C. (2009). Organofunctionalized kenyaite for dye removal from aqueous solution. *J. Colloid. Interf. Sci.* 336, 398-405.  
DOI: 10.1016/j.jcis.2009.04.025
- Sanghi R., Bhattacharya B. y Singh V. (2007). Seed gum polysaccharides and their grafted co-polymers for the effective coagulation of textile dye solutions. *React. Funct. Polym.* 67 (6), 495-502.  
DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2007.02.012
- Saratale R.G., Saratale G.D., Chang J.S. y Govindwar S.P. (2011). Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: a review. *J. Taiwan Inst. Chem. E.* 42, 138-157.  
DOI: 10.1016/j.jtice.2010.06.006
- Scilab (2017). Scilab enterprise (versión 6.0.1) [en línea]. <https://www.scilab.org> 21/11/2018
- Shu H.Y. y Huang C.R. (1995). Degradation of commercial azo dyes in water using ozonation and UV enhanced ozonation process. *Chemosphere* 31 (8), 3813-3825.  
DOI: 10.1016/0045-6535(95)00255-7
- Sigma-Aldrich (2004). Material safety data sheet [en línea]. <http://www.glue.umd.edu/~choi/MSDS/Sigma-Aldrich/METHYL%20ORANGE.pdf> 21/11/2018
- Suresh P., Umabala A.M. y Prasada-Rao A.M. (2015). Rapid sun light degradation of rhodamine-B, methylene blue, methyl orange, congo red and their binary mixtures using suprastoichiometric bi – molybdate. *Int. J. Eng. Appl. Sci.* 2 (8), 2994-3661
- Tang C.W. (2013). Study of photocatalytic degradation of methyl orange on different morphologies of ZnO catalysts. *Mod. Res. Catal.* 2 (2), 19-24.  
DOI: 10.4236/mrc.2013.22003
- Tehrani-Bagha A.R., Mahmoodi N.M. y Menger F.M. (2010). Degradation of a persistent organic dye from colored textile wastewater by ozonation. *Desalination* 260, 34-38. DOI: 10.1016/j.desal.2010.05.004
- Thompson L.H. y Doraiswamy L.K. (1999). Sonochemistry: science and engineering. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (4), 1215-1249. DOI: 10.1021/ie9804172
- TTI (2016). Safety data sheet. Taylor Technologies Inc. [en línea]. <https://www.taylor technologies.com/en/Image/GetDocument/2021/11/2018>
- Umbuzeiro G.A., Freeman H., Warren S.H., Kummrow F. y Claxton L.D. (2005). Mutagenicity evaluation of the commercial product CI Disperse Blue 291 using different protocols of the Salmonella assay. *Food Chem. Toxicol.* 43, 49-56. DOI: 10.1016/j.fct.2004.08.011
- Urmi S.A., Kurny A.S.W. y Gulshan F. (2015). Decolorization of methyl orange using mill scale by photo-Fenton reaction. *Procedia Eng.* 105, 844-851.  
DOI: 10.1016/j.proeng.2015.05.100
- Wang J., Guo B., Zhang X., Zhang Z., Han J. y Wu J. (2005). Sonocatalytic degradation of methyl orange in the presence of TiO<sub>2</sub> catalysts and catalytic activity comparison of rutile and anatase. *Ultrason. Sonochem.* 12, 331-337.  
DOI: 10.1016/j.ultsonch.2004.05.002
- Wang L., Zhu L., Luo W., Wu Y. y Tang H. (2007). Drastically enhanced ultrasonic decolorization of methyl orange by adding CCl<sub>4</sub>. *Ultrason. Sonochem.* 14, 253-258. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2006.05.004
- Wang H., Niu J., Long X. y He Y. (2008). Sonophotocatalytic degradation of methyl orange by nano-sized Ag/TiO<sub>2</sub> particles in aqueous solutions. *Ultrason. Sonochem.* 15, 386-392.  
DOI: 10.1016/j.ultsonch.2007.09.011
- Wang S. (2008). A comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. *Dyes Pigm.* 76, 714-720.  
DOI: 10.1016/j.dyepig.2007.01.012
- Wang F., Zhang H., Chen Z., Zhang M. y Zhang L. (2011). Kinetics and possible mechanism of the degradation of methyl orange by microwave assisted with Fenton reagent. *Memorias. 5th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering*. Wuhan, Hubei, China. 10 al 12 de mayo, 2011, pp. 1-4.  
DOI: 10.1109/icbbe.2011.5781008
- Wang S., Sugamori K.S., Breneman D., Hsu I., Calce A. y Grant D.M. (2012). Influence of arylamine N-acetyltransferase, sex, and age on 4-aminobiphenil-induced in vivo mutant frequencies and spectra in mouse liver. *Environ. Mol. Mutagen.* 53, 350-357.  
DOI: 10.1002/em.21695
- Wang X., Wang L.G., Li J.B., Qiu J.J., Cai C. y Zhang H. (2014). Degradation of Acid Orange 7 by persulfate

- activated with zero valent iron in the present of ultrasonic irradiation. *Sep. Purif. Technol.* 122, 41-46. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.10.037
- Wang Y., Gai L., Ma W., Jiang H., Peng X. y Zhao L. (2015). Ultrasound-assisted catalytic degradation of methyl orange with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/polyaniline in near neutral solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54, 2279-2289. DOI: 10.1021/ie504242k
- Wang Z., Ai L., Huang Y., Zhang J., Li S., Chen J. y Yang F. (2017). Degradation of azo dye with activated peroxylgens: when zero-valent iron meets chloride. *RSC Adv.* 7, 30941-30948. DOI: 10.1039/c7ra03872k
- Wu J., Doan H. y Upreti S. (2008). Decolorization of aqueous textile reactive dye by ozone. *Chem. Eng. J.* 142, 156-160. DOI: 10.1016/j.cej.2007.11.019
- Wu J., Zhang H. y Qiu J.J. (2012). Degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by a novel electro/Fe<sup>2+</sup>/peroxydisulfate process. *J. Hazard. Mater.* 215-216, 138-145. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.02.047
- Yang S., Jin R., He Z., Qiao Y. y Liu X (2017). Degradation of methyl orange using hydrodynamic cavitation technology combined with chlorine dioxide oxidation: optimization using box-behken design (BBD), *Chem. Eng. Trans.* 59, 1063-1068. DOI: 10.3303/CET1759178
- Youssef N.A., Shaban S.A., Ibrahim S.A. y Mahmoud S.A. (2016). Degradation of methyl orange using Fenton catalytic reaction. *Egypt. J. Pet.* 25, 317-321. DOI: 10.1016/j.ejpe.2015.07.017
- Yuan N., Zhang G., Guo S. y Wan Z. (2016). Enhanced ultrasound-assisted degradation of methyl orange and metronidazole by rectorite-supported nanoscale zero-valent iron. *Ultrason. Sonochem.* 28, 62-68. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2015.06.029
- Zhang H., Duan L. y Zhang D. (2006). Decolorization of methyl orange by ozonation in combination with ultrasonic irradiation. *J. Hazard. Mater.* 138 (1), 53-59. DOI:10.1016/j.jhazmat.2006.05.034
- Zhao H., Zhang G. y Zhang Q. (2014). MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> for catalytic ultrasonic degradation of methyl orange. *Ultrason. Sonochem.* 21 (3), 991-996. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2013.12.002
- Zhiyong Y., Keppner H., Laub D., Mielezarski E., Mielezarski J., Kiwi-Minsker L., Renken A. y Kiwi J. (2008). Photocatalytic discoloration of Methyl Orange on innovative parylene-TiO<sub>2</sub> flexible thin films under simulated sunlight. *Appl. Catal. B-Environ.* 79 (1), 63-71. DOI: 10.1016/j.apcatb.2007.10.006
- Zhong J. (2013). Photocatalytic decolorization of methyl orange solution with phosphotungstic acid. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 32 (1), 57-65.
- Zyoud A., Zu'bi A., Helal M.H.S., Park D., Campet G. y Hilal H.S. (2015). Optimizing photo-mineralization of aqueous methyl orange by nano-ZnO catalyst under simulated natural conditions. *J. Environ. Health Sci.* 13, 1-10. DOI: 10.1186/s40201-015-0204-0