

Universidad Católica de Santa María
Facultad de Arquitectura e Ingenierías Civil y del
Ambiente
Escuela Profesional de Ingeniería Ambiental



**COMPARACIÓN DE TRATAMIENTOS DE OXIDACIÓN AVANZADA,
CARBÓN ACTIVADO Y FILTRACIÓN POR MEMBRANA PARA LA
REMOCIÓN DE COLORANTES UTILIZADOS EN INDUSTRIAS TEXTILES
DE LA CIUDAD DE AREQUIPA –PERÚ.**

Tesis presentada por la
Bachiller:

Vilca Quilla Jessica Manuela

para optar el Título Profesional
de **Ingeniera Ambiental**

Asesor (a):

**Mg. Chanove Manrique,
Andrea**

Co-Asesor:

**Ph.D. Gilberto Colina
Andrade**

Arequipa- Perú

2022

UCSM-ERP

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA
INGENIERIA AMBIENTAL
TITULACIÓN CON TESIS
DICTAMEN APROBACIÓN DE BORRADOR

Arequipa, 11 de Mayo del 2022

Dictamen: 000811-C-EPIA-2022

Visto el borrador del expediente 000811, presentado por:

2012100982 - VILCA QUILLA JESSICA MANUELA

Titulado:

**COMPARACIÓN DE TRATAMIENTOS DE OXIDACIÓN AVANZADA, CARBÓN ACTIVADO Y
FILTRACIÓN POR MEMBRANA PARA LA REMOCIÓN DE COLORANTES UTILIZADOS EN
INDUSTRIAS TEXTILES DE LA CIUDAD DE AREQUIPA ?PERÚ.**

Nuestro dictamen es:

APROBADO

**3043 - PAREDES ZAVALA JOSHELYN MARIANGELA
DICTAMINADOR**



**3124 - CAMPOS OLAZAVAL LIZBETH MARIANELLA
DICTAMINADOR**



**3196 - CHANOVE MANRIQUE ANDREA MARIETA
DICTAMINADOR**



DEDICATORIA

Dedicado a mí querida mamá, que gracias a su apoyo incondicional logre muchos de mis objetivos pues sin ella no lo habría logrado, a mi querido padre por sus consejos y su gran sentido del humor que siempre alegran mis días.

A mi hermana por ser siempre mi compañera y mejor amiga.

A Erick por siempre darme ánimos y motivación para seguir adelante.



AGRADECIMIENTO



*Doy gracias a Dios por haberme
bendecido con una familia maravillosa.*

*A la Universidad Católica Santa María, por prepararme
y ayudarme a llegar al punto en el que me encuentro.*

*Agradezco al proyecto MEMTECH por la financiación
de mi tesis y la oportunidad de pertenecer a un gran
equipo de investigación, que cada día me nutrió de
conocimiento.*

AGRADECIMIENTO

Un profundo agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencias, Tecnología e Innovación Tecnológica (CONCYTEC) y al Fondo Nacional de Desarrollo Científico, Tecnológico y de Innovación Tecnológica (FONDECYT) por dar financiamiento al proyecto "Uso de nanotecnología en el desarrollo de membranas para desalinización, purificación de agua, e industria alimentaria" que a su vez me permitió realizar mi tesis. En especial agradecimiento al Dr. Gilberto por todas sus enseñanzas, paciencia y motivación constante. Gracias infinitas por tanto Dr.

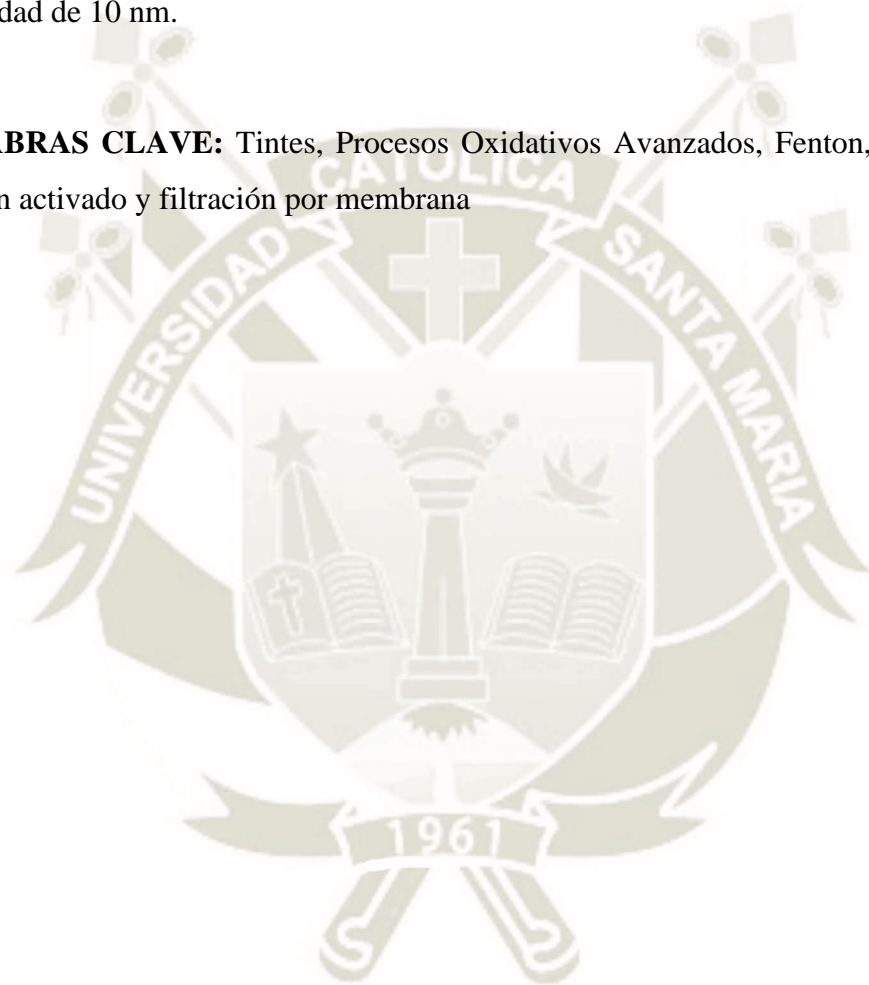


RESUMEN

La presente investigación tiene como objetivo comparar los tratamientos de oxidación avanzada, carbón activado y filtración por membrana para la remoción y degradación de colorantes utilizados en industrias textiles de la ciudad de Arequipa. Los métodos fueron escogidos arbitrariamente, sin embargo la filtración por membrana se usó por su disposición gracias al proyecto MEMTECH. Los efluentes generados producen un impacto negativo al ambiente cuando son descargados de manera inadecuada. El crecimiento demográfico, el desarrollo industrial a gran escala y las prácticas poco amigables con el ambiente, son factores que influyen en el deterioro de los ecosistemas. Se utilizaron tres colorantes de uso común en la industria textil, denominados comercialmente: Pardo B, Rojo G y Burdeos B. La caracterización de la estructura y dimensionamiento molecular de cada colorante se llevó a cabo mediante la aplicación del programa Gaussian versión 6 y la técnica de espectroscopia infrarroja FTIR. Se aplicaron tres tratamientos, el primero fue un proceso de oxidación avanzada (POA), Fenton y foto-Fenton, utilizando como catalizador al oxiclورو de hierro (FeClO), el segundo tratamiento fue un sistema de adsorción a flujo continuo utilizando carbón activado convencional (C-conv) y modificado con FeCl_3 (C- FeCl_3) y finalmente se aplicó un sistema de filtración utilizando membranas cerámicas tubulares de alúmina (Al_2O_3) inside-to-outside mode y tamaño de poro 10 y 70 nm, se acoplaron bombas peristálticas para hallar el flujo en cada membrana y su lavado posterior mediante retrolavado con agua destilada y etanol. Se utilizó la espectroscopia uv-vis, para la determinación y cuantificación de los colorantes en estudio. Adicionalmente, se aplicó la técnica de fluorescencia de RX, determinación de pH, cenizas y distribución de tamaño de partícula, para los adsorbentes utilizados. El porcentaje de degradación mediante los procesos Fenton y foto-Fenton fue de (58.55, 76.68 y 70.81) % y (73.94, 78.26 y 68.62 %) respectivamente para Pardo B, Rojo G y Burdeos B. Se obtuvo una serie de curvas Breakthrough para cada colorante aplicando los adsorbentes C-conv y C- FeCl_3 y se determinó el tiempo de ruptura y saturación en cada caso. Los parámetros columnares fueron calculados obteniendo porcentajes de remoción de C-conv: (73.42, 67.87 y 56.78) % y C- FeCl_3 : (65.89, 68.70 y 57.43) %, para el Pardo B, Rojo G y Burdeos B respectivamente. Se aplicó el modelo matemático de Tiempo de Servicio de Lecho Profundo (BDST), obteniendo los siguientes ajustes y constantes del modelo para el Pardo B, Rojo G y Burdeos B respectivamente: C-conv: No: (124.95, 189.18, 158.20) mg/L, K: (0.0058, 0.0032, 0.0036) L/mg.min, R²: (0.9889, 0.9743, 0.9550); C- FeCl_3 :

No: (112.66, 191.74, 212.02) mg/L, K: (0.0082, 0.0025, 0.0028) L/mg.min, R2: (0.9799, 0.9837, 0.9598) . El tratamiento a través de la membrana de 70 nm, generó un permeado del (80.5, 83 y 68.5) % para el Pardo B, Rojo G y Burdeos B respectivamente. El permeado obtenido con la membrana de 10 nm fue de (96, 94 y 76) % para Pardo B, Rojo G y Burdeos B, respectivamente. Finalmente, la comparación de los tres tratamientos aplicados fue establecida, obteniendo resultados satisfactorios mediante la aplicación de procesos foto-Fenton, adsorción con C-conv y filtración a través de membranas con porosidad de 10 nm.

PALABRAS CLAVE: Tintes, Procesos Oxidativos Avanzados, Fenton, Foto Fenton, Carbón activado y filtración por membrana



ABSTRACT

The present research aims to compare advanced oxidation, activated carbon and membrane filtration treatments for the removal and degradation of colorants used in textile industries in the city of Arequipa. The effluents generated produce a negative impact on the environment when they are discharged improperly. Population growth, large-scale industrial development and environmentally unfriendly practices are factors that influence the deterioration of ecosystems. Three dyes commonly used in the textile industry were used, commercially called: Brown B, Red G and Bordeaux B. The characterization of the structure and molecular dimensioning of each dye was carried out by applying the Gaussian program version 6 and the technique infrared spectroscopy FTIR. Three treatments were applied, the first was an advanced oxidation process (POA), Fenton and photo-Fenton, using iron oxychloride (FeClO) as a catalyst, the second treatment was a continuous flow adsorption system using conventional activated carbon (C-conv) and modified with FeCl_3 (C- FeCl_3) and finally a filtration system was applied using tubular ceramic membranes of alumina (Al_2O_3) inside-to-outside mode and pore size 10 and 70 nm, peristaltic pumps were coupled to find the flux in each membrane and its subsequent washing by backwashing with distilled water and ethanol. UV-vis spectroscopy was used for the determination and quantification of the dyes under study. Additionally, the RX fluorescence technique, determination of pH, ash and particle size distribution was applied for the adsorbents used. The percentage of degradation by the Fenton and photo-Fenton processes was (58.55, 76.68 and 70.81)% and (73.94, 78.26 and 68.62%) respectively for Pardo B, Rojo G and Bordeaux B. A series of Breakthrough curves was obtained for each dye applying the adsorbents C-conv and C- FeCl_3 and the breakdown and saturation time was determined in each case. The columnar parameters were calculated obtaining removal percentages of C-conv: (73.42, 67.87 and 56.78)% and C- FeCl_3 : (65.89, 68.70 and 57.43)%, for Brown B, Red G and Bordeaux B respectively. The mathematical model of Deep Bed Service Time (BDST) was applied, obtaining the following adjustments and model constants for Brown B, Red G and Bordeaux B respectively: C-conv: No: (124.95, 189.18, 158.20) mg / L, K: (0.0058, 0.0032, 0.0036) L / mg.min, R₂: (0.9889, 0.9743, 0.9550); C- FeCl_3 : No: (112.66, 191.74, 212.02) mg / L, K: (0.0082, 0.0025, 0.0028) L / mg.min, R₂: (0.9799, 0.9837, 0.9598). The treatment through the 70 nm membrane generated a permeate of (80.5, 83 and 68.5)% for Brown B, Red G and Bordeaux B respectively. The permeate obtained with the 10 nm membrane

was (96, 94 and 76)% for Brown B, Red G and Bordeaux B, respectively. Finally, the comparison of the three applied treatments was established, obtaining satisfactory results through the application of photo-Fenton processes, adsorption with C-conv and filtration through membranes with porosity of 10 nm.

KEY WORDS: Dyes, Advanced Oxidative Processes, Fenton, Photo Fenton, Activated carbon and membrane filtration.



INDICE

<i>DEDICATORIA</i>	3
<i>AGRADECIMIENTO</i>	4
RESUMEN	6
ABSTRACT	8
INDICE DE FIGURAS	13
INDICE DE TABLAS	15
INDICE DE ECUACIONES	16
INTRODUCCIÓN	17
CAPITULO I	19
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	20
1.1 DIAGNÓSTICO SITUACIONAL	20
1.2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA	21
1.3 ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN	24
1.4 OBJETIVOS	27
1.4.1. Objetivos General	27
1.4.2. Objetivos Específicos	28
1.5 HIPÓTESIS	28
1.6 JUSTIFICACIÓN:	28
1.6.1. Ambiental	28
1.6.2. Social	28
1.6.3. Económica	29
1.6.4. Tecnológica	30
1.6.5. Política	30
1.7 VARIABLES DE INVESTIGACION	30
1.6.1. Variables independientes	30
1.6.2. Variable dependiente	31
1.6.3. Operacionalización de variables	31
CAPITULO II	33
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	34
2.1. LEGAL NORMATIVO	34
2.2. MARCO CONCEPTUAL	39
2.2.1. Industria textil	39
2.2.2. Procesos de tintura y acabados	40
2.2.2.1. Proceso de tintura	40
2.2.2.2. Proceso de acabado	40
2.2.2.3. Procesos de estampación y acabados	40
	10

2.2.3. Colorante.....	41
2.2.3.1. Característica fisicoquímica del colorante	42
2.2.3.2. Clasificación de los colorantes	42
2.2.4. Aguas residuales de la industria textil.....	43
2.2.5. Efectos en el medio ambiente y en la salud.....	44
2.2.6. Tratamientos para aguas contaminadas con colorantes textiles	44
2.2.7. Tecnologías para aguas residuales	45
2.2.7.1. Proceso Fenton:	45
A. Proceso Fenton por catálisis homogénea.....	45
B. Procesos Fenton mediante catálisis heterogénea.....	46
2.2.7.2. Foto-Fenton	47
2.2.7.3. Catalizador FeOCl.....	47
2.2.7.4. Carbón activado.....	48
A. Características físico- químicas.....	49
B. Activación de los carbones.....	49
• Activación física.....	49
• Activación química	50
C. Reactivación del carbón	50
D. Sistema de tratamiento empleando carbón activado	50
E. Modelos matemáticos.....	52
2.2.7.5. Filtración por membrana	52
CAPITULO III	54
3. METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN	55
3.1. Tipo de investigación	55
3.2. Ubicación de estudio	55
3.3. Población, Muestra y muestreo	55
3.4. Materiales y equipos	55
3.5. Técnicas e instrumentos para recopilación de datos	57
3.5.1. Determinación de los principales colorantes utilizados en la industria textil	57
A. Identificación del colorante.....	57
B. Determinación y cuantificación de los colorantes por espectrofotometría uv-visible. 57	
C. Análisis de correlación del pH con respecto a la concentración de cada colorante. .	58
3.5.2. Remoción de los colorantes en estudio mediante oxidación avanzada, columnas de adsorción con carbón activado convencional y modificado químicamente y filtración por membrana.	59
3.5.2.1. Remoción de colorantes mediante oxidación avanzada	60

A.	Síntesis del catalizador:.....	60
B.	Experimentos de degradación con Fenton y foto Fenton.....	61
3.5.2.2.	Remoción de colorantes columnas de adsorción con carbón activado convencional y modificado químicamente.....	62
A.	Caracterización del carbón.....	62
B.	Distribución del Tamaño de Partícula (DTP) y diámetro de Partícula Promedio Efectivo (DPP).....	62
C.	Densidad Aparente en Base Seca.....	64
D.	Contenido Total de Cenizas.....	65
E.	Determinación del pH de los Carbones Activados (CAC y CAT).....	66
F.	Modificación del carbón activado.....	67
G.	Armado de columna de carbón activado.....	68
3.5.2.3.	Remoción de colorantes mediante sistema de filtración por membranas.....	70
3.5.3.	Comparación de tratamientos de oxidación avanzada, carbón activado y filtración por membrana para la remoción y degradación de colorantes usados en industrias textiles.	72
CAPITULO IV	73
4.	RESULTADOS Y DISCUSIONES	74
4.1.	Caracterización fisicoquímica de los colorantes.....	74
4.1.1.	Análisis de las estructuras moleculares de los colorantes.....	74
4.2.	Evaluación de la eficiencia de remoción de los colorantes mediante oxidación avanzada, columnas de adsorción con carbón activado convencional y modificado químicamente y filtración por membrana.....	79
4.2.1.	Tratamientos de oxidación avanzada Fenton y Foto Fenton.....	79
A.	Procesos de degradación mediante oxidación Fenton.....	79
B.	Procesos de degradación mediante oxidación Foto Fenton.....	83
4.2.2.	Tratamiento en columna de lecho fijo con carbón activo a flujo continuo.....	86
A.	Características fisicoquímicas cualitativas y cuantitativas generales del adsorbente.	86
B.	Curvas breakthrough de la adsorción los colorantes sobre lechos fijos de C-conv y C-FeCl3	89
4.2.3.	Tratamiento por ultrafiltración con membrana.....	104
A.	Rechazo de colorantes.....	105
4.3.	Comparación de tratamientos de oxidación avanzada, carbón activado y filtración por membrana para la remoción y degradación de colorantes usados en industrias textiles	106
CONCLUSIONES	107
RECOMENDACIONES	110
REFERENCIA	111

INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Flujograma mostrando el proceso de producción de textiles.....	41
Figura 2: Estructura cristalina (a)FeCl ₃ , (b)FeOCl.	47
Figura 3: Representación esquemática de los principales grupos superficiales que existen en un carbón.	48
Figura 4: Curva de ruptura típica del carbón activado mostrando el movimiento de la zona de transferencia de masa.....	51
Figura 5: Fotografía tomada a los colorantes estudiados: A)Pardo B, B) Rojo G y C)Burdeos B. 57	
Figura 6: Curvas de calibración: A)Pardo B, B)Burdeos y C)Rojo G.	58
Figura 7: Relación entre diferentes valores de pH con respecto a la concentración: A)Pardo B, B)Burdeos y C)Rojo G.	59
Figura 8: Sistema de filtración al vacío utilizado en la síntesis del catalizador.....	61
Figura 9: Sistema de tratamiento de los colorantes mediante oxidación avanzada foto-Fenton.	62
Figura 10: Proceso de tamizado de los carbones activados, a través de tamices con diferentes tamaños de mallas para obtener la granulometría apropiada por lote y a flujo continuo.	64
Figura 11: Pesaje del carbón más la probeta en la balanza analítica.....	65
Figura 12: Vista del material pirolizado.....	66
Figura 13: Equipo diseñado para la determinación del pH de los carbones activados: 1) Tubo de condensación donde se lleva a cabo el proceso de reflujo, 2) Entrada de agua 3) Salida de agua, 4) Termómetro, 5) Plancha de calentamiento y agitación, 6) Matraz, 7) Baño termostatzado. 67	
Figura 14: Carbón modificado en agitación.	68
Figura 15: Configuración experimental del sistema de adsorción a flujo continuo a través de un lecho fijo. A) Fotografía del sistema y B) Diagrama del sistema identificando las partes: (1) Recipiente alimentador. (2) Bomba peristáltica. (3) Columna empacada con carbón activado granular. (4)Recipiente colector.	70
Figura 16: Configuración experimental del sistema de filtración por membrana. (1) probeta con la membrana. (2) Bomba peristáltica. (3) Recipiente colector sobre la balanza analítica.....	71
Figura 17: Estructura molecular del colorante Burdeos B: A) foto del colorante mostrado de forma granular, B) imagen de la estructura molecular unidimensional y C) imagen de la estructura molecular dimensionada en 3D.....	75
Figura 18: Espectro infrarrojo del colorante Burdeos B identificando las bandas con sus grupos funcionales.	76
Figura 19: Estructura molecular del colorante Rojo G: A) foto del colorante mostrado de forma granular, B) imagen de la estructura molecular unidimensional y C) imagen de la estructura molecular dimensionada en 3D.	76
Figura 20: Espectro infrarrojo del colorante Burdeos B identificando las bandas con sus grupos funcionales.	77
Figura 21: Estructura molecular del colorante Pardo B: A) foto del colorante mostrado de forma granular, B) imagen de la estructura molecular unidimensional y C) imagen de la estructura molecular dimensionada en 3D.....	78
Figura 22: Espectro infrarrojo del colorante Pardo B identificando las bandas con sus grupos funcionales.	78

Figura 23: Desempeño en el porcentaje de degradación de los colorantes Rojo G, burdeos B y pardo B vs tiempo de reacción aplicando procesos de oxidación avanza Fenton utilizando FeClO como catalizador.....	80
Figura 24: Desempeño en el porcentaje de degradación de los colorantes Rojo G, burdeos B y pardo B vs tiempo de reacción aplicando procesos de oxidación avanza Fenton utilizando FeClO como catalizador.....	81
Figura 25: Correlaciones de las líneas de tendencia lineal (pendientes), en torno a los datos experimentales para cada colorante en estudio: A) Pseudo 1er orden y B) Pseudo segundo orden.....	82
Figura 26: Desempeño en el porcentaje de degradación de los colorantes Rojo G, burdeos B y pardo B vs tiempo de reacción aplicando procesos de oxidación avanza Foto-Fenton utilizando FeClO como catalizador.....	84
Figura 27: Concentración reducida o residual de los colorantes Rojo G, Burdeos B y Pardo B vs tiempo de reacción aplicando procesos de oxidación avanza Foto-Fenton utilizando FeClO como catalizador.....	84
Figura 28: Correlaciones de las líneas de tendencia lineal (pendientes), en torno a los datos experimentales para cada colorante en estudio en proceso Foto Fenton: A) Pseudo 1er orden y B) Pseudo segundo orden.....	85
Figura 29: Distribución del tamaño de partícula del carbón activado.....	86
Figura 30: Espectro FTIR de carbones activados: A) Cconv y B) CFeCl3 y C) CCAC.....	89
Figura 31: Especies químicas presentes en el C-FeCl3 después del proceso adsorptivo para y los colorantes en estudio, según el análisis cualitativo de fluorescencia de rayos X.....	90
Figura 32: Valores promedio de la concentración relativa Cef/Co vs tiempo (min) describiendo el perfil "S" de la curva de ruptura o breakthrough observadas del Pardo B sobre los adsorbentes C-conv y C- FeCl3.....	91
Figura 33: A) Relación de ajuste al modelo BDST en la zona de transferencia de masa del Pardo B: A) C-conv y B) C-FeCl3.....	93
Figura 34: Correlación del ajuste del Modelo BDST en la zona de transferencia de masas del Pardo B para el C-conv y C-FeCl3.....	94
Figura 35: Desempeño del pH de la solución de Pardo B a la salida de la columna de adsorción con respecto al tiempo en minutos, sobre el C-conv y el C-FeCl3.....	95
Figura 36: Curvas de breakthrough observadas del colorante Burdeos B sobre los adsorbentes C-conv y C- FeCl3. Se presentan valores promedio.....	96
Figura 37: A) Relación de ajuste al modelo BDST en la zona de transferencia de masa del Burdeos B: A) C-conv y B) C-FeCl3.....	97
Figura 38: Correlación del ajuste del Modelo BDST en la zona de transferencia de masas del Burdeo B para el C-conv y C-FeCl3.....	98
Figura 39: Desempeño del pH de la solución de Burdeos B a la salida de la columna de adsorción con respecto al tiempo en minutos, sobre el C _{conv} y el C _{-FeCl3}	99
Figura 40: Curvas de breakthrough observadas del colorante Rojo G sobre los adsorbentes C _{conv} y C _{-FeCl3} . Se presentan valores promedio.....	99
Figura 41: A) Relación de ajuste al modelo BDST en la zona de transferencia de masa del Rojo G: A) C-conv y B) C-FeCl3.....	101
Figura 42: Correlación del ajuste del Modelo BDST en la zona de transferencia de masas del Rojo G para el C-conv y C-FeCl3.....	102
Figura 43: Desempeño del pH de la solución de Rojo G a la salida de la columna de adsorción con respecto al tiempo en minutos, sobre el C _{conv} y el C _{-FeCl3}	103
Figura 44: Desempeño del flujo a través de las membranas de 10 y 70 nm respectivamente con respecto al tiempo (min).....	104

Figura 45: A) Flujo de la solución de colorantes en función del tiempo con membrana de 70nm;
B) Flujo de la solución de colorantes en función del tiempo con membrana de 10nm. 106

INDICE DE TABLAS

Tabla 1; Diseño experimental aleatorio para el tratamiento Fenton y Foto-Fenton modo Batch. Conc _{colorante} : 20 mg/L. V _{colorante} : 100 mL. M. catalizador 0.05 g. Conc _{H₂O₂} : 100 mg/L. Int. Luz: 180 kLux. Pardo B, Burdeaux B y Rojo G.	59
Tabla 2; Diseño experimental aleatorio para el tratamiento a flujo continuo de soluciones de Pardo B, Burdeaux B y Rojo G con C _{conv} y C-FeCl ₃ , T= 25±0,1°C, Q= 1.3 mL/min, H _{efectiva} =10 cm.	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 3; Diseño experimental aleatorio para el tratamiento de filtración por membrana. Tipo de membrana: tubular de cerámica, Conc _{colorante} : 50 mg/L. Pardo B, Burdeaux B y Rojo G.	71
Tabla 4; Ecuaciones lineales y los coeficientes de correlación de Pseudo 1er y Pseudo 2do orden para cada colorante, durante un tiempo de reacción de 150 minutos.	82
Tabla 5; Ecuaciones lineales y los coeficientes de correlación de Pseudo 1er y Pseudo 2do orden para cada colorante, durante un tiempo de reacción Foto Fenton de 150 minutos.	85
Tabla 6; Parámetros de evaluación de la columna de lecho fijo empacada con C-conv y C- FeCl ₃ , durante el proceso adsorptivo del Pardo B en la solución afluyente.	91
Tabla 7: Variables del modelo BDST mostrando cantidad adsorbida No, capacidad de adsorción	94
Tabla 8; Parámetros de evaluación de la columna de lecho fijo empacada con C-conv y C- FeCl ₃ , durante el proceso adsorptivo del Burdeos B en la solución afluyente.	96
Tabla 9: Variables del modelo BDST mostrando cantidad adsorbida No, K, R ² y ecuación lineal.	98
Tabla 10: Parámetros de evaluación de la columna de lecho fijo empacada con C-conv y C- FeCl ₃ , durante el proceso adsorptivo del Rojo G en la solución afluyente.	100
Tabla 11: Variables del modelo BDST mostrando cantidad adsorbida No, capacidad de adsorción	102
Tabla 12: Valores comparativos sobre la cantidad adsorbida, q _{total} , t _b , L _z y variables del modelo BDST por adsorbente.	104
Tabla 13: Valores de las absorbancias antes y después del proceso de filtración, de igual forma el porcentaje de rechazo en cada membrana aplicada (10 y 70) nm.	105

INDICE DE ECUACIONES

i. Modelo matemático BDST	51
ii. Porcentaje retenido en cada fracción.....	62
iii. Diámetro de partícula promedio efectivo (mm)	62
iv. Densidad aparente en base seca	63
v. Contenido de cenizas totales	65



INTRODUCCIÓN

El crecimiento demográfico y el avance en el desarrollo económico a gran escala, contribuyen al incremento en el volumen de los residuos líquidos, tanto a nivel industrial como municipal, causando contaminación a los recursos hídricos debido a una inadecuada disposición final. Los tintes orgánicos son uno de los tres los principales contaminantes que se utilizan comúnmente en el teñido, fabricación de papel, producción textil, cosméticos, productos farmacéuticos y alimentos industrias (Guo et al., 2020). Se ha reportado que hay más de 100.000 tintes comerciales en todo el mundo, con una capacidad de producción de 700.000 toneladas (Chang et al., 2020). Aproximadamente 1/5 de los tintes orgánicos producidos se vierten a las aguas residuales sin haber sido tratados previamente (Wu et al., 2020).

El Perú cuenta con las mejores condiciones para tener la disponibilidad de materia prima y por lo tanto dar una excelente calidad de algodón a nivel mundial. Las mejores condiciones ambientales dan origen a la mejor selección natural de algodón. Las empresas textiles más grandes disponen de tecnologías modernas lo cual significa una ventaja competitiva para el sector textil y de confecciones peruanas. (Mallqui Peña et al., 2017) El volumen real de las aguas residuales en Perú que las industrias formales e informales producen no se conoce con exactitud, pero se ha reportado que las industrias textiles son las que más generan residuos contaminantes. (Brañez et al., 2018). La presencia de naftaleno, bencidina y otras sustancias presentes en tintes orgánicos tienen propiedades cancerígenas y mutagénicas. (Mantasha et al., 2020)

Las aguas residuales al ser descargadas al alcantarillado público sin antes tener un tratamiento previo, contienen una gran carga de contaminantes por encima de los Valores Máximos Admisibles (VMA). La actualización de normas vinculadas con el cuidado y respeto al medio ambiente desde el sector saneamiento se han comenzado a dictar desde el año 2008, siendo unas de ellas vinculadas con los Valores Máximos Admisibles de las descargas de aguas residuales no domésticas en el sistema de recolección del servicio de alcantarillado sanitario y los Planes de Adecuación Medio Ambiental en el Perú. Los sistemas de alcantarillado público son diseñados y construidos con materiales que reciben bien desagües de tipo doméstico, y no necesariamente desagües de industrias o comercios que según sus rubros pueden contener elementos físicos, químicos o bacteriológicos que

dañen la infraestructura sanitaria y/o los procesos de tratamiento biológicos o químicos de las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales Domésticas (PTAR). (INACAL, 2015). Es muy importante el uso de métodos de bajo costo y amigables con el ambiente para tratar colorantes orgánicos antes de ser descargados a cuerpos de agua.

Se han utilizado muchos métodos para eliminar eficazmente tintes de aguas residuales, como floculación / coagulación, separación de membranas, degradación catalítica y precipitación química. (Cao et al., 2020) (Han et al., 2020) (Wei et al., 2020) (Zhao et al., 2020) Sin embargo, aunque los métodos de tratamiento anteriores proporcionan una solución razonable a la contaminación del agua, todavía existen algunas limitaciones, incluida la complejidad de la operación, la alta toxicidad de los productos de descomposición y alto costo (Liu et al., 2020). Comparado con otros métodos, la sorción se considera el más prometedor método debido a su alta eficiencia, buena recuperación, bajo costo, y fácil operación (Qian et al., 2020). En consecuencia, es imperativo desarrollar nuevos adsorbentes para la eliminación de colorantes orgánicos. Los tratamientos como Fenton y Foto fenton son procesos de oxidación avanzada (POA) que cambian la fase de los contaminantes y lo transforma químicamente hasta poder mineralizarla completamente además no generan subproductos que tengan que ser posteriormente procesados. (Forero et al., 2005)

Las membranas de filtración permiten separar contaminantes según tamaño molecular e iónico, debido a su versatilidad ha adquirido una rápida aceptación global y es muy eficaz a temperaturas bajas o ambientales. Una de sus ventajas es la rentabilidad que posee a comparación de otros métodos convencionales. (Calvo et al., 2010)

La presente investigación está estructurada por capítulos y tiene como objetivo comparar tratamientos de oxidación avanzada, adsorción y filtración por membrana para remover y/o degradar colorantes utilizados en industrias textiles de la ciudad de Arequipa a escala de laboratorio. El capítulo 1 corresponde al planteamiento del problema, capítulo 2 al fundamento teórico, capítulo 3 a la metodología de la investigación, capítulo 4 a los resultados y discusión, finalmente conclusiones y recomendaciones.

CAPITULO I
PLANTEAMIENTO TEORICO



1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1 DIAGNÓSTICO SITUACIONAL

Los países desarrollados del Sudeste Asiático y África tienen la mayor producción en industrias textiles. Muchos provienen de países desarrollados como China y Japón. El color es uno de los mayores problemas de las aguas residuales textiles. El color es indicador de contaminación, aunque el contenido de contaminantes en el agua es relativamente pequeño. La degradación del color también reduce el contenido de DQO de las aguas residuales, ya que el agente colorante contiene muchas sustancias orgánicas. (Guntur & Hiroshi, 2021)

La industria textil es la segunda más contaminante del medio ambiente y sobre todo la que menos conciencia genera. En el 2015 la población a nivel mundial alcanzó los 7.400 millones de personas y el consumo textil per cápita llegó a los 13,1 kg/hab/año. (Brañez et al., 2018)

La industria textil peruana por muchos años ha sido reconocida por la calidad de sus fibras naturales y la cantidad de algodón de fibras extra largas, esto ha significado su introducción en mercados exigentes además de permitir la apertura de nuevos mercados que han podido alcanzar la economía necesaria para ofrecer precios competitivos, pero dada la competencia de países extranjeros la industria textil peruana se ha visto obligada a invertir en nuevas tecnologías para el desarrollo de nuevos productos y buscar nuevos mercados. (Morón & Serra, 2010)

El sector textil en Arequipa es uno de los más importantes por ser un producto regional genuino. Esta industria muestra un crecimiento significativo con \$20 millones de dólares en ventas anuales, este crecimiento involucra a algunos grandes fabricantes exportadores pero existen muchas más empresas que representan una gran competencia. (Corrales et al., 2017)

La industria textil en Arequipa tiene exportaciones que ascienden a US\$ 91 millones, esto representa el 5% de exportaciones nacionales (Heningns Otoyá & Sánchez Sánchez, 2014).

Durante el periodo 2009-2017 las aguas residuales tratadas de tipo industrial generaron mayor volumen, representando el 65%, es decir 2042 Hm³. Le sigue el vertimiento de aguas residuales municipales, equivalente al 28%, con un volumen total de 885 Hm³. Las

aguas residuales de tipo doméstico y minero corresponden con 4% y 2%, respectivamente. (Aquino Espinoza, 2017)

Los principales problemas ambientales asociados al sector textil son el alto consumo de agua, el alto consumo energético, la contaminación del aire por los procesos de combustión y las aguas residuales con gran carga contaminante que se genera en varios procesos. En la mayoría de casos las industrias del sector textil no tienen un adecuado tratamiento de aguas para disminuir la carga contaminante en la fuente receptora del vertimiento. (Benavides, 2015)

El tratamiento de aguas residuales resultante del proceso textil a pequeña, mediana y gran escala es un problema latente que aún no tiene una solución definitiva, debido a los elevados costos de implementación y operación de los sistemas llamados convencionales, ocasionando que las pequeñas industrias se vean en la necesidad de evacuar su efluente directamente a los cursos de agua, ocasionando un gran impacto debido a la elevada concentración de la carga orgánica que en él se encuentra. Es necesario plantear y realizar alternativas de solución a este problema buscando propuestas usando recursos orgánicos para la depuración de los contaminantes del agua. (GilPavas et al., 2018)

1.2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

¿Pueden los tratamientos de oxidación avanzada, carbón activado y filtración por membrana remover y degradar colorantes utilizados en industria textil para cumplir con el D.S. N°010-2019-vivienda Reglamento de VMA de la normativa peruana?

En la actualidad uno de los principales problemas es la escasez del agua a esto se suma el problema de la calidad del recurso, a causa de las actividades antropogénicas que originan descargas incontrolados de las aguas residuales urbanas e industriales, muchas veces sin tratamiento, generando que el estado se plantee una serie de retos dado que el agua es un recurso de primera necesidad para los seres vivos y un elemento natural importante en los ecosistemas. A nivel nacional SEDAPAL indica que solamente un 15,3% de las aguas volcadas al sistema de alcantarillado mediante conexiones de alcantarillado recibe algún tipo de tratamiento. Es importante mencionar que la eficiencia de una buena parte de las plantas de tratamiento de aguas residuales existentes en el Perú no es la más adecuada, lo cual agravaría la situación. (SEDAPAL, 2013)

Las aguas residuales típicas tienen como característica un DBO con un rango de 110-350 mg/L lo que da una relación entre 0.5 – 0.7, esto quiere decir que se tiene un efluente altamente biodegradable por lo tanto se puede usar tratamientos no convencionales (Sandoval & Mantilla, 2015).

Las características de las aguas residuales municipales de hoy no son las mismas de antes, ya que presentan mayor grado de contaminación, una elevada carga orgánica y otros elementos, debido a los vertimientos incontrolados provenientes del sector agropecuario, doméstico e industrial sobre las fuentes hídricas o de redes de alcantarillado, en el cual ponen en riesgo la salud de los habitantes, generan una sobrecarga en las unidades de tratamiento y esto afecta negativamente a los procesos biológicos de depuración dificultando la recuperación de las fuentes, disminuyen la productividad, aumentan los costos de tratamiento del recurso hídrico y, cuando los desechos industriales se vierten a un sistema de alcantarillado municipal, aumentan los costos de operación, mantenimiento de las redes y disminuye el periodo de vida útil y funcionalidad de este. (Carrillo & Gómez, 2008)

La eficacia de las PTAR se ven afectadas por el ingreso de efluentes industriales a los sistemas de alcantarillado, la carga orgánica y otros elementos como metales pesados, ácidos y bases que generan una sobrecarga en las unidades de tratamiento y esto afecta negativamente a los procesos biológicos de depuración. Las tuberías de agua permiten un flujo adecuado por un sistema determinado, ya sea para proveernos de agua limpia o para desechar el agua residual. En el caso del alcantarillado que transportan aguas residuales, se debe tener sumo cuidado en evitar la acumulación de desechos, mismos que pudieran interrumpir el flujo del agua. Las grasas y aceites son contaminantes del agua que no sólo afectan el medio donde se descargan, sino también afectan los conductos y drenajes, así como las plantas de tratamiento de aguas residuales. (UNAM, 2015)

En la industria textil el consumo de agua es necesaria dado que la fabricación de diferentes prendas involucra el uso de fibras textiles y colorantes, por ejemplo: Para la fabricación de un par de jean de algodón con colorantes índigos necesita por lo menos 42 litros de agua para ser teñidos posteriormente lavados y acabados. Una vez comercializado el individuo que obtiene este jean emplea por lo menos 21 litros para su lavado y cuidado. La industria textil se caracteriza por ser una de las más contaminantes a nivel ambiental, dado que sus procesos utilizan una gran cantidad de agua y energía, consumiendo aproximadamente 150 000 litros por tonelada de ropa procesada. Las aguas residuales

que salen de dichas empresas contienen una variada y compleja cantidad de contaminantes, sólidos suspendidos, sal, colorantes químicos además de un pH excesivamente alto que va de los 5 a los 12, a esto acompaña los altos valores en demanda química de oxígeno, demanda bioquímica de oxígeno y temperatura. Estas aguas representan un riesgo importante por la calidad de nutrientes que aportan por la descomposición de compuestos químicos de origen antropogénico. Aproximadamente 280 000 toneladas de colorante son descargados en las aguas residuales de textiles, las consecuencias de dicho acto traen consigo que se impida el paso de luz solar dificultando el proceso de fotosíntesis, también se reduce el oxígeno disuelto causando gran daño en la vida acuática, además se sabe que la descomposición anaeróbica de los colorantes tipo azo originan aminas cancerígenas. Una característica importante de las industrias textiles es la amplia gama de sustancias químicas que utiliza, por tal motivo dichos efluentes deben ser tratados antes de llegar a cuerpos de agua natural. (Solís et al., 2013)

Las aguas residuales de empresas textiles además de tener colorantes tienen asistentes de teñido como: ácidos, blanqueadores, ablandadores, etc.), estos agentes químicos son tóxicos o refractantes generando un impacto toxicológico en cuerpos de agua receptores (Herrera et al., 2018).

Los efluentes de las industrias textiles siempre han representado un problema ambiental a causa de los tintes utilizados como agentes colorantes. Los procesos de oxidación avanzada incluyen diferentes análisis para la eliminación del colorante, su eficiencia varía en el pH, en la concentración del catalizador y del H_2O_2 además de la temperatura y la concentración inicial del colorante. (Nidheesh et al., 2013) en su estudio concluye que los procesos fenton son efectivos y amigables con el medio ambiente para la eliminación de colorantes, resultando ser uno de los mejores métodos para la degradación del tinte. Los procedimientos de oxidación avanzada son capaces de producir grandes cambios en la estructura química de los contaminantes gracias a la liberación del radical hidroxilo que son ideales para transformar el colorante hasta mineralizarlo. (Forero et al., 2005)

La eliminación del tinte desarrollado a escala de laboratorio tiene resultados positivos porque el flujo promedio se redujo cuando la concentración del tinte aumentó. La membrana de microfiltración tiene el potencial de eliminar el tinte de las aguas residuales producidas por la industria textil. Se requieren más estudios antes de emplear esta tecnología comercialmente en la industria textil. (Latif et al., 2002)

1.3 ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN

Las aguas residuales requieren ser atendidas con procesos adaptados a condiciones económicas y sociales del sector al que pertenezca, sobre todo los que no cuentan con sistemas adecuados y tratamiento de sus efluentes. En los últimos años el uso de nuevas tecnologías para remover contaminantes se ha venido desarrollando, tal es el caso de las siguientes investigaciones:

Calderon y Olorico presentaron muestras sintéticas de agua textil con colorante rojo moderdirect supra 4B, en estas muestras se determinó el tiempo de residencia y la relación H_2O_2 con el Fe(II) con el colorante, emplearon diferentes tiempos de residencia (30, 60 y 90)min y diferentes cantidades de H_2O_2 y Fe (II) (8,4; 9,7; y 25,5)g. Se aplicó el diseño experimental que consiste en el proceso foto Fenton, tiempo de agitación y relación entre los reactivos. El tiempo de residencia determinó mejoras en el porcentaje de remoción (99.743%), además se determinó que el pH juega un rol importante en el proceso. Se concluyó que este tratamiento es muy efectivo para la remoción de este colorante.(Calderon & Olortico, 2019)

Heidari et al. Realizaron la eliminación de tinte de las aguas residuales de la industria textil utilizando un sistema catalítico tipo foto-Fenton en el que se estudió la eficiencia de eliminación de la demanda química de oxígeno (DQO) variando varios parámetros, Como resultados encontraron que las tasas más altas de remoción de rojo reactivo 198 y DQO fueron 100% y 98% respectivamente, a un pH = 6,5, a una dosis de 0.3 g / L, tiempo de reacción 25 min, y dosis de persulfato de 5 mM / L con luz UV constante irradiación (30 W) a temperatura ambiente. Concluyeron que este sistema es viable en relación con otros procesos de oxidación avanzados, económicos y sustentables.(Heidari et al., 2019)

Anaya realizó el estudio comparativo para el tratamiento del colorante reactivo Sunfix Yellow S4GL (RAS) usando oxidación avanzada Fenton y H_2O_2 /UV se obtuvieron como valores óptimos $[H_2O_2] = 1292$ mg/L; pH=3 y se usó 3 lámparas UVC teniendo como resultado la decoloración del 100% en 40 min de exposición a la luz UVC. Para el método Foto fenton, los valores óptimos fueron, $[Fe^{+2}] = 3,52$ mg/L, $[H_2O_2] = 300$ mg/L, pH=2,51 y 2 lámparas UVC teniendo como resultado la decoloración del 100% en 30 min de exposición a la luz UV-C.(Anaya, 2019)

Saini et al., prepararon y aplicaron una membrana cerámica de microfiltración con una porosidad del 40,2%, diámetro medio de poro de 0,27 μm y una resistencia a la flexión de 55 MPa para el tratamiento de dos tipos de efluentes de baños de tinte textil. La

membrana cerámica tenía una permeabilidad de 1376 L/m².h.bar. Eliminó considerablemente el DQO (25%), TDS (31%), DBO (39%), turbidez (21%), sulfatos (34%), cloruros (33%), color (26%) y la eliminación completa (100%) de TSS. Este estudio reveló que la filtración de efluentes textiles utilizando una membrana cerámica de rango submicrónico (0,27 µm) es más eficaz que las membranas de microfiltración tradicionales (2–10 µm). (Saini et al., 2019)

Castellar O et al. Realizaron el estudio de remoción del colorante azul marino con carbón activado comercial, se realizó la experimentación a diferentes concentraciones y pH para determinar la capacidad de adsorción y el porcentaje de remoción. Se logró una capacidad máxima de adsorción de 2.22mg/g a un pH de 5.(Castellar O et al., 2017)

Almazan-Sanchez y otros investigadores usaron el proceso heterogéneo de foto-Fenton para tratar azul índigo en aguas residuales textiles haciendo uso de una arcilla modificada con hierro (Mt-Fe) y un carbono modificado con cobre (AC-Cu) como catalizadores, la fuente para el foto-Fenton fue la luz solar a través de un concentrador parabólico compuesto. Después de encontrar las cantidades exactas de reactivos y catalizadores se obtuvieron como resultados: el 93% de eliminación de color en las aguas residuales textiles después de 4 h de tratamiento con 1,5 g de AC-Cu, 0,5 M de H₂O₂ y radiación UV.(Almazán-Sánchez et al., 2017)

Buscio y otros investigadores uso tratamiento por membranas (microfiltración) a un tamaño de poro de 0.04 y 0.03 um para tintes monocromáticos, obteniendo resultados de 20% de eliminación de color y 60% de disminución de DQO.(Buscio et al., 2015)

La investigación de Terán y otros investigadores evaluó la decoloración del agua contaminada con amarillo 160, azul 81 y rojo 190 a una concentración inicial de 3300 mg/L de colorante y una DQO de 1719 mg O₂/L. Este estudio tiene como resultado el 99.9% de remoción de materia orgánica, un 100% de remoción de turbidez a un pH de 3.5 y una dosis de Fe⁺²/H₂O₂ entre 1:3 y 1:5, después de algunas pruebas se concluyó que la calidad del agua tratada se asemeja a la del agua ultra pura tipo I. (Terán et al., 2015)

La investigación de Castro y Duran se desarrollo acerca de la efectividad de los procesos de oxidación avanzada usando H₂O₂ /UV y H₂ O₂ /Fe²⁺/UV para la degradación y decoloración del colorante textil COLRON RED SD3B; primero analizaron la concentración inicial del colorante, el pH y la concentración de ambos reactivos por medio de un diseño estadístico de experimentos de Taguchi, obteniendo como resultados

que el proceso Fenton genera resultados positivos en la degradación y decoloración del colorante, a un pH de 2, una concentración de 100 ppm del colorante, 80 ppm de hierro y 102 ppm de peróxido de hidrogeno. Los porcentajes de remoción de DQO fue 65.5% y 77% de decoloración del tinte a una hora de aplicar el tratamiento.(Castro & Durán, 2014)

Flores en el 2014 dio a conocer la aplicación del proceso oxidativo fotoquímico en aguas residuales de empresas textiles contaminadas con colorantes Azul Marino, Naranja y Rojo Fuerte, para este tratamiento probaron la luz UV, peróxido de hidrogeno y como fuente de FeO usaron lana de acero comercial. Se determinaron las concentraciones y condiciones óptimas para cada componente. Los resultados fueron superiores al 85% de remoción de color tanto para la reacción con lámparas germicidas como por luz solar directa. (Flores et al., 2014)

La investigación de Sheydai y otros investigadores hicieron uso del nanocompuesto de lepidocrocita-carbón activado granular, este fue usado para la decoloración de aguas residuales textiles que contienen naranja reactivo 29 mediante un proceso tipo foto Fenton en un reactor continuo. Los resultados obtenidos indicaron que este proceso fue mejor que otros procesos en la decoloración de las aguas residuales.(Sheydaei et al., 2014)

Nawaz y Ahsan aplicaron seis técnicas diferentes para el mismo tipo de agua residual textil y tomaron en cuenta tres parámetros de calidad los cuales son: Demanda química de oxígeno (DQO), sólidos suspendidos totales (TSS) y el color. Como resultados no encontraron una sola técnica de tratamiento biológico o físico-químico capaz de eliminar hasta el 80% de la DQO, el TSS y el color del afluente sin embargo el tratamiento convencional de lodos activados (CAS) seguido del pulido del efluente con la filtración de arena (SF) y carbón activado demostraron ser las más prometedoras con eficiencias de eliminación de color, DQO y TSS del 81,6%, 88,5% y 94,5% respectivamente es así que recomiendan este proceso para el tratamiento de los efluentes textiles. (Nawaz & Ahsan, 2014)

Garcia y otros investigadores estudiaron la remoción de negro reactivo 5 y cristal violeta, aplicando el tratamiento Fenton y carbón activado a partir de residuos de rosas obteniendo una remoción del colorante del 98.33% (García et al., 2012).

Jedidi en su investigación obtuvo nuevas membranas de microfiltración a partir de cenizas volantes de carbón mineral por medio del método cerámico. La cantidad calentada a 1125

° C, muestra un diámetro de poro y una porosidad promedio de aproximadamente $4.5 \mu\text{m}$ y 51%, respectivamente. La permeabilidad para esta membrana es de $475 \text{ L/hm}^2 \text{ bar}$. Esta membrana se puede utilizar para microfiltración de flujo cruzado. La aplicación de este tratamiento a aguas de lavado en la industria textil muestra una importante disminución de la turbidez (inferior a 1 NTU), la demanda química de oxígeno (DQO) muestra una retención de alrededor del 75% y una total eliminación de color. (Jedidi et al., 2011)

Abo-Farha realizó la comparación entre Fenton y foto-Fenton para investigar la eliminación de dos tintes ácidos. Los tintes ácidos elegidos fueron el Acid Orange y Rojo ácido. Los resultados indicaron que la utilización simultánea de irradiación UV con reactivo de Fenton aumenta el grado de degradación de los colorantes. Las concentraciones de los reactivos y de los tintes así como el pH definirán la eficiencia de decoloración. Se descubrió que la eliminación del color también depende de la estructura del tinte. (Abo-Farha, (2010)

Salazar en su estudio busco reducir costos y mejorar el rendimiento de depuración y minimizar la cantidad de lodos que se generan en el tratamiento de aguas residuales. Es así que encuentran un nuevo tratamiento de aguas residuales como los biorreactores de membrana así mismo hace una comparación entre ellas, este es un sistema que combina el sistema de fangos activados (FA) convencional y la filtración por membrana. Los resultados que obtuvieron para el biorreactor de membrana fueron de 82 – 92% de reducción de la materia orgánica (DQO), 95% de remoción de sólidos totales suspendidos, mientras que para el proceso de fangos activados se da una reducción de 54 – 70% de DQO y 32 – 43% de SST. (Salazar et al., 2009)

Ayala estudio la recuperación del colorante en aguas residuales de procesos de teñido, para esto emplean la tecnología de membranas, para esto se usó la membrana de nano filtración – NF – NF90SR para recuperar el colorante amarillo ácido 23. Los resultados dieron un 97% de remoción de color. (Ayala et al., 2006)

1.4 OBJETIVOS

1.4.1. Objetivos General

- Comparar tratamientos de oxidación avanzada, carbón activado y filtración por membrana para la remoción y degradación de colorantes utilizados en industrias textiles de la ciudad de Arequipa.

1.4.2. Objetivos Específicos

- Determinar los principales colorantes utilizados en la industria textil, mediante visitas técnicas a empresas del sector y un muestreo aleatorio simple para su posterior caracterización fisicoquímica y preparación de muestras sintéticas.
- Evaluar la eficiencia de remoción de los colorantes en estudio mediante oxidación avanzada, columnas de adsorción con carbón activado convencional y modificado químicamente y filtración por membrana.
- Comparar tratamientos de oxidación avanzada, carbón activado y filtración por membrana para la remoción y degradación de colorantes utilizados en industrias textiles de la ciudad de Arequipa a escala laboratorio.

1.5 HIPÓTESIS

La aplicación eficiente de algunos procesos fisicoquímicos tales como de oxidación avanzada, carbón activado y filtración por membrana podrán remover y degradar colorantes presentes en residuos líquidos de la industria textil en Arequipa-Perú.

1.6 JUSTIFICACIÓN:

1.6.1. Ambiental

La disponibilidad de recursos hídricos está intrínsecamente ligada a la calidad del agua. El aumento en los vertidos de aguas residuales sin tratar y las aguas residuales industriales con tratamiento inadecuado, han llevado al deterioro de la calidad del ambiente, Aproximadamente 1/5 de los tintes orgánicos producidos se vierten en aguas residuales sin haber sido tratados previamente. (Wu et al., 2020) Se ha informado que hay más de 100.000 tintes comerciales en todo el mundo, con una capacidad de producción de 700.000 toneladas (Chang et al., 2020). Si las tendencias actuales perduran, la calidad del agua y de muchos ecosistemas continuará deteriorándose en las próximas décadas (UNESCO, 2017).

1.6.2. Social

Con el gran aumento de la población y el rápido desarrollo de la economía, las aguas residuales industriales y domésticas son vertidas cada vez más en el medio ambiente, causando contaminación en las diversas fuentes importantes de agua. El excesivo consumo de agua requerido en el proceso de teñido, podría conducir a una menor disposición de agua para el abastecimiento en las comunidades, causando problemas para un consumo eficiente y de calidad, sobre todo en las zonas rurales, por lo que se requiere una adecuada gestión de este recurso a todos los niveles. El crecimiento poblacional, una eventual disminución en el abastecimiento de agua de calidad y el deterioro del ambiente

debido a una inadecuada disposición de los residuos líquidos, trae como consecuencia comunidades con problemas sanitarios y por ende gran afectación en la calidad de vida. La ropa desechada que fue fabricada con productos no biodegradables puede permanecer en un vertedero hasta 200 años. Tan sólo producir una camisa de algodón implica consumir 2 mil 700 litros de agua durante su fabricación, lo suficiente para cubrir las necesidades de hidratación de una persona durante dos años y medio. El acceso a los servicios de saneamiento reduce la inequidad social y contribuye con la reducción de la pobreza, a menor acceso a los servicios de saneamiento, existirá mayor pobreza. Los trabajadores de la industria textil, son principalmente mujeres, las cuales por lo general se encuentran sub pagadas. De acuerdo con la organización sin fines de lucro Remake, 75 millones de personas en el mundo trabajan haciendo las prendas que portamos y el 80 % de la ropa que usamos la elaboran mujeres de entre 18 y 24 años. Un reporte de 2018 realizado por el Departamento del Trabajo de los Estados Unidos, encontró evidencia de que hay niños haciendo trabajos forzados para la industria textil en Argentina, Bangladesh, Brasil, China, India, Indonesia, Filipinas, Turquía y Vietnam, entre otros países. El rápido consumo de prendas de vestir y la obsesión social de estar a la moda, aunque sea durante ciclos efímeros, exigen más recursos para la producción de ropa, lo que a menudo resulta en cadenas de suministro que ponen las ganancias empresariales por encima del bienestar humano. Este modelo lineal de comprar, usar y desechar rápidamente la ropa, afecta negativamente a las personas y a los recursos del planeta. (Cheng et al., 2021)

1.6.3. Económica

Los problemas no solo se reflejan en el cuerpo de agua receptor final sino que también afectan la operación de plantas de tratamiento de aguas residuales municipales cuyos gastos de reparación perjudican a la población involucrada. De acuerdo con la Fundación Ellen McArthur, la producción de ropa se ha multiplicado al doble durante los últimos 15 años, impulsada por el crecimiento de la población de clase media en todo el mundo y el aumento de las ventas per cápita en los países desarrollados. Se estima que para 2050, el Producto Interno Bruto global aumentará un 400 por ciento, lo que significará una mayor demanda de ropa. Un reporte informa que, si se abordaran los problemas ambientales y sociales creados por la industria textil, habría beneficios económicos globales de hasta 192 mil millones de dólares para el año 2030. El valor anual de la ropa desechada prematuramente es de más de 400 mil millones de dólares. (Caribe, 2020)

1.6.4. Tecnológica

Algunos compuestos recalcitrantes tales como el naftaleno y la bencidina, son utilizados para producir tintes orgánicos, estos poseen propiedades cancerígenas y mutagénicas (Mantasha et al., 2020). La utilización de productos químicos en los procesos de la industria textil, demanda cada vez de tecnologías más eficientes y de bajo costo para poder aplicar tratamientos de remoción y degradación de especies que podrían impactar negativamente el entorno y así realizar una adecuada disposición final de estos residuos líquidos una vez culminado el proceso de teñido. Es muy importante innovar e investigar métodos de bajo costo y respetuosos con el ambiente para tratar los tintes orgánicos antes de su descarga final. Hasta la fecha, se han utilizado muchos métodos para eliminar eficazmente tintes de aguas residuales, como floculación / coagulación, degradación catalítica y precipitación química. (Cao et al., 2020; Han et al., 2020; Wei et al., 2020; Zhao et al., 2020) Sin embargo, aunque los métodos de tratamiento anteriores proporcionan una solución razonable a la contaminación del agua, todavía existen algunas limitaciones, incluida la complejidad de la operación, la alta toxicidad de productos de descomposición y alto costo (Liu et al., 2020). Comparado con otros métodos, la sorción se considera el más prometedor método debido a su alta eficiencia, buena recuperación, bajo costo y fácil operación (Qian et al., 2020). Involucra una constante aplicación de tratamientos para la mejora de la calidad de agua, cada vez más demandantes y complicados que en algunos casos no van con la realidad de la población perjudicada.

1.6.5. Política

SEDAPAL hace cumplir la normativa peruana D.S. N°010-2019 -vivienda Reglamento de VMA a todas las industrias de forma obligatoria para que no exista el peligro de introducir cantidades de agua residual que afecte el buen funcionamiento del sistema de evacuación de las aguas residuales. La alta demanda de este rubro y el incremento de su producción a nivel mundial, requiere de políticas cada vez más eficientes para una buena gestión sustentable y sostenible del recurso agua.

1.7 VARIABLES DE INVESTIGACION

1.6.1. Variables independientes

Tratamiento Fento y Foto-Fenton

Tratamiento con carbon activado

Tratamiento filtración con membrana

1.6.2. Variable dependiente

Concentración residual de cada colorante (después del tratamiento).

Remoción del colorante por los diferentes tratamientos.

1.6.3. Operacionalización de variables

VARIABLE		INDICADOR	UNIDAD
Independiente	Tratamiento Fenton y Foto-Fenton	Tiempo de contacto.	min
		Concentración del colorante.	mg/L
		Intensidad de luz	KLux
		Masa de H ₂ O ₂ , FeSO ₄ ,	g
Tratamiento Activado	Carbón	Tamaño de partícula.	Adimensional
		Concentración de los colorantes.	mg/L
		Cantidad de carbón	g
		Concentración residual de cada colorante (después del tratamiento).	mg/L
		Porcentaje de remoción	%
		Variables del modelo BDST.	R^2 No K R
		Porcentaje de Rechazo (filtración por membrana)	%
		Porcentaje de degradación (POA).	%
		Tipo de carbón	$C\text{-conv}$ y $Escalar$
		Tratamiento filtración con membrana	C_{FeCl3}
		Tamaño de poro de la membrana de filtración	Nm
		Concentración del colorante.	mg/L
			min

Tiempo de residencia en
el sistema de tratamiento.

Dependiente	Concentración final de los colorantes (muestra sintética).	Concentración	mg/L
	Remoción del colorante por los diferentes tratamientos.	Porcentaje de remoción	%





CAPITULO II
FUNDAMENTO TEORICO

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. LEGAL NORMATIVO

LEY N° 28611.- LEY GENERAL DEL AMBIENTE

“Artículo 121°.- Del vertimiento de aguas residuales.

El Estado emite una autorización para verter aguas residuales de cualquier actividad desarrollada por personas naturales, siempre en cuando el vertimiento no cause problemas en la calidad de las aguas como cuerpo receptor, ni sea afectada su reutilización para otros fines, de acuerdo a las normas legales vigentes.”

Artículo 122°.- Del tratamiento de residuos líquidos.

122.1. Este proceso de tratamiento de los residuos líquidos de cualquier fuente después de ser vertidos al alcantarillado corresponde a las entidades responsables de los servicios de saneamiento.

122.3. Las empresas o entidades que desarrollan actividades que generen aguas residuales o servidas, son responsables de su tratamiento, a fin de reducir sus niveles de contaminación hasta niveles compatibles con estándares establecidos en las normas legales vigentes.

LEY N° 29338.- LEY DE RECURSOS HÍDRICOS

“Artículo 76°.- Vigilancia y fiscalización del agua.

La Autoridad Nacional en coordinación con el Consejo de Cuenca, establece medidas para prevenir, controlar y remediar la contaminación del agua y los bienes asociados a esta. Asimismo, implementa actividades de vigilancia y monitoreo, sobre todo en las cuencas donde existan actividades que pongan en riesgo la calidad o cantidad del recurso.”

“Artículo 79°.- Vertimiento de agua residual.

La Autoridad Nacional autoriza el vertimiento del agua residual tratada a un cuerpo natural de agua continental o marina, previa opinión técnica favorable de las Autoridades Ambiental y de Salud sobre el cumplimiento de los Estándares de Calidad Ambiental del Agua (ECA-Agua) y Límites Máximos Permisibles (LMP). Queda prohibido el vertimiento directo o indirecto de agua residual sin dicha autorización.

1. Corresponde a la autoridad sectorial competente la autorización y el control de las descargas de agua residual a los sistemas de drenaje urbano o alcantarillado.”

LEY N° 27972 - LEY ORGÁNICA DE MUNICIPALIDADES

“Artículo 80°.- Saneamiento, Salubridad y Salud.

Las municipalidades, en materia de saneamiento, salubridad y salud, ejercen las siguientes funciones:

1. Funciones específicas:

1.1. Regular y controlar el proceso de disposición final de desechos sólidos, líquidos y vertimientos industriales en el ámbito provincial. (...)

2. Funciones específicas compartidas de las municipalidades provinciales:

2.1. Administrar y reglamentar directamente o por concesión el servicio de agua potable, alcantarillado y desagüe, limpieza pública y tratamiento de residuos sólidos, cuando por economías de escala resulte eficiente centralizar provincialmente el servicio. (...)

2.4. Difundir programas de saneamiento ambiental en coordinación con las municipalidades distritales y los organismos regionales y nacionales pertinentes. (...)

4. Funciones específicas compartidas de las municipalidades distritales:

4.1 Administrar y reglamentar, directamente o por concesión el servicio de agua potable, alcantarillado y desagüe, limpieza pública y tratamiento de residuos sólidos, cuando esté en capacidad de hacerlo. (OEFA, 2014)

D.S N° 010-2019-VIVIENDA. Reglamento de Valores Máximos Admisibles (VMA) para las descargas de aguas residuales no domésticas en el sistema de alcantarillado sanitario.

“Artículo 2°.- Finalidad

El presente Reglamento tiene por finalidad preservar las instalaciones, la infraestructura sanitaria, maquinarias, equipos de los servicios de alcantarillado sanitario e incentivar el tratamiento de las aguas residuales para disposición o reúso, garantizando la sostenibilidad de los sistemas de alcantarillado y tratamiento de las aguas residuales; así como, la disminución del riesgo sobre el personal del prestador de los servicios de saneamiento que tenga contacto con las descargas de aguas residuales no domésticas.”

“Artículo 14°.- Descargas prohibidas

14.1. Los UND (usuario no domestico) están prohibidos de descargar aguas residuales no domésticas al sistema de alcantarillado sanitario que sobrepasen los VMA establecidos en el Anexo N° 2 del presente Reglamento.

14.2. Está prohibido descargar, verter, arrojar o introducir, directa o indirectamente, al sistema de alcantarillado sanitario:

1. Residuos sólidos, líquidos, gases o vapores, o la mezcla de estos.

2. Sustancias inflamables, radioactivas, explosivas, corrosivas, tóxicas y/o venenosas.

3. Gases procedentes de escapes de motores de cualquier tipo.
4. Disolventes orgánicos y pinturas, cualquiera se a su proporción y cantidad.
5. Carburo cálcico y otras sustancias sólidas potencialmente peligrosas, tales como hidruros, peróxidos, cloratos, percloratos, bromatos y sus derivados.
6. Materias colorantes.
7. Agua salobre.
8. Residuos que generen gases nocivos.
9. Otros que establezca la normativa sectorial.”

“Artículo 17.- Del cobro adicional por exceso de concentración

17.1. Cuando el prestador de los servicios de saneamiento verifique que el UND excede uno o más parámetros establecidos en el Anexo N° 1 del Reglamento, efectúa, en el recibo del servicio de saneamiento, el cobro correspondiente a los siguientes conceptos:

1. Exceso de concentración de los parámetros que superen los VMA, de acuerdo a la metodología elaborada y aprobada por la Sunass.
2. El importe de la toma de muestra inopinada y análisis de dichos parámetros, así como el costo proporcional adicional, respecto a la cantidad de los parámetros que sobrepasan, por la labor realizada por el laboratorio acreditado por el Inacal.

17.2. La SUNASS aprueba las normas complementarias correspondientes para tal efecto, precisando, entre otros, las disposiciones referidas a las fechas de pago, conceptos facturables y falta de entrega del recibo.” (*Decreto Supremo N° 010-2019-VIVIENDA*, s. f.)

LEY N° 28611.- LEY GENERAL DEL AMBIENTE

“Artículo 121°.- Del vertimiento de aguas residuales.

El Estado emite una autorización para verter aguas residuales de cualquier actividad desarrollada por personas naturales, siempre en cuando el vertimiento no cause problemas en la calidad de las aguas como cuerpo receptor, ni sea afectada su reutilización para otros fines, de acuerdo a las normas legales vigentes.”

Artículo 122°.- Del tratamiento de residuos líquidos.

122.1. Este proceso de tratamiento de los residuos líquidos de cualquier fuente después de ser vertidos al alcantarillado corresponde a las entidades responsables de los servicios de saneamiento.

122.3. Las empresas o entidades que desarrollan actividades que generen aguas residuales o servidas, son responsables de su tratamiento, a fin de reducir sus niveles de

contaminación hasta niveles compatibles con estándares establecidos en las normas legales vigentes.

LEY N° 29338.- LEY DE RECURSOS HÍDRICOS

“Artículo 76°.- Vigilancia y fiscalización del agua.

La Autoridad Nacional en coordinación con el Consejo de Cuenca, establece medidas para prevenir, controlar y remediar la contaminación del agua y los bienes asociados a esta. Asimismo, implementa actividades de vigilancia y monitoreo, sobre todo en las cuencas donde existan actividades que pongan en riesgo la calidad o cantidad del recurso.”

“Artículo 79°.- Vertimiento de agua residual.

La Autoridad Nacional autoriza el vertimiento del agua residual tratada a un cuerpo natural de agua continental o marina, previa opinión técnica favorable de las Autoridades Ambiental y de Salud sobre el cumplimiento de los Estándares de Calidad Ambiental del Agua (ECA-Agua) y Límites Máximos Permisibles (LMP). Queda prohibido el vertimiento directo o indirecto de agua residual sin dicha autorización.

2. Corresponde a la autoridad sectorial competente la autorización y el control de las descargas de agua residual a los sistemas de drenaje urbano o alcantarillado.”

LEY N° 27972 - LEY ORGÁNICA DE MUNICIPALIDADES

“Artículo 80°.- Saneamiento, Salubridad y Salud.

Las municipalidades, en materia de saneamiento, salubridad y salud, ejercen las siguientes funciones:

1. Funciones específicas:

- 1.1. Regular y controlar el proceso de disposición final de desechos sólidos, líquidos y vertimientos industriales en el ámbito provincial. (...)

2. Funciones específicas compartidas de las municipalidades provinciales:

- 2.1. Administrar y reglamentar directamente o por concesión el servicio de agua potable, alcantarillado y desagüe, limpieza pública y tratamiento de residuos sólidos, cuando por economías de escala resulte eficiente centralizar provincialmente el servicio. (...)

- 2.4. Difundir programas de saneamiento ambiental en coordinación con las municipalidades distritales y los organismos regionales y nacionales pertinentes. (...)

4. Funciones específicas compartidas de las municipalidades distritales:

- 4.1 Administrar y reglamentar, directamente o por concesión el servicio de agua potable, alcantarillado y desagüe, limpieza pública y tratamiento de residuos sólidos, cuando esté en capacidad de hacerlo. (OEFA, 2014)

D.S N° 010-2019-VIVIENDA. Reglamento de Valores Máximos Admisibles (VMA) para las descargas de aguas residuales no domésticas en el sistema de alcantarillado sanitario.

“Artículo 2°.- Finalidad

El presente Reglamento tiene por finalidad preservar las instalaciones, la infraestructura sanitaria, maquinarias, equipos de los servicios de alcantarillado sanitario e incentivar el tratamiento de las aguas residuales para disposición o reúso, garantizando la sostenibilidad de los sistemas de alcantarillado y tratamiento de las aguas residuales; así como, la disminución del riesgo sobre el personal del prestador de los servicios de saneamiento que tenga contacto con las descargas de aguas residuales no domésticas.”

“Artículo 14°.- Descargas prohibidas

14.1. Los UND (usuario no domestico) están prohibidos de descargar aguas residuales no domésticas al sistema de alcantarillado sanitario que sobrepasen los VMA establecidos en el Anexo N° 2 del presente Reglamento.

14.2. Está prohibido descargar, verter, arrojar o introducir, directa o indirectamente, al sistema de alcantarillado sanitario:

1. Residuos sólidos, líquidos, gases o vapores, o la mezcla de estos.
2. Sustancias inflamables, radioactivas, explosivas, corrosivas, tóxicas y/o venenosas.
3. Gases procedentes de escapes de motores de cualquier tipo.
4. Disolventes orgánicos y pinturas, cualquiera se a su proporción y cantidad.
5. Carburo cálcico y otras sustancias sólidas potencialmente peligrosas, tales como hidruros, peróxidos, cloratos, percloratos, bromatos y sus derivados.
6. Materias colorantes.
7. Agua salobre.
8. Residuos que generen gases nocivos.
9. Otros que establezca la normativa sectorial.”

“Artículo 17.- Del cobro adicional por exceso de concentración

17.1. Cuando el prestador de los servicios de saneamiento verifique que el UND excede uno o más parámetros establecidos en el Anexo N° 1 del Reglamento, efectúa, en el recibo del servicio de saneamiento, el cobro correspondiente a los siguientes conceptos:

1. Exceso de concentración de los parámetros que superen los VMA, de acuerdo a la metodología elaborada y aprobada por la Sunass.

2. El importe de la toma de muestra inopinada y análisis de dichos parámetros, así como el costo proporcional adicional, respecto a la cantidad de los parámetros que sobrepasan, por la labor realizada por el laboratorio acreditado por el Inacal.

17.2. La SUNASS aprueba las normas complementarias correspondientes para tal efecto, precisando, entre otros, las disposiciones referidas a las fechas de pago, conceptos facturables y falta de entrega del recibo.” (*Decreto Supremo N° 010-2019-VIVIENDA*, s. f.)

2.2. MARCO CONCEPTUAL

2.2.1. Industria textil

Las empresas textiles son una de las principales actividades no extractivas a nivel nacional teniendo el 1.3% del PBI nacional y el 8.9% de la producción manufacturera del 2014. La contribución entre el 2009 y 2014 fue del 14.8%. La inversión en el sector textil ha aumentado considerablemente desde el 2009, teniendo un crecimiento del 158.9% en el sector de importación de maquinarias y equipos. La comercialización está vinculada directamente con las ventas al por mayor y menor y a los servicios de publicidad. En el 2010 y 2011 la industria textil experimento tasas importantes de crecimiento, especialmente en los países latinoamericanos como Brasil, Argentina, Venezuela y prendas de vestir peruanas. En el 2014 la producción de textiles fue casi nula y en el caso de las confecciones cayó un 6.2%, lo cual registra las mayores caídas del PBI textil y de las confecciones a menores volúmenes de producción. Las industrias textiles crean prosperidad económica sin embargo generan contaminación. El proceso de lavado requiere de aditivos y de una gran cantidad de agua. El agua residual generada viene acompañada de la gran cantidad de residuos sólidos y desechos domésticos. (Rodríguez & Morales, 2011)

El volumen de producción de los textiles tuvo una variación casi nula en el 2014, mientras que esta variable para el caso de las confecciones cayó en 6.2%, lo cual demuestra que las mayores caídas registradas en el PBI textil y confecciones corresponden a menores volúmenes de producción. (Ministerio de la producción, 2017)

Por otro lado están los países como Estados Unidos, Alemania, Japón, Francia, Reino Unido y Australia que son los principales mercados de prendas de alpaca (Perú Moda, 2014).

2.2.2. Procesos de tintura y acabados

Este proceso se realiza “en húmedo” y se llevan a cabo en un recipiente lleno de agua, en donde las materias primas y aditivos se encuentran en suspensión; después el material es prensado y el agua que se obtiene se reutiliza. Posteriormente se realiza el lavado para eliminar restos de aditivos. Cabe resaltar que las maquinarias que se utiliza dependen al tipo de operación y de la forma de presentación del textil. (Centro de Actividad Regional para la Producción Limpia, 2002)

2.2.2.1. Proceso de tintura

Este proceso permite una mejor producción y se ajusta a las tendencias de la moda. La tintura se produce cuando se pone en contacto con un colorante, la prenda absorbe de forma que representa una resistencia a devolver el colorante absorbido. La tintura se puede hacer directamente sobre la fibra o cualquier otra presentación antes de pasar por el proceso de fabricación. (Hinojosa Ferri, 2017)

La aplicación de este proceso se describe con las siguientes fases:

En la primera etapa se transporta el colorante hasta la superficie de la fibra.

En la segunda etapa se da la difusión de las moléculas de colorante desde la superficie de la fibra hasta el interior de la materia que se tintera.

En la tercera etapa se da la fijación del colorante en la estructura molecular de la fibra. (Centro de Actividad Regional para la Producción Limpia, 2002)

2.2.2.2. Proceso de acabado

Este proceso mejora las propiedades optimizando sus características, este proceso se realiza en fibras tanto naturales, sintéticas y artificiales siempre en cuando se tome en cuenta los parámetros que son parte del proceso de acabados como la naturaleza de la fibra y la aplicación final que se le da al tejido. También se incluye los procesos de blanqueo y tintura considerándoles como parte de los procesos de acabados húmedos, los acabados aumentan la buena apariencia y su utilidad, teniendo en cuenta factores como la disposición en el hilo del tejido, las propiedades físicas de la fibra, la capacidad de hinchamiento lo cual se da a conocer en fases húmedas y a diferentes temperaturas. (Peñañiel Criollo, 2018)

2.2.2.3. Procesos de estampación y acabados

El estampado textil agrega diseño, color y características especiales a las telas. Existen diferentes técnicas modernas de estampado como: pantalla de cama plana, pantalla

giratoria, y rodillo grabado de cobre, todas estas técnicas son conocidas como técnicas de estampado húmedo. Este proceso incluye una pasta de gruesa de colores del estampado elegido, pero antes de cubrir los diseños con el estampado se deben cubrir con tres técnicas de estampado. El estampado tiene procesos a seguir como son: Preparación de la pasta, estampado de la tela, secado de la tela estampado, fijado del colorante o pigmento y el lavado que algunas veces no es necesario. (Cotton incorporated, 2003)

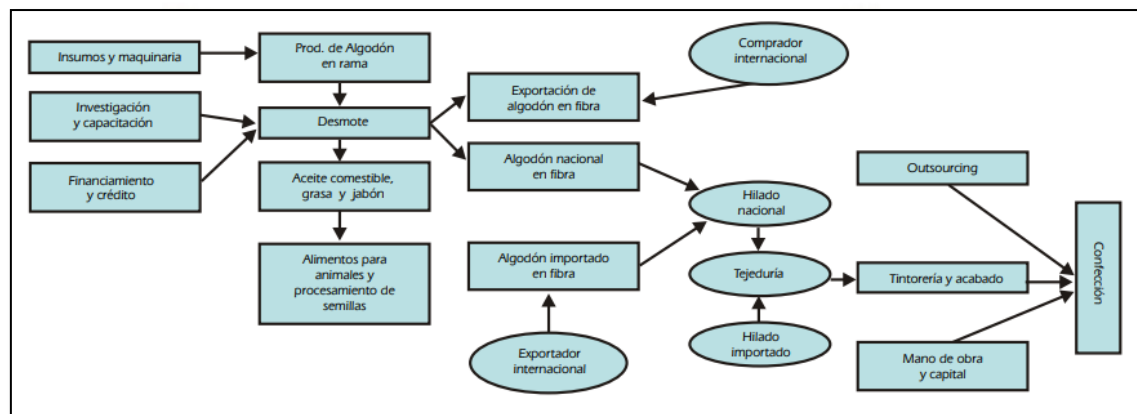


Figura 1: Flujograma mostrando el proceso de producción de textiles

Fuente: MINCETUR, (2004)

2.2.3. Colorante

En la industria se usan diferentes tipos de tintes, que son clasificados en dos grandes grupos: colorantes y pigmentos. Los colorantes tienen la característica de ser solubles en agua y tienen la capacidad de impartir color sin ser afectados por la luz, temperatura y jabón. Desde tiempos antiguos se empezó a teñir las vestimentas usando principalmente insectos y plantas. Con el paso del tiempo el uso de colorantes está dentro de los sectores más importantes del sector textil. (Zaruma Arias et al., 2018)

Los colorantes son sustancias químicas, orgánicas o inorgánicas, se caracterizan por su capacidad de absorber o emitir luz en la región visible del espectro. El color tiene dos agrupaciones atómicas diferentes: cromóforo y el auxocromo. Los grupos cromóforos pueden impartir el color a las sustancias que lo contiene tales como: nitroso, azo, nitro, etc., estos aparecen unidos con dobles enlaces conjugados. Los grupos auxocromo pueden intensificar la acción de los cromóforos y por lo tanto mejoran la afinidad del colorante por la fibra y tiene grupos como amino, hidroxilo y sus derivados que tienen pares libres de electrones. (Cabo, 2015)

2.2.3.1. Característica fisicoquímica del colorante

Dentro de las características de los pigmentos están la estabilidad física y química además del tamaño y la forma de la partícula coloreada, también se toma en cuenta el grado de dispersión, la geometría de la partícula, la gravedad, la región de adsorción, el área superficial y la presencia de agentes modificantes de la superficie. En estas características se incluyen:

- a. Fuerza tintórea, es controlada por la adsorción en su región del espectro visible, esto depende de su estructura molecular y se ve afectada por el tamaño de las partículas y por el área que está expuesta a la luz.
- b. Dispersibilidad, es requerida para desarrollar la fuerza tintórea máxima esta depende del agente dispersante porque se verá afectada la magnitud del área superficial y la homogeneidad del pigmento.
- c. Solidez, está definida como la habilidad del colorante para tolerar al estar expuestos a la luz, humedad, calor, solventes u otros compuestos químicos, antes o mientras se da la aplicación o por tratamientos post-aplicación. Se debe tomar en cuenta que la composición química de los dispersantes puede alterar el colorante haciendo que se acelere su deterioro.
- d. Tamaño de molécula: Si la molécula del colorante es muy grande, la difusión será menor a la fibra que se quiere teñir.
- e. Planicidad o tridimensionalidad: la moléculas con estructura plana tienen una mejor accesibilidad en las fibras. (Marcano, 2018)

2.2.3.2. Clasificación de los colorantes

- Colorantes dispersos:
Usados en tintura de fibras de poliéster y acetato de celulosa y en menor cantidad nailon y fibras acrílicas. Están presentes como suspensiones acuosas de compuestos orgánicos finamente divididos y con muy baja solubilidad en agua, que se fijan a la fibra mediante fuerzas físicas o fuerzas de Van der Waals. Para proceder con la tintura de poliéster usando este tipo de colorante primero se da la adsorción del colorante, en dispersión acuosa, sobre la superficie de la fibra, seguida de la difusión del mismo en el interior de la misma. En ambas la temperatura es muy importante. Así, la baja adsorción de agua por parte del poliéster (un polímero hidrofóbico) hace que sea necesario llevar a cabo la tintura a una temperatura alta, para facilitar la difusión del colorante disperso dentro de la fibra. Para producir la tintura es

necesario superar la temperatura de transición vítrea de la fibra (T_g) a fin de que el colorante interactúe con las regiones amorfas de la misma. (Cabo, 2015)

- Colorantes ácidos:

Estos presentan un amplio grupo de colorantes aniónicos con un peso molecular bajo. Las fibras que se pueden teñir con este tipo de colorantes son aquellas que presentan centros catiónicos, cuyas moléculas en presencia de agua forman una estructura dipolar que reacciona con los colorantes aniónicos en medio ácido ($pH = 2-6$). (Cabo, 2015)

- Colorante azoicos

Estos tintes tienen una gran variedad de colores y se utilizan para diferentes bienes de consumo, tales como cuero, ropa, alimentos, juguetes, plásticos y cosméticos. Son fuertemente tintóreos también presentan sólidos de color y son fáciles de sintetizar industrialmente, y sobre todo son económicos.

Se caracterizan por ser los más importantes gracias a su facilidad y versatilidad. Cualquier amina aromática primaria es capaz de generar azo-compuestos por un proceso llamado de acoplamiento (coupling). Esta reacción similar a otras sustituciones electrofílicas aromáticas, requiere de una especie positiva (un átomo de nitrógeno de la sal de diazonio) y un sustrato o acoplante, receptor de la especie positiva que debe estar activado por un grupo dador de electrones (que incrementa su densidad electrónica) y además poseer hidrógenos fácilmente sustituibles. (Cabo, 2015)

- Clasificación de colorantes Azo

La clasificación es dada según el número de grupos Azo presentes en la molécula estos son mono-, bis-, tri-azo compuestos y policondensados, y en cada clase hay representantes de los diferentes grupos tintóreos (Marcano, 2018).

2.2.4. Aguas residuales de la industria textil

En la actualidad hay muchas estrategias para mejorar el uso del agua que están ligadas a temas políticos y económicos sin considerar la ciencia ni las buenas prácticas ambientales. Muchas empresas durante muchos años han utilizado de forma indiscriminada los recursos naturales, causando diferentes contaminaciones a causa de sus procesos de producción y servicios, lo que trae una disminución de la disponibilidad de agua limpia para diferentes usos

Una de las causas de la ineficiencia en los procesos industriales es el de no transformar en su totalidad las materias primas en productos y como consecuencia de ello sobran

residuos en estado sólido, líquido o gaseoso, cuyo destino final es su descarga al medio, en no pocas ocasiones, sin tratamiento alguno. (Romero López et al., 2016)

2.2.5. Efectos en el medio ambiente y en la salud

- Agua:

La organización mundial World Resources Institute¹ (encargada de hacer estudios sobre la situación ambiental en el mundo) pone al Perú entre los 33 países que se enfrentaran a un estrés hídrico severo para el año 2040 (Guevara et al., 2019).

En el Perú se tiene como principal obstáculo la falta de un previo tratamiento de las aguas residuales antes de su descarga directa (Loose, 2015).

Ante esta situación se pone en riesgo la salud, seguridad alimentaria y desarrollo económico sostenible de las presentes y futuras generaciones. El Perú, no cuenta con los recursos adecuados para una adecuada gestión de los recursos hídricos y aguas residuales de forma responsable, eficiente y sostenible. Algunas de las barreras de carácter institucional, financiero y normativo son las que impiden acelerar el ritmo en dicho ámbito. El tratamiento o potabilización de un cuerpo de agua contaminada afecta en el costo y sobre-costos del tratamiento es decir potabilizar el agua contaminada con carga orgánica, nitrógeno, metales pesados, pesticidas y otros, obliga a utilizar tratamientos avanzados por tal motivo los costos se elevan en comparación al tratamiento de agua de una fuente no contaminada. (Aquino Espinoza, 2017b)

2.2.6. Tratamientos para aguas contaminadas con colorantes textiles

El tratamiento de aguas residuales abarca una serie de procesos físicos, químicos y biológicos, estas aguas son generadas por residencias, instituciones y locales comerciales e industriales. Existen varias formas de tratarlas ya se in situ con tanques sépticos u otros medios o bien son llevadas por medio de una red de tuberías a una planta de tratamiento municipal. Todo el proceso de recolección y tratamiento de aguas residuales está sujeta a regulaciones y controles. También se ha observado que a menudo los contaminantes de aguas residuales de origen industrial requieren de un tratamiento más especializado todo esto con la finalidad de eliminar contaminantes físicos, químicos y biológicos. (Bermúdez, 2016)

2.2.7. Tecnologías para aguas residuales

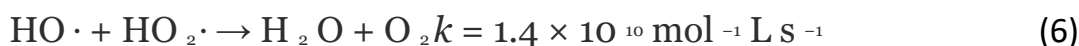
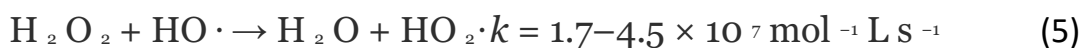
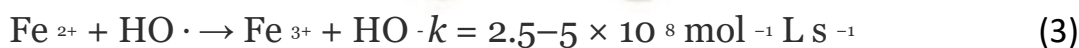
2.2.7.1. Proceso Fenton:

El proceso Fenton es considerado un proceso de oxidación avanzada, AOPs (Advanced Oxidation Processes), sirve como una alternativa para tratar efluentes industriales por su gran capacidad de degradación de compuestos orgánicos recalcitrantes (Taco Ugsha & Mayorga LLerena, 2017).

Los procesos de oxidación avanzada Fenton se basan en el uso del hierro usando el H₂O₂ como catalizador para su conversión en radicales libres altamente reactivos. Las reacciones Fenton pueden mejorar combinando con radiación UV, visible (foto-Fenton, foto solar-Fenton) o radiación ultrasónica (sono-Fenton) y corriente eléctrica (Electro-Fenton). El radical hidroxilo presenta un gran potencial de reducción estándar ($E^0 = 2,81$ V), tiene una vida corta lo que significa que es muy reactivo y no es selectivo puede reaccionar con la mayoría de las moléculas. Existen dos fases activas (homogénea o heterogénea) y por el método de generación de radicales HO• (químico, fotoquímico, sonoquímico o electroquímico). (Ramos et al., 2021)

A. Proceso Fenton por catálisis homogénea

Usualmente la reacción clásica de Fenton uso como catalizador los iones de Fe²⁺ (Ec.1). Pero también se puede usar al Fe³⁺ (Ec.2) por ser más abundante y tener un menor costo. Pero la desventaja es que se produce menos HO°, además de estas dos reacciones también se producen continuamente reacciones en solución. ((3) , (4) , (5) , (6))



La reacción Fenton homogénea presenta su máxima actividad oxidativa cuando el pH esta entre 2.5 y 3.0, y se ve afectado cuando aumenta o disminuye drásticamente este intervalo.

El Fe³⁺ empieza a precipitar como Fe(OH)³ y el H₂O₂ se descompone con facilidad en

O_2 y H_2O todo esto a causa de valores de pH más altos. La concentración del catalizador disponible se reduce cuando los valores del pH son altos en la formación de Fe^{2+} . Sin embargo cuando el pH es menor a 2.5 las reacciones son lentas y se produce menor cantidad de HO^\bullet . La temperatura influye en la velocidad de reacción ya que aumenta su velocidad y también, favorece la descomposición no deseada del H_2O_2 . Las concentraciones de H_2O_2 y Fe^{2+} son otros dos parámetros relevantes y están muy relacionados. El contaminante tiene una concentración inicial, la cantidad de H_2O_2 se define en relación a esa concentración aunque también dependerá de la respuesta del blanco a ser oxidado, es importante controlar las cantidades pues sus excesos pueden reducir la generación de HO^\bullet y su objetivo. Entre las ventajas del Fenton homogéneo se destacan: el tiempo de reacción más corto, los procedimientos operativos son más simples, los catalizadores que se usan son más baratos y no tóxicos, se puede hacer la reacción sin usar energía y se puede transportar a presión y temperatura ambiente. También existen desventajas, que dificultan su aplicación a gran escala que incluye un estricto control del pH (2.5-3.0), la desactivación del catalizador por la formación de complejos y la generación de lodos de $Fe(OH)_3$ debido al paso de neutralización cuando terminaba el tratamiento. Cuando esto se produce se aumentan los costos de operación del proceso por el uso de reactivos químicos (ácido y base) necesarios para la reacción. Cabe recalcar que los efluentes textiles tienen una alta concentración de sales, las cuales afectan y reducen la eficiencia de la reacción de Fenton. Los iones como los cloruros, sulfatos y carbonatos pueden atraer los radicales hidroxilos, lo que significa la reducción de la oxidación de la materia orgánica. (Ramos et al., 2021)

B. Procesos Fenton mediante catálisis heterogénea

Este tipo de reacciones se producen utilizando catalizadores sólidos, como Fe_2O_3 , FeS_2 , Fe_3O_4 , $FeOOH$ y $Fe_3^{-x}M_xO_4$ (donde $x = Zn, Mn, Co, etc$). Es mucho más ventajoso usar esos catalizadores ya que al final del tratamiento se puede recuperar y reutilizar, además puede presentarse en un rango de pH mayor, lo que elimina el uso de ácidos y bases. Es así que este proceso implica menos pasos y presenta un costo operativo más bajo que el sistema homogéneo. Cabe mencionar que los contaminantes pueden adsorberse en la superficie del catalizador, aumentando su tasa de degradación. (Ramos et al., 2021)

Muchos autores han utilizado catalizadores heterogéneos para la degradación del Orange II y se vio su eficiencia en un rango más amplio de valores de pH, algunas veces se alcanzó. En este estudio, los autores obtuvieron una degradación de aproximadamente el

100% del tinte (100 mg/L^{-1}) a un pH de 6,7 utilizando $1,4 \text{ g/L}^{-1}$ de catalizador y 18 mmol/L^{-1} de H_2O_2 . (El-Khouly y Fathy, 2018 , Zhang et al., 2017)

2.2.7.2.Foto-Fenton

La reacción Fenton combinada con el uso de irradiaciones ultravioleta y/o visible (UV-Vis, $\lambda < 600 \text{ nm}$) es conocida como el proceso foto-Fenton. Existen diferentes fuentes de irradiación una de ellas es la luz solar en comparación con el uso de luz artificial, es una alternativa que reduce los costos relacionados con la energía que se gasta en el proceso. Para el foto-Fenton también se puede usar sales de Fe solubles y catalizadores sólidos. Muchos autores aplicaron una mezcla de óxidos de hierro con óxidos de titanio como catalizadores para la fotodegradación de contaminantes. El TiO_2 es uno de más estudiados y aplicados como fotocatalizador, por su alta estabilidad, eficiencia y bajo costo. Este compuesto bajo la luz ultravioleta absorbe la energía del fotón en una cantidad igual o mayor que la de la banda prohibida, que a su vez consiste en la energía mínima requerida para excitar el electrón. (Ramos et al., 2021)

2.2.7.3.Catalizador FeOCl

El desarrollo de nuevos catalizadores para Fenton y foto-Fenton heterogéneo es muy importante. Se cree que el FeOCl es el candidato más prometedor como catalizador de Fenton heterogéneo, que ha mostrado una actividad catalítica mucho mejor que otros compuestos de hierro. El FeOCl está compuesto por capas con enlaces químicos débiles de Van der Waals. Así como el Fenton heterogéneo el FeOCl ha demostrado un excelente rendimiento en la degradación de contaminantes orgánicos acuosos. (J. Zhang et al., 2017). La figura 2 muestra la estructura cristalina del Cloruro de hierro (FeCl_3) y del Oxidocloruro de Hierro (FeOCl)

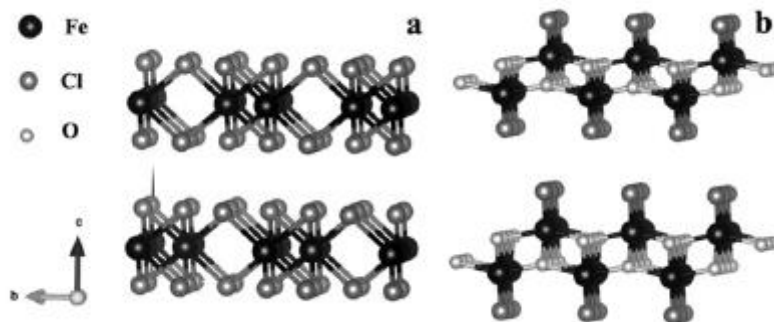


Figura 2: Estructura cristalina (a) FeCl_3 , (b) FeOCl .

2.2.7.4. Carbón activado

El carbón activado es producido a partir de diferentes materiales como turba , lignito , brea de petróleo, madera, cáscaras de frutas, etc. mediante diferentes procesos como carbonización y activación y también por métodos de biorregeneración y modificación de la superficie.(X. Zhang et al., 2017)

El carbón activado es muy usado por su capacidad adsorbente y por tener una estructura porosa, una gran área superficial, propiedades hidrófobas, termoestabilidad y bajo costo de producción.

A pesar de su amplia gama de materia prima para su producción, se ha preferido el uso de residuos orgánicos para disminuir los costos de materia prima y los problemas ambientales. Es importante mencionar que para su fabricación es importante considerar que tanto el precursor (composición química residual) como las condiciones de preparación determinarán las características de la superficie (estructura de poro, distribución del tamaño de poro, volumen de poro, área superficial y grupos funcionales superficiales). , composición química, calidad y viabilidad económica.(Valencia et al., 2021). La figura 3, muestra la representación esquemática de los principales grupos superficiales que pueden encontrarse en un carbón. La mayoría de estos grupos son grupos oxigenados, debido a la tendencia de los carbones a oxidarse incluso a temperatura ambiente (Díaz, s. f.)

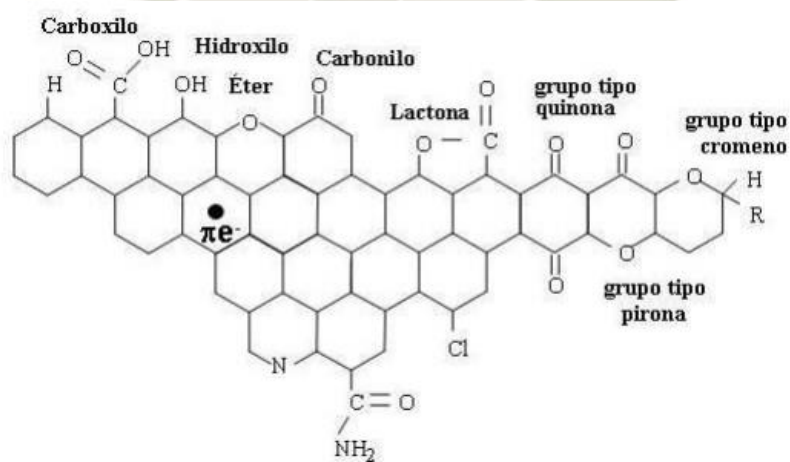


Figura 3: Representación esquemática de los principales grupos superficiales que existen en un carbón.

Fuente: Politécnica & Sevilla, (1992)

A. Características físico- químicas

- Composición química: Las diferentes fuentes de preparación del carbón activado generan diferencias en su estructura interna (distinción de poros y superficie específica) y en su granulometría. Si hablamos de la composición química, el carbón activo es prácticamente puro, al igual que los diversos carbones minerales o de leña. Todos estos materiales tienen la propiedad de adsorber, consiste básicamente en que los sólidos llamados adsorbentes atrapan en sus paredes un tipo de moléculas llamado adsorbato, estas pueden estar contenida en un líquido o gas. La composición química del carbón activo es aproximadamente un 75-80% en carbono, 5-10% en cenizas, 60% en oxígeno y 0,5% en hidrógeno.
- Estructura física: La estructura del carbón es microcristalina, muy parecida en cierta medida a la del grafito. Esta estructura que presenta el carbón activo da lugar normalmente a una distribución de tamaño de poro bien determinada. Así, se pueden distinguir tres tipos de poros según su radio: macroporos ($r > 25$ nm), mesoporos ($25 > r > 1$ nm) y microporos ($r < 1$ nm). (Politécnica & Sevilla, s. f.)

Los macroporos son encontrados inicialmente en el material antes de su activación. Durante el proceso de activación se forman los microporos y mesoporos y son los que le dan propiedades adsorptivas al carbón. Se puede clasificar el carbón en granular y polvo, dependiendo del tamaño de grano del mismo (grano grueso o grano fino). (Infante. D., 2017)

B. Activación de los carbones

Los desechos orgánicos son los más usados para producir carbón activado con el fin de generar materiales porosos. Se puede generar por dos pasos; el primero es la carbonización del precursor a temperatura moderada (600 - 800 ° C); el segundo es la activación del carbón puede ser físico o químico.

La activación química seguida de la activación física da mejores resultados y además permiten obtener carbones activados con mejores propiedades de adsorción. Cabe mencionar que la preparación de carbones activados para la adsorción selectiva de un compuesto en específico sigue siendo un desafío.

- Activación física

La activación física consiste en básicamente gasificar parcialmente el carbón a una temperatura muy alta (800 - 1000 ° C) con gases oxidantes como aire, vapor, dióxido de carbono, etc. Los carbones activados producidos por carbonización y activación física en

un solo paso pueden no tener un rendimiento satisfactorio para ser utilizados como adsorbentes. (Valencia et al., 2021)

- Activación química

Este tipo de activación implica la impregnación carbón con compuestos químicos (agentes deshidratantes y oxidantes) ya sea antes o después de la carbonización; ya sea para deshidratar el precursor y promover la formación de una estructura reticulada o para eliminar el alquitrán presente dentro de los poros carbonizados. La activación química es mejor que la activación física, por ejemplo, se emplea una temperatura de activación baja, un tiempo de activación más corto, un rendimiento de carbono más alto e incorporación de grupos funcionales superficiales; también genera mayor porosidad y superficie en el carbón activado. (Valencia et al., 2021)

C. Reactivación del carbón

El carbón granular tiene muchas al emplearlo como adsorbente en el tratamiento de diferentes aguas residuales, este carbón se puede reactivar hasta 30 veces o más, una vez que se satura su capacidad de adsorción empieza a bajar. El carbón activado se puede reactivar con Hierro para ser utilizado como adsorbente sólido. Esto se puede hacer mezclando el carbón con una solución de cloruro férrico durante 24h, después de filtrarlo se lava y por ultimo de deja secar por 24h, esto mejora su capacidad de adsorción y es mejor empleado en el tratamiento de diferentes aguas residuales. (Hassan et al., 2017)

D. Sistema de tratamiento empleando carbón activado

Para la remoción de diferentes contaminantes y entre ellos los colorantes, es muy común usar dos tipos de sistemas:

- ENSAYO POR LOTES

Los ensayos por lotes o discontinuos proporcionan un valor de eficacia en cuanto a la adsorción de sustancias específicas, así como la capacidad máxima de adsorción. Estos ensayos consisten en colocar una cantidad determinada del carbón adsorbente en dilución con el contaminante que contiene la sustancia que se va a remover, manteniéndola en suspensión mediante agitación el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. (Ortega et al., 2013)

- ADSORCION EN COLUMNAS DE LECHO FIJO

El carbón utilizado en columna de lecho fijo, a diferencia de los experimentos por lotes, no son eficaces bajo condiciones de equilibrio, debido a que ingresa continuamente una disolución de alimentación, es aquí donde se da paso al proceso de transferencia de masa permanente entre una fase móvil que contiene el absorbible (sustancia a remover) y la fase sólida del lecho adsorbente. (Ortega et al., 2013)

En la figura 4 se muestra una columna empacada con carbón activado en contacto con el contaminante. En un inicio la parte inferior del adsorbente remueve de forma rápida y eficaz el soluto, así que el fluido que sale de la columna está prácticamente libre de absorbible.

El volumen del contaminante al atravesar la columna aumenta, a esto se le llama zona de transferencia de masa (MTZ), el contaminante empieza a desplazarse y la concentración del absorbible a la salida aumenta con el tiempo. Se denomina punto de ruptura al valor máximo que alcanza la concentración del contaminante y empieza a salir de la columna, y el tiempo de ruptura es el tiempo empleado para alcanzar esta concentración específica es decir un 10% de la concentración inicial. Cuando la zona de transferencia de masa sale de la columna, el lecho está completamente saturado y la concentración a la salida es la misma de la entrada. (Ortega et al., 2013)

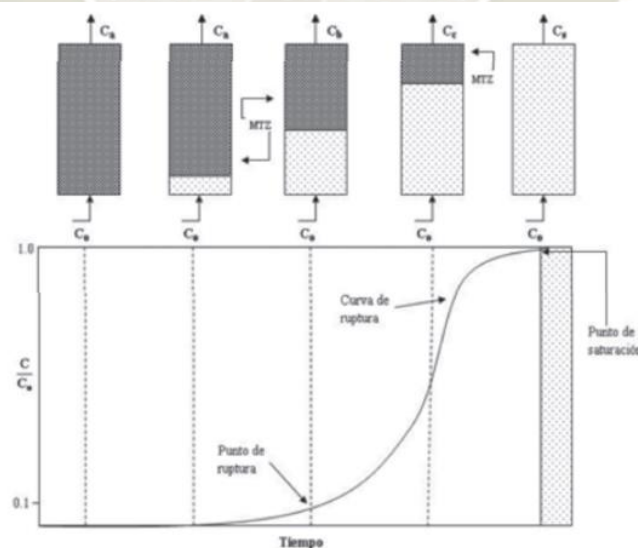


Figura 4: Curva de ruptura típica del carbón activado mostrando el movimiento de la zona de transferencia de masa.

Fuente: Ortega et al., (2013)

E. Modelos matemáticos

- BDST

Este modelo indica que la tasa de adsorción es proporcional a la capacidad residual que tienen los adsorbentes y la concentración del adsorbato. Usada comúnmente para comparar la capacidad adsorbida en columnas de adsorción y además describe la relación entre el tiempo de servicio y la profundidad del lecho empacado. Este modelo; también es útil como herramienta para comparar, el rendimiento de las columnas que operan bajo diferentes parámetros de operación. (Ortega et al., 2013)

$$\frac{C_t}{C_o} = \frac{1}{1 - e^{-k\left(\frac{N_o h}{u} - t C_o\right)}} \quad (i)$$

k=Constante de adsorción

No=Capacidad de adsorción, mg/L.

h=Altura del lecho, cm.

Co=Concentración inicial.

u=cm/min

2.2.7.5. Filtración por membrana

Estas tecnologías de vanguardia no destructivas se basan en la separación de los contaminantes por medio del paso selectivo del agua a través de membranas. Los procesos de membrana más conocidos para el tratamiento de aguas son la microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración y la ósmosis inversa. Una de las dificultades en los procesos de membrana es la baja transferencia de masa por unidad de área de membrana es decir las partículas y los coloides se separan según la medida del poro aplicado. La microfiltración elimina los sólidos en suspensión de tamaño superior a 0,1 μm , estos sistemas se suelen utilizar como pretratamiento para sistemas de nanofiltración u ósmosis inversa. El agua tratada mediante este sistema tiene una turbidez prácticamente nula. La nanofiltración elimina los contaminantes de tamaño superior a 0,001 μm . Se emplea cuando se quiere eliminar prácticamente la totalidad de los sólidos disueltos. Se eliminan también los iones de calcio y magnesio, que son los que aportan la dureza al agua. (Trapote & Martínez, 2012)

La filtración por membrana en comparación con el tratamiento bioquímico tradicional de aguas residuales, tiene mejores ventajas. Por ejemplo, es más limpio (sin contaminación secundaria), más eficiente (tiempo de retención hidráulico corto) y no se ve afectado por

la estación ni la temperatura. En la actualidad hay diferentes materias primas con las que se puede hacer membranas y además se puede mejorar el anti incrustante, por lo tanto el costo de la membrana se puede reducir gradualmente. Cabe mencionar que la tecnología de filtración por membrana aún no se ha utilizado ampliamente en el tratamiento de diferentes aguas residuales, su aplicación daría buenos resultados y un gran aporte para la investigación.(Chengyu et al., 2021)



CAPITULO III

METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN



3. METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

3.1. Tipo de investigación

- Se planteó una investigación de tipo experimental comparativa, el objetivo general se encuentra enmarcado en un nivel de complejidad integrativo y el logro de los resultados se orienta hacia la solución de un problema concreto en un contexto social o institucional determinado.

3.2. Ubicación de estudio

3.2.1. Ubicación espacial: Laboratorio F-405 de la Universidad Católica de Santa María.

3.2.2. Ubicación temporal: La presente tesis se desarrollara entre los años 2020 - 2021 (12 meses).

3.3. Población, Muestra y muestreo

- Población:
Tintes utilizados en el procesamiento de teñido de tela en la industria textil de la ciudad de Arequipa – Perú.
- Muestra:
Muestras sintéticas preparadas con los colorantes utilizados en una industria textil.
- Muestreo:
Se realizó un muestreo completamente aleatorio con el fin de identificar los componentes en muestras sintéticas. Los colorantes son almacenados en botellas de vidrio y guardados en cajones totalmente oscuros en el laboratorio de la UCSM.

3.4. Materiales y equipos

Materiales

- Vasos de precipitación.
- Micropipetas
- Probetas.
- Gradillas.
- Tubos de ensayo con tapa.
- Fiolas
- Picetas.
- Guantes.
- Mascarillas.
- Papel secante.

- Lana de vidrio MERCK
- Reactor tubular ISOLAB acc DIN 250mm
- Membrana de cerámica a base de alúmina

Reactivos

- Tricloruro de hierro hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$)
- Peróxido de hidrogeno (H_2O_2 , 30%)
- Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 96%).
- Carbón activado comercial

Equipos

- pH metro. (Marca JENWAY MODEL3510)
- Espectrofotómetro uv-visible. (Marca THERMO modelo GENESYS 150)
- Agitador mecánico. (Marca SCIOLOGEX modelo SK-O330-Pro)
- Hotplate (Marca VWR, 120V, 1000W, 8.3^a)
- Bomba al vacío (Marca MILLIPORE modelo 220V)
- Balanza analítica. (Marca OHAUS modelo ADVENTURER)
- Centrifuga. (Marca KOSODO modelo PLC-05)
- Vortex (Marca VWR ANN06 modelo 9453VW ALE U)
- Mufla (Marca THERMO modelo THERMOLINE)
- Termómetro. (Marca ISOLAB)
- Bomba peristáltica. (Marca LONGER PUMP modelo BT100-2J)
- Baño termostático. (Marca WITEG modelo DH.WBO)
- Focos LED (PHILIPS)
- Luxómetro (Marca CEM modelo DT-1309)
- Tamiz para ensayo ASTM11 (Marca GRANOTEST)
- Espectrofotómetro de Fluorescencia por rayos X (Marca Rigaku modelo NEX QC+)

3.5. Técnicas e instrumentos para recopilación de datos

3.5.1. Determinación de los principales colorantes utilizados en la industria textil

A. Identificación del colorante

Los colorantes que se utilizaron para el tratamiento se denominan comercialmente: Burdeaux B, Brown B y Red G, fueron suministrados por una empresa textil de la localidad para después identificar su peso molecular y sus dimensiones moleculares mediante el programa *Gaussian 19* y sus correspondientes espectros infrarrojos obtenidos mediante análisis FTIR. La Figura 5 muestra una fotografía de los colorantes estudiados.

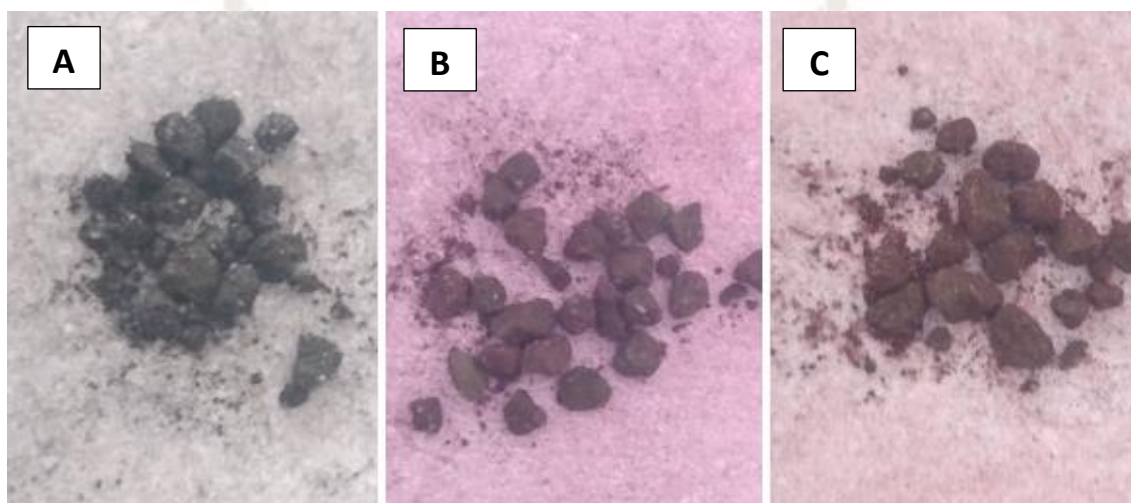


Figura 5: Fotografía tomada a los colorantes estudiados: A)Pardo B, B) Rojo G y C)Burdeos B.

Fuente: Propia

B. Determinación y cuantificación de los colorantes por espectrofotometría uv-visible.

Se realizó un barrido espectral, usando el espectrodotometro THERMO, con el fin de determinar la longitud de onda de máxima de adsorción (λ_{max}), para cada colorante. La máxima adsorción para Pardo B, Burdeos y Rojo G fueron: 470, 520 y 494 nm respectivamente. Posteriormente, Se preparó una solución madre de cada colorante por separado, luego mediante diluciones se obtuvieron ocho (8) soluciones estándares a diferentes concentraciones. Estas fueron medidas a las λ correspondiente, obteniendo así las siguientes curvas de calibración, Figura 6.

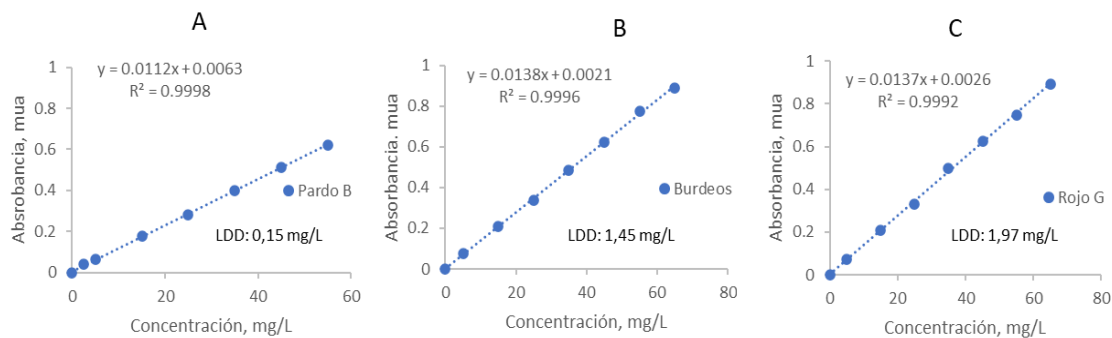


Figura 6: Curvas de calibración: A)Pardo B, B)Burdeos y C)Rojo G.

Fuente: Propia

Como se observa en la Figura 6, existe un buen ajuste de los datos experimentales a una tendencia lineal dentro del rango de las concentraciones preparadas, con muy poca dispersión. Los límites de detección (concentración mínima detectada) fueron de 0,15; 1,45 y 1,97 mg/L para el Pardo B, Burdeos y Rojo G respectivamente.

C. Análisis de correlación del pH con respecto a la concentración de cada colorante. Con el fin de evidenciar si existe alguna alteración y/o correlación entre variable pH y la concentración de los colorantes en estudio, se realizó un barrido espectral modificando entre estas variables. Los resultados se muestran en la Figura 7.

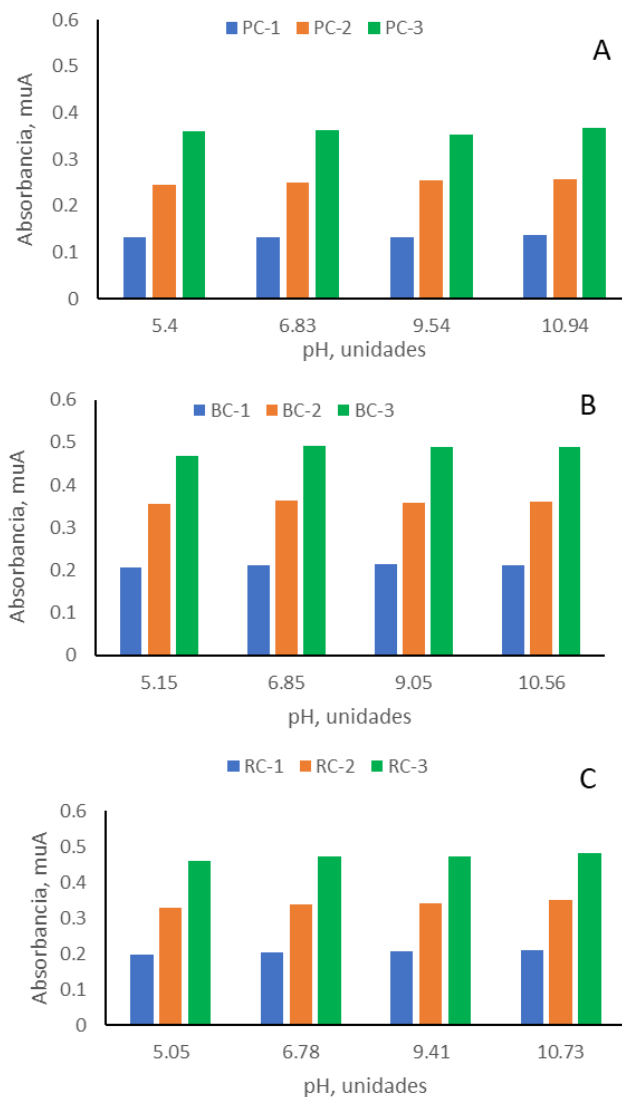


Figura 7: Relación entre diferentes valores de pH con respecto a la concentración:
A)Pardo B, B)Burdeos y C)Rojo G.

Fuente: Propia

3.5.2. Remoción de los colorantes en estudio mediante oxidación avanzada, columnas de adsorción con carbón activado convencional y modificado químicamente y filtración por membrana.

El tratamiento usando Fenton y Foto-Fenton requirió de un diseño experimental donde se consideró el tiempo de contacto y las réplicas, solo se tomó en cuenta un volumen y una concentración para los tres tratamientos.

En la Tabla 1 se puede observar el diseño experimental para el tratamiento con Fenton y Foto-fenton.

Tabla 1; Diseño experimental aleatorio para el tratamiento Fenton y Foto-Fenton modo Batch. Conc colorante: 20 mg/L. V colorante: 100 mL. M. catalizador 0.05 g. Conc H₂O₂: 100 mg/L. Int. Luz: 180 kLux. Pardo B, Burdeaux B y Rojo G.

Tratamientos	Tipo de tratamiento/Fenton (F) Foto Fenton (F-F)	Tiempo de contacto/min	Replicas
1	F	60	3
2	F	120	3
3	F	180	3
4	F	270	3
5	F	360	3
6	F-F	60	3
7	F-F	120	3
8	F-F	180	3
9	F-F	270	3
10	F-F	360	3

$N=30 \times 3=90$

3.5.2.1. Remoción de colorantes mediante oxidación avanzada

A. Síntesis del catalizador:

Se pesó 8 g de tricloruro de hierro hexa-hidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), grado analítico, en un crisol limpio y seco, luego se tapó y se introdujo en una estufa marca Thermo. Se programó una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/10$ min hasta llegar a una temperatura de 220°C por 2 horas. Luego se deja enfriar por 1 h aproximadamente, después es colocado en tubos falcon de poli estireno para posteriormente hacer los lavados a 1000 rpm en una centrifuga marca Kossodo, cambiando el agua 3 veces, por último, el catalizador es centrifugado con etanol, bajo las mismas condiciones. Una vez terminado el proceso de lavado se filtra al vacío a través de un filtro de membrana de $0,45 \mu\text{m}$, descartando el filtrado. Se colocó el catalizador en una placa Petri y se colocó en el secador a temperatura ambiente. Luego se cubrió la placa petri con papel aluminio y se almacenó en un lugar seco, protegido de la luz hasta su utilización. (Sun et al., 2018)



Figura 8: Sistema de filtración al vacío utilizado en la síntesis del catalizador.

Fuente: Propia

B. Experimentos de degradación con Fenton y foto Fenton

Se añadieron 0,05 g de FeOCl a 100 mL de una mezcla de cada colorante de 20 mg/L y se agitó durante 30 min en la oscuridad a una velocidad de 200 rpm con el fin de garantizar un contacto uniforme. Luego, se añadió H_2O_2 (10 mg/L) y la reacción se llevó a cabo bajo luz artificial (foco LED de luz blanca marca Philips) a una intensidad de 180 Klux y sin luz. Para monitorear la cinética de la degradación, se recolectaron muestras (13 mL) de la mezcla de reacción después de 60, 120, 180, 270 y 360 min para ambos procesos. Luego de ser sometidos a un proceso de centrifugación, se determinó y cuantificó el color residual mediante espectrofotometría UV-vis. (B. Zhang et al., 2020) El experimento se realizó por triplicado y la validación estadística se realizó por medio de un software. La Figura 9 muestra el sistema de tratamiento utilizado para el proceso de oxidación avanzada foto-Fenton.



Figura 9: Sistema de tratamiento de los colorantes mediante oxidación avanzada foto-Fenton.

Fuente: Propia

3.5.2.2. Remoción de colorantes columnas de adsorción con carbón activado convencional y modificado químicamente

A. Caracterización del carbón

Los ensayos correspondientes a la caracterización inicial del carbón convencional (C_{conv}) y carbón modificado (C_{FeCl_3}) fueron realizados por triplicado, de esta forma se permitió una validación estadística de los datos a obtenerse experimentalmente.

El carbón activado fue adquirido de una empresa de la localidad con las siguientes especificaciones:

- Numero de Yodo (850 mg/g (min))
- Tamaño efectivo (0.55-0.75 mm)
- Coeficiente de uniformidad (1.9 max)
- Numero de abrasión (75min)
- Densidad aparente (0.58 g/cc)

B. Distribución del Tamaño de Partícula (DTP) y diámetro de Partícula Promedio Efectivo (DPP)

Se empleó el procedimiento estándar **ASTM D2862-97**. Se procedió a utilizar una probeta graduada de 25 mL al cual se le agrego el C_{conv} , hasta completar los 15 mL, el peso fue registrado.

Los tamices número 6, 8, 12, 16, 20, 40 y 60 (3.35, 2.36, 1.70, 1.18, 0.85 y 0.60 mm de apertura del tamiz respectivamente) fueron armados de tal forma que se aumente la apertura del tamiz desde abajo hacia arriba, en la base se colocó una bandeja receptora donde se recolectó el carbón que pasa por el último tamiz.

Se colocó el carbón en el tamiz superior y se agitó por un tiempo de 10 minutos, seguidamente se pesó la masa de carbón retenida en cada tamiz, y se registró de manera separada.

Para determinar la fracción retenida en cada tamiz se empleó la siguiente fórmula:

$$R = \left(\frac{F}{S}\right) \times 100 \quad (\text{ii})$$

Donde:

R es el porcentaje retenido en cada fracción,

F es la fracción de masa retenida en un tamiz (g) y

S es la sumatoria de todas las fracciones de masa retenida en cada tamiz.

Para calcular el diámetro de partícula promedio efectivo (DPP_{efectivo}) se utiliza la siguiente ecuación:

$$DPP_{\text{efectivo}} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{F_i}{S} \times N_i\right) \quad (\text{iii})$$

Donde:

DPP efectivo es el diámetro de partícula promedio efectivo (mm),

N es el factor para un tamiz dado (mm) y

n es el número de tamices q se emplearon.

En la figura N 10 se observa el proceso de tamizado de los carbones activados C_{conv} y C_{FeCl_3} , a través de diferentes tamaños de mallas para obtener la granulometría apropiada a flujo continuo.



Figura 10: Proceso de tamizado de los carbones activados, a través de tamices con diferentes tamaños de mallas para obtener la granulometría apropiada por lote y a flujo continuo.

Fuente: Propia

C. Densidad Aparente en Base Seca

Este procedimiento se basó en **ASTM D2854-96 (2000)**. Para lo cual se utilizó un cilindro graduado de 25 mL y se adiciono una cantidad de 15ml, que fue como mínimo la mitad de la capacidad del cilindro graduado seleccionado para el ensayo. (*Standard Test Method for Apparent Density of Activated Carbon*, s. f.) Se registró la masa del material sólido adicionado y luego se encontró la densidad aparente en base seca mediante la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{m_{ms}}{V_s} \times \left(1 - \frac{H}{100}\right) \quad (\text{iv})$$

Donde:

ρ es la densidad aparente en base seca (g. mL⁻¹),

m_{ms} es la masa del material sólido adicionada hasta la marca del volumen seleccionado en el cilindro graduado (g) y

V_s es el volumen hasta la marca seleccionada del cilindro graduado (mL).

En la figura 11 se observa a los materiales utilizados para la determinación de la densidad del carbón.



Figura 11: Pesaje del carbón más la probeta en la balanza analítica

Fuente: Propia

D. Contenido Total de Cenizas

El análisis de determinación del contenido total de cenizas se llevó a cabo bajo el procedimiento estándar **ASTM D2866-94 (1999)**. Primero se tomó 6 crisoles, 3 para C_{conv} y 3 para el carbón modificado C_{FeCl_3} . Estos crisoles fueron incendiados en una mufla a la temperatura de 650 ± 25 °C por espacio de una hora. Posteriormente se retiraron los crisoles de la mufla y se colocaron en un desecador dejándolos enfriar a temperatura ambiente. El carbón también fue secado en estufa por tres horas a una temperatura de 150 ± 5 °C.

Una vez que los crisoles se enfriaron se llevó a la balanza analítica para registrar su masa (Bc). En cada crisol se pone 5gr del material sólido que fue previamente secado, y se pesó para registrar el dato y luego fueron llevados nuevamente a una mufla a la temperatura de 650 ± 25 °C por espacio de 3 h. Una vez terminado el periodo de tiempo se colocaron en el desecador y se enfriaron hasta temperatura ambiente, inmediatamente se colocaron las tapas de los crisoles para evitar la pérdida de cenizas por acción del aire. Una vez que enfriaron los crisoles se llevaron a la balanza analítica para registrar la masa del crisol con el contenido del material calcinado (Dc).

El contenido de cenizas totales del material sólido (CT) del CAT y CAC se obtuvo mediante la siguiente ecuación:

$$c_T = \frac{(D_c - B_c)}{(C_c - B_c)} \times 100 \quad (v)$$

Donde:

C_T es el contenido de cenizas totales (%),

B_C es la masa del crisol (g),

C_C es la masa del crisol más la cantidad inicial de material sólido registrado (g) y

D_C es la masa del crisol más la cantidad de material sólido calcinado (g).

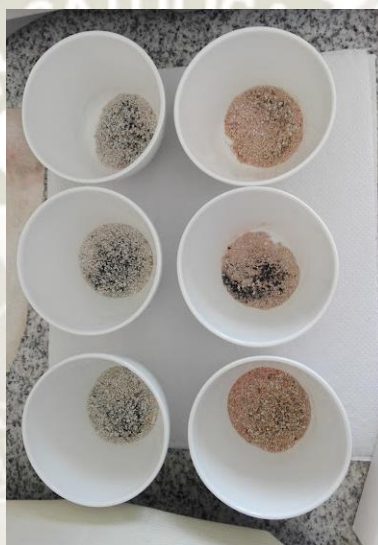


Figura 12: Vista del material pirolizado

Fuente: Propia

E. Determinación del pH de los Carbones Activados (CAC y CAT)

Este análisis se realizó mediante el procedimiento **ASTM D3838-80 (1999)**. Se tomó una muestra representativa de carbón activado equivalente a $10 \pm 0,01$ g, se colocó la muestra en un matraz Erlenmeyer de 250 mL. En un vaso de precipitado se colocó 110 mL de agua destilada y se llevó a ebullición en una plancha de calentamiento, mientras el agua estaba caliente, y se agregó al matraz que contenía la muestra del carbón activado. El matraz fue colocado en la plancha de calentamiento y conectado al sistema calentador-condensador que consiste en las mangueras conectadas al condensador sujeto por el soporte universal, este condensador también estaba conectado al baño termostizado, para asegurar una ebullición real se ubicó un termómetro en el tapón del matraz.

Se dejó hervir por un lapso de 15 minutos, después se retiró el matraz de la plancha de calentamiento y se desconectó del sistema, el contenido se filtró inmediatamente con un papel de filtro. La muestra obtenida fue enfriada a 50 ± 5 °C para luego proceder a la lectura del pH con la ayuda de un pH-metro.

En la figura 13, muestra el sistema experimental utilizado para la determinación del pH.

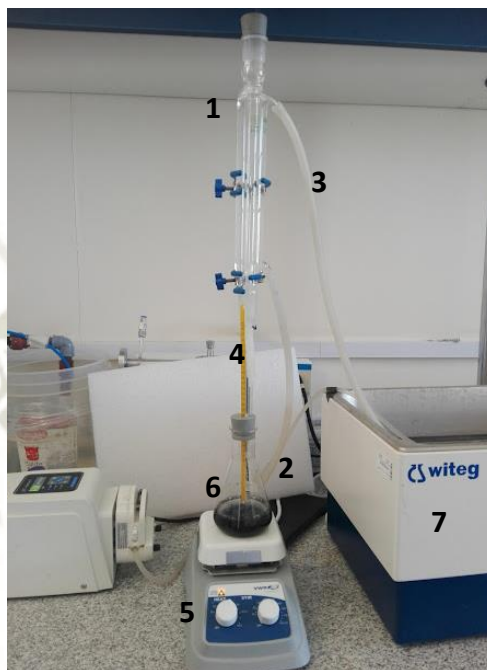


Figura 13: Equipo diseñado para la determinación del pH de los carbones activados: 1) Tubo de condensación donde se lleva a cabo el proceso de reflujo, 2) Entrada de agua 3) Salida de agua, 4) Termómetro, 5) Plancha de calentamiento y agitación, 6) Matraz, 7) Baño termostático.

Fuente: Propio

F. Modificación del carbón activado

Se preparó C_{FeCl_3} mezclando 5g de C_{conv} con 500 mL de un 500 mg / L de solución de cloruro férrico durante 24 h en agitación a 200RPM, luego se filtra para eliminar el sólido y se lavó con agua destilada. Posteriormente se secó a 80 ° C durante 24 h. (Hassan et al., 2017)

La figura 14 muestra los matraces con la solución y carbón activado en agitación.



Figura 14: Carbón modificado en agitación.

Fuente: Propia

G. Armado de columna de carbón activado .

Para el armado de la columna se tomó en cuenta el tipo de carbón, la dosis de cada colorante y las réplicas realizadas

La Tabla 2 muestra el diseño experimental para el tratamiento usando carbón activado

Tabla 2; Diseño experimental aleatorio para el tratamiento a flujo continuo de soluciones de Pardo B, Burdeaux B y Rojo G con C_{-conv} y C_{-FeCl_3} , $T = 25 \pm 0,1^\circ C$, $Q = 1.3 \text{ mL/min}$, $H_{efectiva} = 10 \text{ cm}$.

Tratamientos	Tipo de carbón	Dosis/ G	Replicas
1	C_{-conv}	B-B	3
2	C_{-FeCl_3}	B-B	3
3	C_{-conv}	R-G	3
4	C_{-FeCl_3}	R-G	3
5	C_{-conv}	P-B	3
6	C_{-FeCl_3}	P-B	3

N= 18. B-B: Burdeaux B, R-G: Rojo G, P-B: Pardo B

Se tomó 5gr del carbón activado y se colocó en un vaso de precipitado con agua desionizada y con agitación constante, se dejó calentar hasta el punto de ebullición por espacio aproximado de 10 a 15 minutos, con la finalidad de que el agua desplace el aire contenido en los poros.

El proceso a flujo continuo se llevó a cabo empacando una columna; cuyas dimensiones fueron aproximadamente de 30 cm de alto y 1,063 cm de diámetro interno (ϕ_{col}) fabricada en vidrio de boro silicato. Antes de ser empacada con el carbón activado seleccionado, en su extremo inferior se colocó una pequeña cantidad de lana de vidrio; que sirvió de apoyo al lecho de carbón activado y también para proveer una superficie plana a través del diámetro de la columna. De igual forma se colocó una pequeña cantidad de lana de vidrio en el tope de la columna una vez empacada.

Se tomó una cantidad de carbón activado alrededor de (3 a 5) g con una exactitud de 0,1 mg y de diámetro de partícula seleccionado, se registró su valor de masa y posteriormente fue empacada hasta obtener una altura de lecho aproximadamente de 10 cm.

Un recipiente de 2 L sirvió de alimentador del sistema. El contenido del mismo fue una solución sintética del colorante, preparada a partir de colorante (Pardo B, Rojo G y Burdeos), a una concentración predeterminada de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, y quien en este caso fue el adsorbato. La solución tuvo un pH inicial de 5.94. Las soluciones de los colorantes, fueron pasadas a través de la columna con un caudal aproximado de $1,30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ por medio de una bomba peristáltica marca LongerPump.

Para la operación de la columna, una vez iniciada la misma, muestras del efluente de la columna fueron recolectadas periódicamente en pequeños viales de plástico, provistos de tapa y con capacidad para 25 mL; estos fueron analizados por medio de un espectrofotómetro uv-visible para obtener las concentraciones de colorante en el efluente. La operación de la columna fue llevada a cabo, hasta que la concentración del colorante de interés a la salida de la misma, fuese igual a la de la entrada. La Figura 15, muestra un diagrama del sistema de adsorción en columna de lecho fijo a flujo continuo.

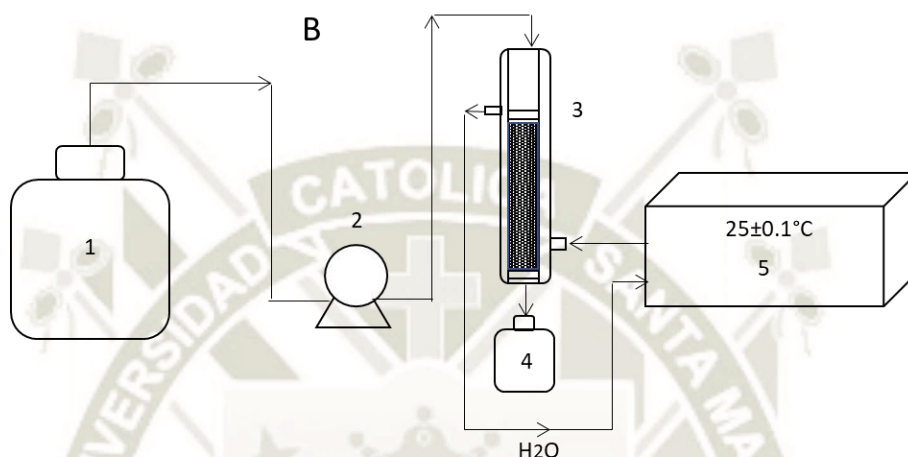
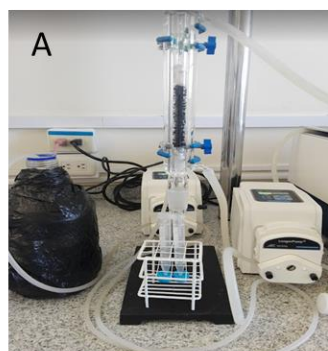


Figura 15: Configuración experimental del sistema de adsorción a flujo continuo a través de un lecho fijo. A) Fotografía del sistema y B) Diagrama del sistema identificando las partes: (1) Recipiente alimentador. (2) Bomba peristáltica. (3) Columna empacada con carbón activado granular. (4) Recipiente colector.

Fuente: Propia

3.5.2.3. Remoción de colorantes mediante sistema de filtración por membranas.

Se aplicó un sistema de tratamiento utilizando membranas tubulares de cerámica *in side - out side mode*, tamaño de poro de (10 y 70) nm, usando una bomba peristáltica a 15 ppm de velocidad, de forma constante. En un probeta de 250 ml se colocó la membrana y se añadió el colorante hasta cubrirla por completo, de esta forma se alimenta a la membrana para empezar el proceso, el sistema tuvo como salida un beaker de 150mL sobre una balanza analítica marca Ohaus, donde se registró el peso cada 30 seg. Como se ilustra en la Figura 16.

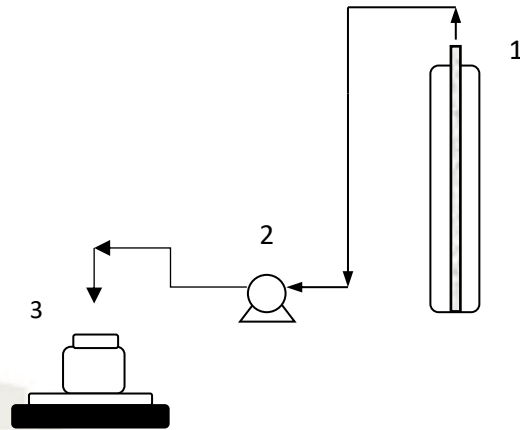


Figura 16: Configuración experimental del sistema de filtración por membrana. (1) probeta con la membrana. (2) Bomba peristáltica. (3) Recipiente colector sobre la balanza analítica.

Fuente: Propia

La Tabla 3 muestra la remoción usando el tratamiento por remoción con membranas.

Tabla 3; Diseño experimental aleatorio para el tratamiento de filtración por membrana. Tipo de membrana: tubular de cerámica, Conc_{colorante}: 50 mg/L. Pardo B, Burdeaux B y Rojo G.

Tratamientos	Tipo de colorante/P-B, B-B, R-G	Tamaño de poro, nm	Replicas
1	P-P	10	3
2	B-B	10	3
3	R-G	10	3
4	P-P	70	3
5	B-B	70	3
6	R-G	70	3

N: 18

3.5.3. Comparación de tratamientos de oxidación avanzada, carbón activado y filtración por membrana para la remoción y degradación de colorantes usados en industrias textiles.

Para el proceso de comparación de los tratamientos, primero se procesaron los resultados de cada tratamiento en tablas considerando todas sus repeticiones y lo siguiente:

- Caracterización fisicoquímica de los colorantes

Graficas del análisis cualitativo de espectroscopia infrarroja para determinar la estructura molecular.

- Tratamiento de oxidación avanzada

Tablas incluyendo la cinética de degradación de primer y segundo orden y graficas con el desempeño de degradación para cada colorante.

- Tratamiento con carbón activado

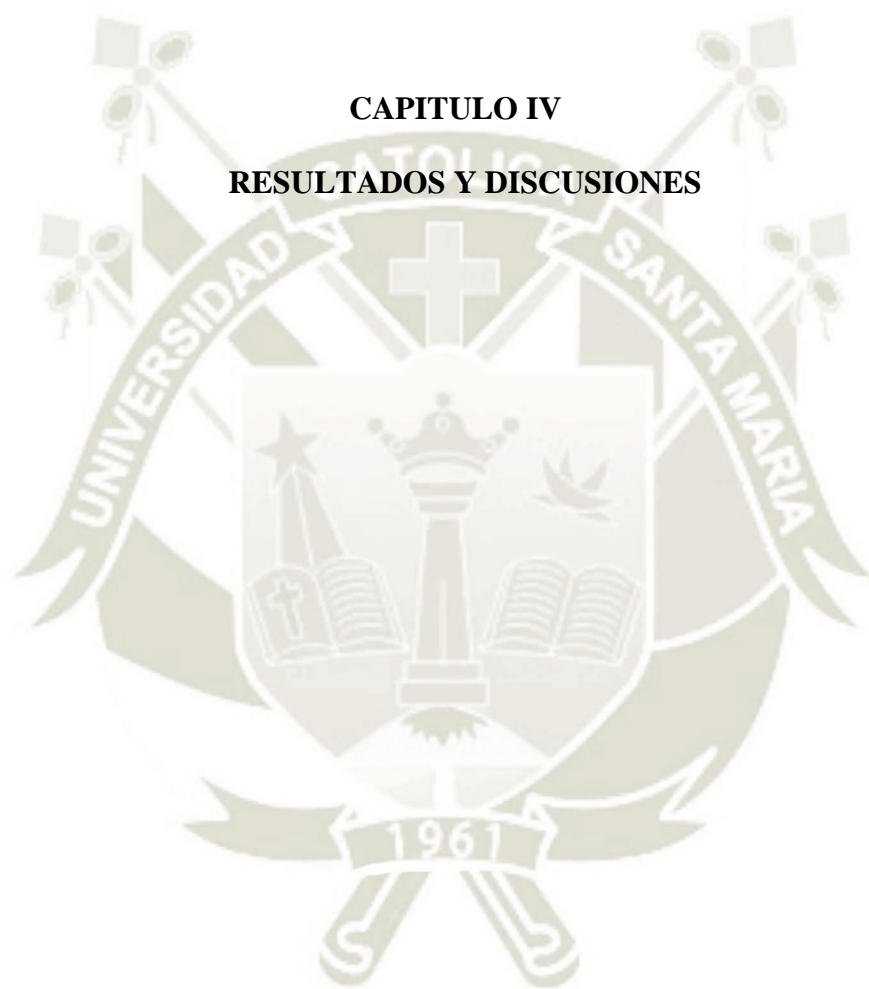
Grafica con la distribución del tamaño de partículas para los adsorbentes (C_{conv} y C_{FeCl_3}), curvas breakthrough de la adsorción los colorantes sobre lechos fijos de C_{conv} y C_{FeCl_3} , modelos matemáticos para cada colorante y graficas de remoción con carbón activado para cada colorante.

- Tratamiento con membranas

Graficas con desempeño de flujo para cada colorante y tablas de remoción usando dos tamaños de poro.

Todas las gráficas ayudaran a la comparación de los resultados de cada tratamiento.

CAPITULO IV
RESULTADOS Y DISCUSIONES



4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. Caracterización fisicoquímica de los colorantes

4.1.1. Análisis de las estructuras moleculares de los colorantes.

Las estructuras moleculares optimizadas de los colorantes en estudio, son presentadas en un plano uni y tri dimensional (3D), en las Figuras 1, 3 y 5 (GaussView 6 Program; Gaussian 16 Program) (Dennington et al., 2016); (Ochterski et al., 2016). La visualización y el cálculo cuántico del dimensionamiento de estas estructuras, permitió establecer diferencias en cuanto a sus formas y tamaños (Programas *VMD* y *Gaussian 19* respectivamente) (Yanai et al., 2004). Considerando el grado de complejidad según su conformación (de mayor a menor) y el cálculo de sus pesos moleculares, se establece el siguiente orden: *Burdeos B* (1082.0968 g/mol) > *Rojo G* (832.0728 g/mol) > *Pardo B* (816.1434 g/mol). Según su composición, estas moléculas son tintes azoicos con estructuras muy complejas, de conjugación $\pi(N = N)$, naftalenos y grupos sulfónicos SO_3^- , interactuando de forma no covalentes con átomos como el Na^+ y el Cr^{+3} . Estas características funcionales presentan cierta similitud con estructuras de tintes convencionales menos complejas utilizadas en otros estudios, estas moléculas denotan resistencia a la biodegradación natural debido a los anillos aromáticos presentes en su estructura (Hamous et al., 2021). La conformación y el tamaño molecular son factores importantes que se deben considerar cuando se implementan tratamientos de degradación y/o remoción utilizando procesos adsortivos, de esta manera se puede inferir acerca de la velocidad global de migración molecular desde el fluido donde se encuentra disuelta, hasta la superficie de los adsorbentes (Pereira et al., 2018). La composición química y naturaleza no biodegradable de algunos de los colorantes utilizados en la industria, pueden generar derivados con cierto grado de toxicidad, cancerígenos, teratogénicos o mutágenos. Su resistencia a la oxidación y la estabilidad química les confiere una persistencia sostenida en el medio ambiente y los hace altamente tóxicos contaminantes orgánicos. Además, estos contaminantes son difíciles de eliminar utilizando tecnologías convencionales de tratamiento de aguas residuales (J. Wang et al., 2018). La Figura 17 muestra la imagen del colorante *Burdeos B*, fotografía en forma granular (1A), estructura molecular unidimensional (1B) y estructura molecular dimensionada en 3D (1C).

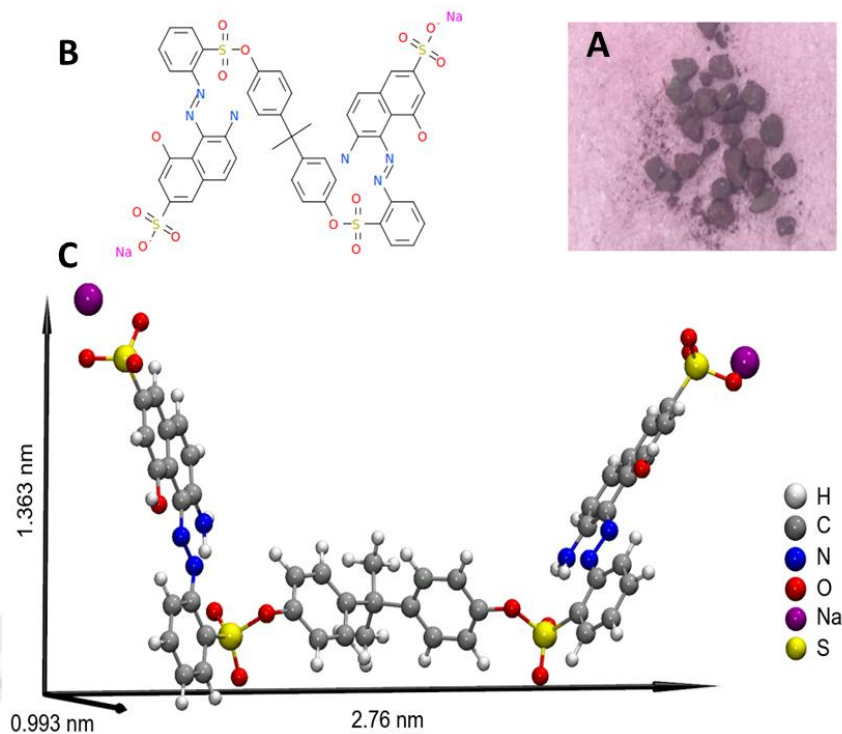


Figura 17: Estructura molecular del colorante Burdeos B: A) foto del colorante mostrado de forma granular, B) imagen de la estructura molecular unidimensional y C) imagen de la estructura molecular dimensionada en 3D.

Fuente: Propia.

Se evidencia una estructura molecular compleja en forma de “M” invertida, con dimensiones alto x ancho x profundidad de: 1.363 x 2.76 x 0.993 nm, con la presencia de grupos azo $\pi(N = N)$, naftalenos y grupos sulfónicos SO_3^- , interactuando de forma no covalentes, en este caso en particular con átomos como el Na^+ . La Figura 18, muestra el espectro infrarrojo de este colorante.

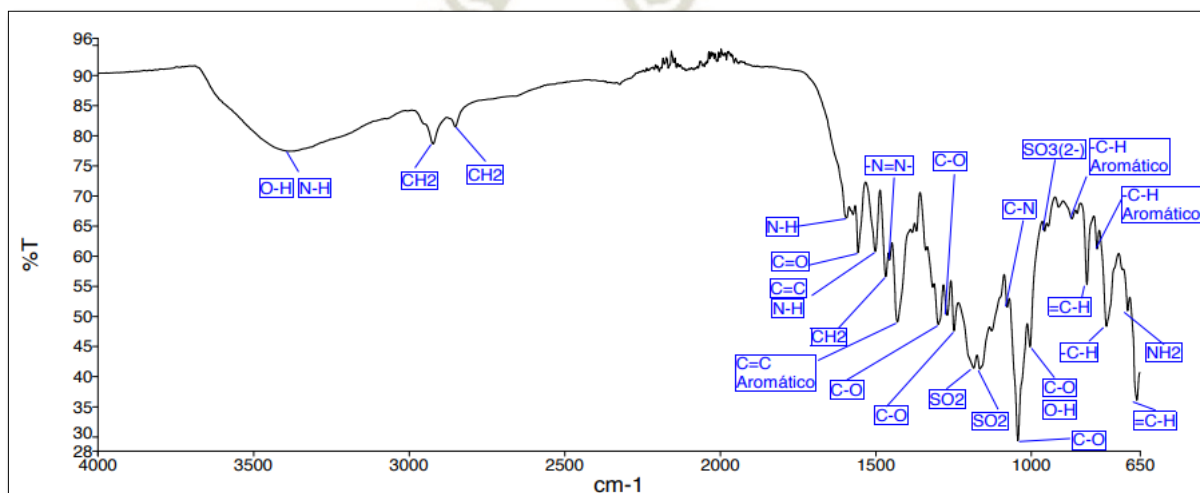


Figura 18: Espectro infrarrojo del colorante Burdeos B identificando las bandas con sus grupos funcionales.

Fuente: Propia

El análisis cualitativo de espectroscopia infrarroja realizada al colorante *Burdeos B*, confirma la identificación de estos grupos funcionales, entre otros presentes en su estructura molecular, se infiere la interacción de estos grupos en procesos adsortivos. Considerando el número de onda ($1/\lambda$), entre los grupos funcionales presentes destacan el C-O ($1/\lambda=1298.64$ 1269.39 y 1247.43) cm^{-1} , SO_3 ($1/\lambda= 956.07$ cm^{-1}), C=C Aromático ($1/\lambda= 1429.57$ cm^{-1}), C=O ($1/\lambda= 1556.47$ cm^{-1}) y SO_2 $1/\lambda = (1184.15$ y $1164.81)$ cm^{-1} y -N=N- a $1/\lambda=1454.90$ cm^{-1}

La Figura 19 muestra la imagen del colorante *Rojo G*, fotografía en forma granular (3A), estructura molecular unidimensional (3B) y estructura molecular dimensionada en 3D (3C).

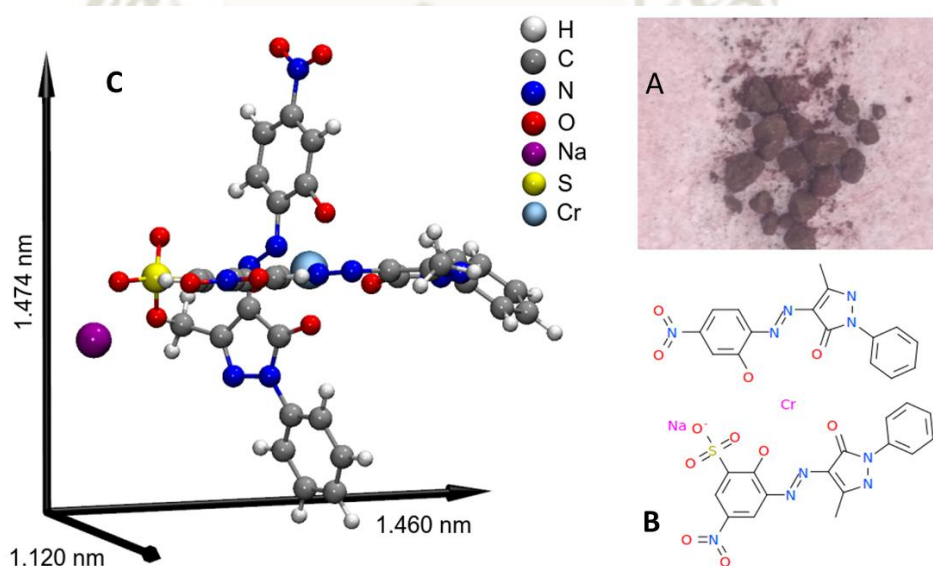


Figura 19: Estructura molecular del colorante Rojo G: A) foto del colorante mostrado de forma granular, B) imagen de la estructura molecular unidimensional y C) imagen de la estructura molecular dimensionada en 3D.

Fuente: Propia

Se evidencia una estructura molecular en forma de cruz, un poco menos compleja y más pequeña con respecto al colorante anterior, con dimensiones alto x ancho x profundidad de: $1.474 \times 1.460 \times 1.120$ nm, de igual forma con la presencia de grupos azo $\pi(N = N)$, naftalenos y grupos sulfónicos SO_3^- , interactuando de forma no covalentes, en este caso

en particular con átomos como el Na^+ . La Figura 20, muestra el espectro infrarrojo de este colorante.

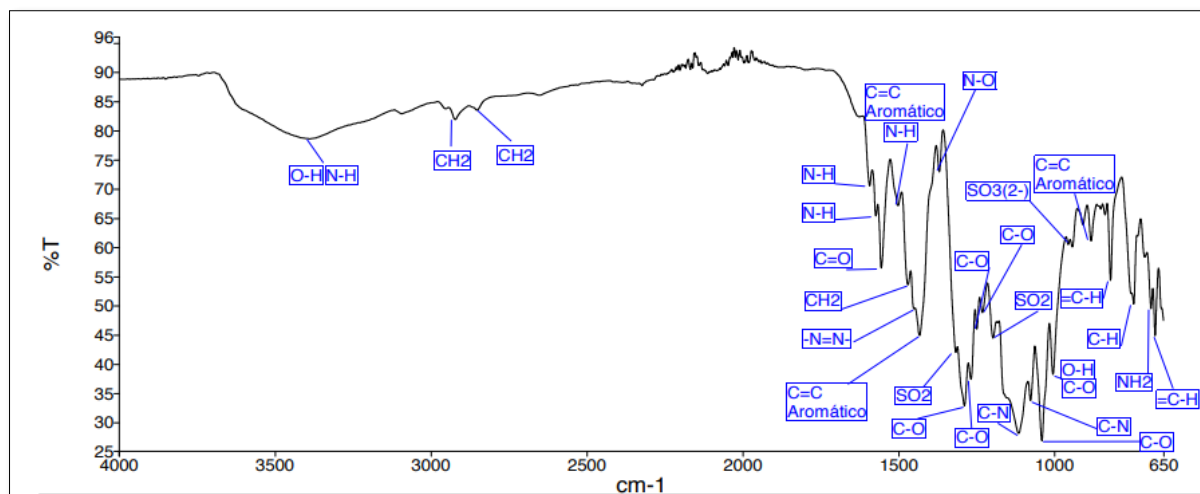


Figura 20: Espectro infrarrojo del colorante Burdeos B identificando las bandas con sus grupos funcionales.

Fuente: Propia

El análisis cualitativo de espectroscopia infrarroja realizada al colorante *Rojo G*, confirma la identificación de estos grupos funcionales, entre otros presentes en su estructura molecular, se infiere la interacción de estos grupos en procesos adsortivos. Considerando el número de onda ($1/\lambda$), los grupos funcionales son similares a los que contiene colorante Burdeos B, a saber: C-O ($1/\lambda=1298.64$ 1269.39 y 1247.43) cm^{-1} , SO_3 ($1/\lambda=956.07$ cm^{-1}), C=C Aromático ($1/\lambda=1429.57$ cm^{-1}), C=O ($1/\lambda=1556.47$ cm^{-1}) y SO_2 $1/\lambda=(1184.15$ y $1164.81)$ cm^{-1} y -N=N- a $1/\lambda=1454.90$ cm^{-1} .

Finalmente, la Figura 16 muestra la imagen del colorante *Pardo B*, fotografía en forma granular (5A), estructura molecular unidimensional (5B) y estructura molecular dimensionada en 3D (5C). Se evidencia una estructura molecular en forma piramidal con dimensiones alto x ancho x profundidad de: 1.213 x 1.987 x 1.060 nm, un poco menos compleja y más pequeña con respecto a los colorantes anteriores, de igual forma con la presencia de grupos azo $\pi(N=N)$, naftalenos y grupos sulfónicos SO_3^- , interactuando de forma no covalentes, en este caso en particular con átomos como el Na^+ y Cr^{+3} , como átomo central. La Figura 21, muestra el espectro infrarrojo de este colorante.

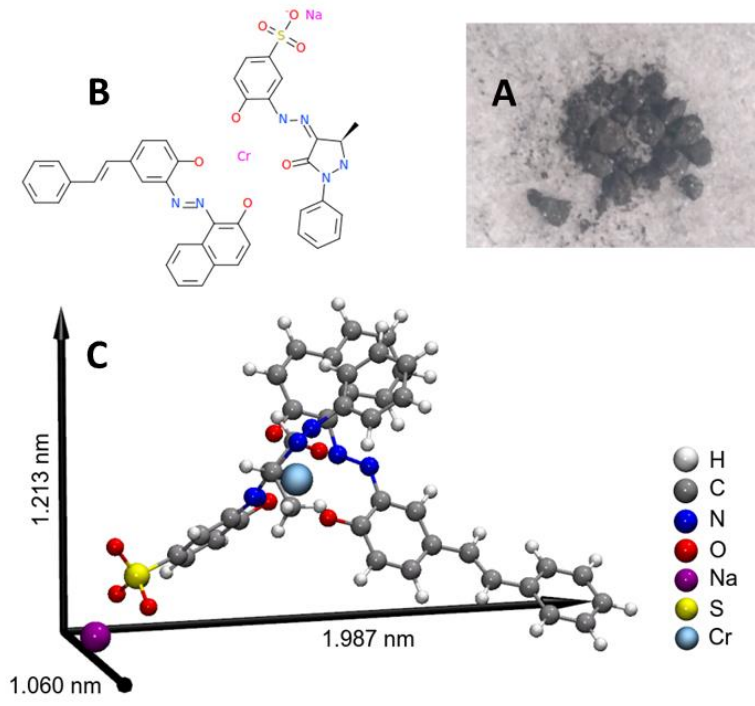


Figura 21: Estructura molecular del colorante Pardo B: A) foto del colorante mostrado de forma granular, B) imagen de la estructura molecular unidimensional y C) imagen de la estructura molecular dimensionada en 3D.

Fuente: Propia

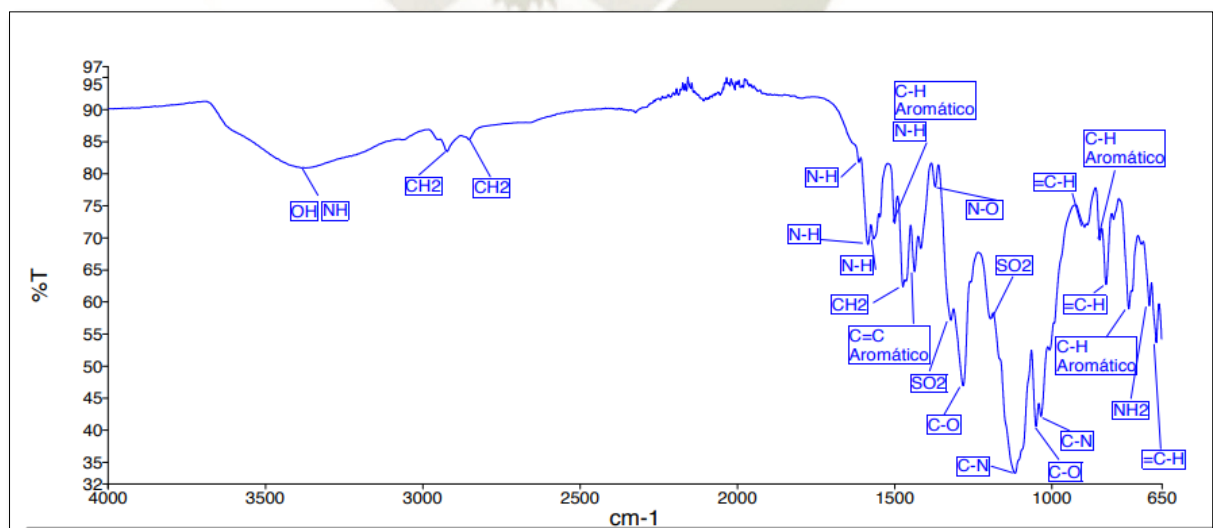


Figura 22: Espectro infrarrojo del colorante Pardo B identificando las bandas con sus grupos funcionales.

Fuente: Propia.

El análisis cualitativo de espectroscopia infrarroja realizada al colorante *Pardo B*, confirma la identificación de estos grupos funcionales, entre otros presentes en su estructura molecular, se infiere la interacción de estos grupos en procesos adsortivos. Considerando el número de onda ($1/\lambda$), los grupos funcionales son similares a los que contiene los colorantes anteriores, a saber: C-O ($1/\lambda=1298.64$ 1269.39 y 1247.43) cm^{-1} , SO_3 ($1/\lambda= 956.07$ cm^{-1}), C=C Aromático ($1/\lambda= 1429.57$ cm^{-1}), C=O ($1/\lambda= 1556.47$ cm^{-1}) y SO_2 $1/\lambda = (1184.15$ y $1164.81)$ cm^{-1} y -N=N- a $1/\lambda=1454.90$ cm^{-1} .

(Castillo-Cervantes et al., 2021), encontraron bandas características de aminas secundarias a $1/\lambda = 3453, 1589, 1225$ y 625 cm^{-1} , cuando trabajaron con el colorante RO16, así mismo fueron observadas bandas correspondientes a anillos aromáticos y cadenas alifáticas (estiramiento CeH) a $1/\lambda = 3080, 2986, 28,73$ y 1053 cm^{-1} , otras bandas muy importantes aparecieron para el grupo carbonil a $1/\lambda = 1677$ cm^{-1} , para el grupo del ácido sulfónico a $1/\lambda = 1136$ cm^{-1} y finalmente el grupo hidroxil a $1/\lambda = 1020$ cm^{-1} , muchos de estos grupos funcionales coinciden con las estructuras de los colorantes abordados en este estudio. Según JI.C. Pereira et al., (2018), indicaron que las bandas observadas en la región 1650 a 1850 cm^{-1} (alrededor de 1621 cm^{-1}) corresponden a un estiramiento del grupo C=O y las bandas alrededor 1384 cm^{-1} indican la presencia de alquenos (Pereira et al., 2018). El estudio de los espectros FTIR permite aclarar qué grupos funcionales se encuentran involucrados en la formación de enlaces intermoleculares.

4.2. Evaluación de la eficiencia de remoción de los colorantes mediante oxidación avanzada, columnas de adsorción con carbón activado convencional y modificado químicamente y filtración por membrana

4.2.1. Tratamientos de oxidación avanzada Fenton y Foto Fenton.

A. Procesos de degradación mediante oxidación Fenton.

Los resultados de degradación (%) de los colorantes en estudio se muestran en la Figura 18.

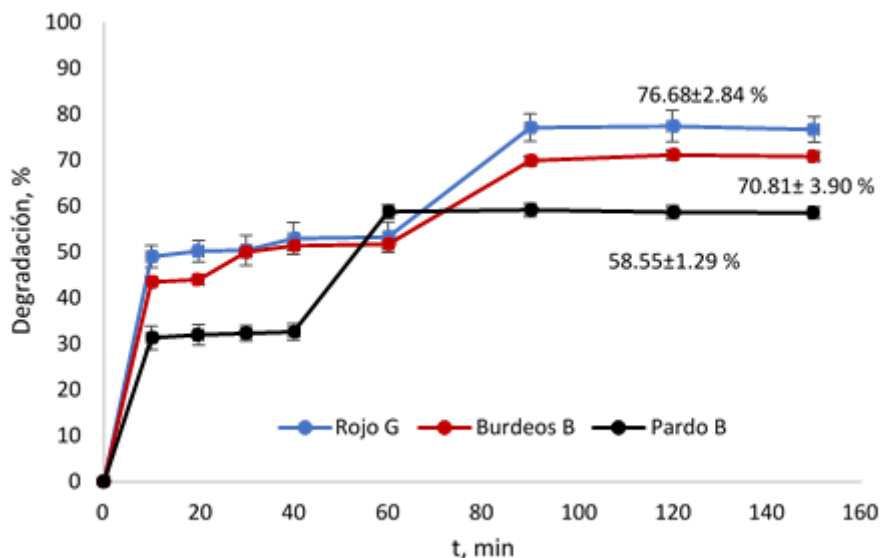


Figura 23: Desempeño en el porcentaje de degradación de los colorantes Rojo G, burdeos B y pardo B vs tiempo de reacción aplicando procesos de oxidación avanzada Fenton utilizando $FeClO$ como catalizador.

Fuente: Propia

Los resultados muestran una degradación progresiva de los tres colorantes en estudio durante un tiempo de reacción de 150 minutos. Sin embargo, a partir de los 90 minutos aproximadamente, la tendencia en la degradación es casi constante obteniendo porcentajes de $(76.68 \pm 2.84; 70.81 \pm 3.90$ y $58.55 \pm 1.29)$ % para el Rojo G, Burdeos B y Pardo B respectivamente. El análisis de comparación de medias en muestras relacionadas, revela que no existen diferencias estadísticamente significativas entre ellos ($p > 0.05$), cuando se compraran porcentajes de degradación en un tiempo de 150 minutos. García et al. (2012)

La Figura 24, muestra el desempeño de la concentración reducida o residual de cada colorante en estudio a diferentes tiempos de reacción, observando una tendencia casi constante después de los 90 minutos. Las concentraciones residuales finales después de 150 minutos de reacción fueron: $(20.12 \pm 0.63; 14.51 \pm 1.94$ y $12 \pm 1.51)$ mg/L, para el Rojo G, Burdeos B y Pardo B respectivamente iniciando de concentraciones iniciales cercanas **50 mg/L aproximadamente.**

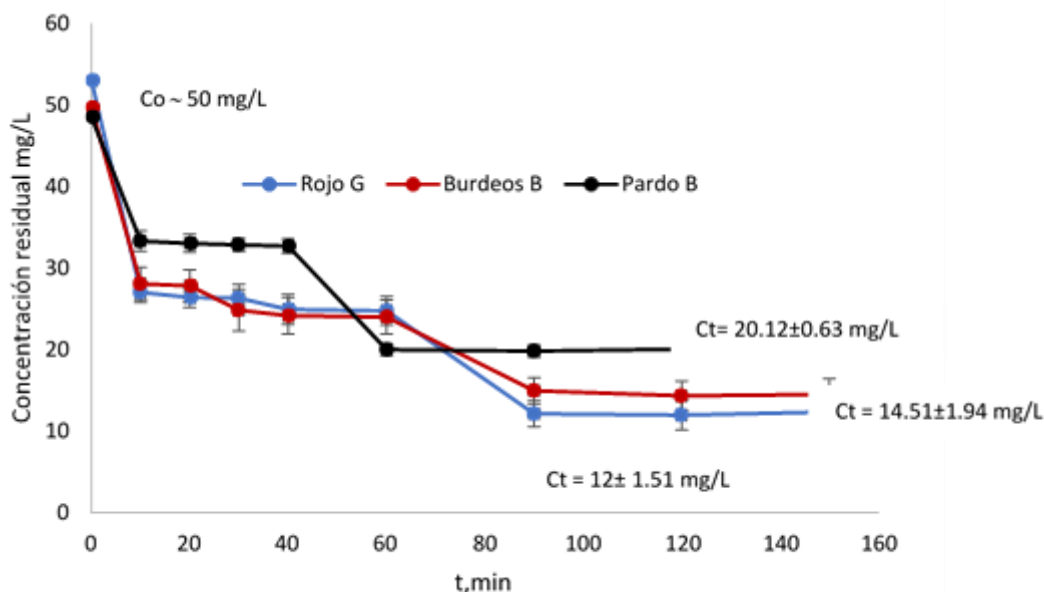


Figura 24: Desempeño en el porcentaje de degradación de los colorantes Rojo G, burdeos B y pardo B vs tiempo de reacción aplicando procesos de oxidación avanza Fenton utilizando $FeClO$ como catalizador.

Fuente: Propia

La tabla 4 muestra las ecuaciones lineales y los coeficientes de correlación de Pseudo 1er y Pseudo 2do orden para cada colorante, durante un tiempo de reacción de 150 minutos, de igual forma la Figura 25, muestra las correlaciones de las líneas de tendencia en torno a los datos experimentales de cada colorante en estudio.

Tabla 4; Ecuaciones lineales y los coeficientes de correlación de Pseudo 1er y Pseudo 2do orden para cada colorante, durante un tiempo de reacción de 150 minutos.

$$t_{\text{reacción}} = 150 \text{ min}$$

Colorante	Pseudo 1er orden $\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$	R^2	Pseudo 2do. Orden $[A]^{-1} = [A]_0^{-1} + kt$	R^2
Burdeos B	$y = -0.0056x + 3.3990$	0.8905	$y = 0.0003x + 0.0313$	0.8857
Rojo G	$y = -0.0071x + 3.4333$	0.8400	$y = 0.0004x + 0.0285$	0.8272
Pardo B	$y = -0.0045x + 3.5377$	0.7162	$y = 0.0002x + 0.0287$	0.7128

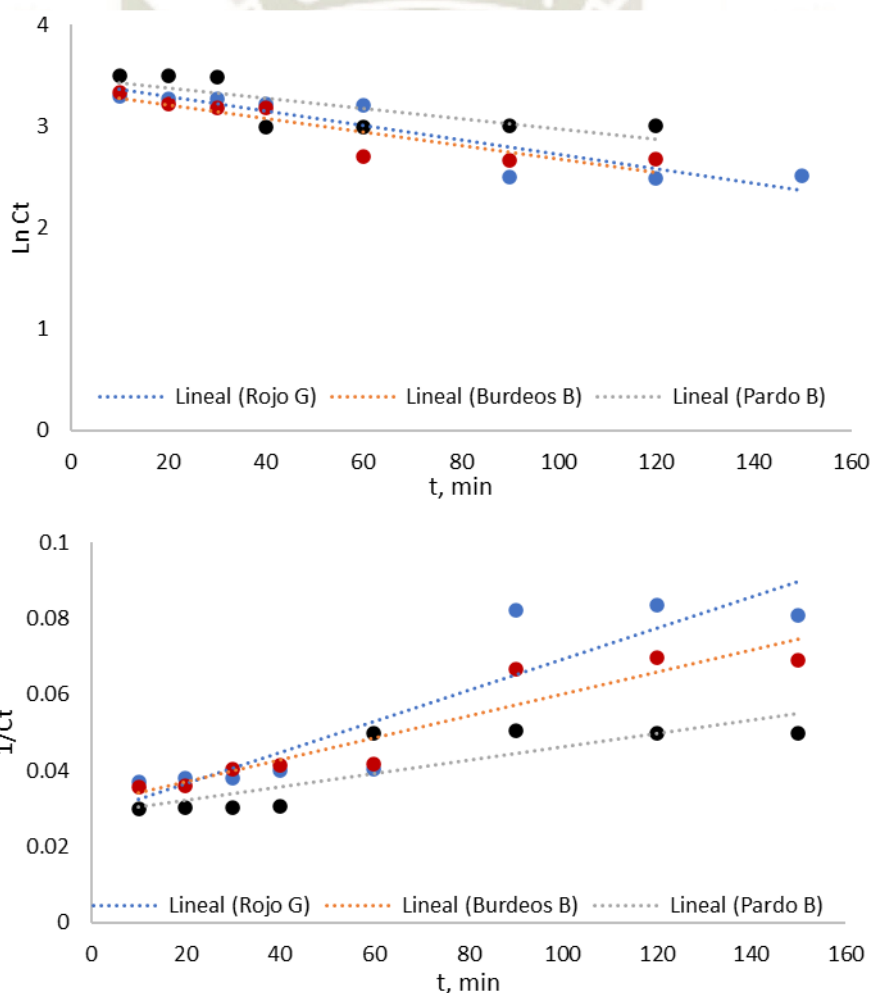


Figura 25: Correlaciones de las líneas de tendencia lineal (pendientes), en torno a los datos experimentales para cada colorante en estudio: A) Pseudo 1er orden y B) Pseudo segundo orden.

Fuente: Propia

Los resultados indican relativos ajustes a los modelos cinéticos de primer y segundo orden. Sin embargo, existe una mejor tendencia hacia una cinética de degradación de

pseudo primer orden en procesos Fenton, lo cual indica una relación proporcional entre la concentración del colorante aplicado y la velocidad de degradación del mismo.

Proceso de reacción:

La activación eficiente de la generación de OH por el catalizador de nanoláminas de FeOCl se atribuye al siguiente mecanismo. Primero, FeOCl facilita la conversión rápida de Fe(III) a Fe(II), con una producción simultánea de O₂ de la reacción con H₂O₂. El Fe(II) resultante reacciona con H₂O₂ para generar OH y completar el ciclo redox que involucra al par Fe(III)/Fe(II). Este ciclo redox Fe²⁺/Fe³⁺ es similar al mecanismo central de la química homogénea de Fenton, donde la reducción de Fe³⁺ a Fe²⁺ es el paso limitante de la velocidad responsable de la cinética lenta general.

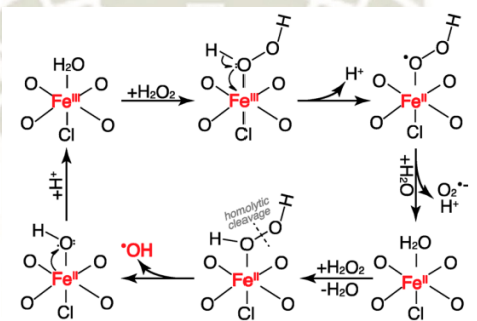


Figura 26: Reacción de Fe(II)–Fe(III) en catalizador FeOCl tras la reacción con H₂O₂

B. Procesos de degradación mediante oxidación Foto Fenton.

Los resultados de degradación (%) de los colorantes en estudio se muestran en la Figura 27.

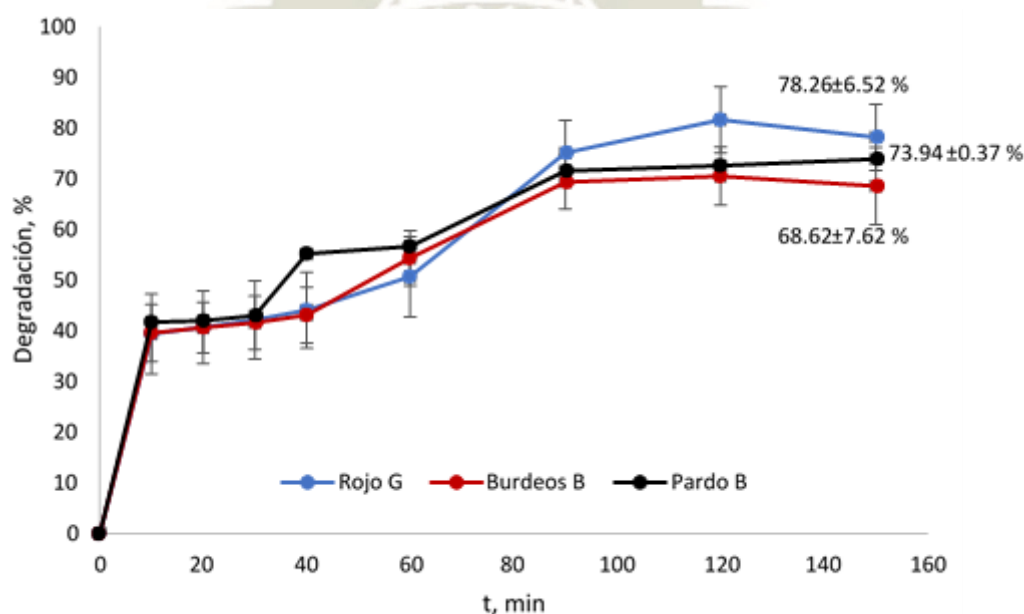


Figura 27: Desempeño en el porcentaje de degradación de los colorantes Rojo G, burdeos B y pardo B vs tiempo de reacción aplicando procesos de oxidación avanza Foto-Fenton utilizando $FeClO$ como catalizador.

Fuente: Propia

Los resultados muestran una degradación progresiva de los tres colorantes en estudio durante un tiempo de reacción de 150 minutos. Se aprecia una leve tendencia a disminuir la degradación después de los 120 minutos, obteniendo una mayor tendencia en la degradación el Rojo G, después de los primeros 80 minutos. Transcurridos 150 minutos de reacción, el orden de degradación es el siguiente: Rojo G: $78.26 \pm 6.52 >$ Pardo B: $73.94 \pm 0.37 >$ Burdeos B: 68.62 ± 7.62 %, el análisis de comparación de medias en muestras relacionadas, revela que no existen diferencias estadísticamente significativas entre ellos ($p > 0.05$), cuando se compraran porcentajes de degradación en un tiempo de 150 minutos.

La Figura 28, muestra el desempeño de la concentración residual de cada colorante en estudio a diferentes tiempos de reacción, observando mucha similitud entre los valores de concentración remanente al cabo de 150 minutos de reacción: (15.60 ± 3.79 ; 12.65 ± 0.18 y 11.53 ± 3.46) mg/L, para el Rojo G, Pardo B y Burdeos B, respectivamente iniciando de concentraciones iniciales cercanas 50 mg/L aproximadamente.

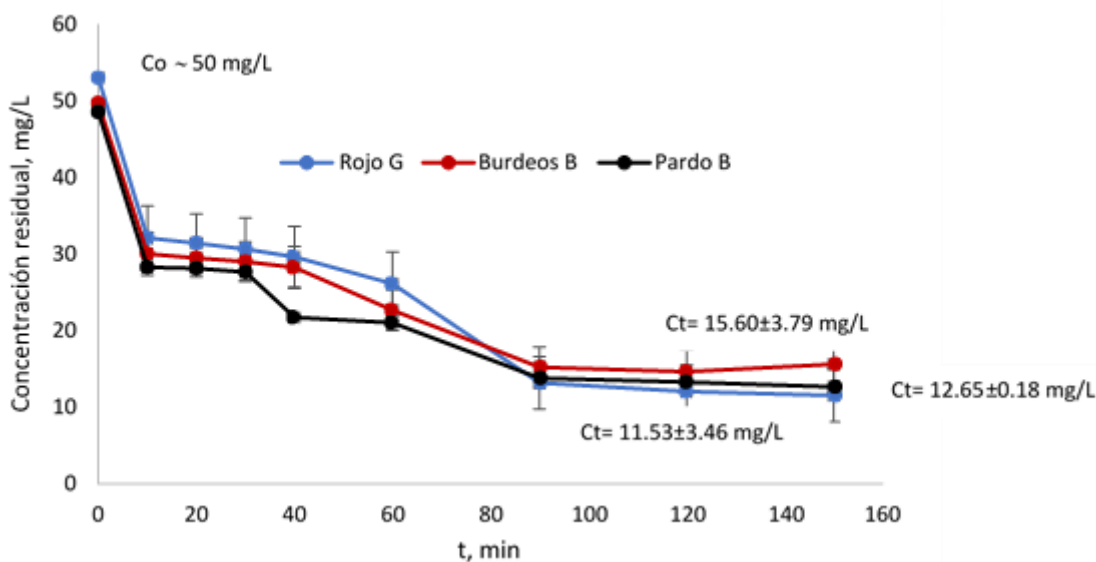


Figura 28: Concentración reducida o residual de los colorantes Rojo G, Burdeos B y Pardo B vs tiempo de reacción aplicando procesos de oxidación avanza Foto-Fenton utilizando $FeClO$ como catalizador.

Fuente: Propia

La tabla 5 muestra las ecuaciones lineales y los coeficientes de correlación de Pseudo 1er y Pseudo 2do orden para cada colorante, durante un tiempo de reacción de 150 minutos

de igual forma la Figura 29, muestra las correlaciones de las líneas de tendencia en torno a los datos experimentales de cada colorante en estudio.

Tabla 5: Ecuaciones lineales y los coeficientes de correlación de Pseudo 1er y Pseudo 2do orden para cada colorante, durante un tiempo de reacción Foto Fenton de 150 minutos.

$$t_{reacción} = 150 \text{ min}$$

Colorante	Pseudo 1er orden $\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$	R^2	Pseudo 2do. Orden $[A]^{-1} = [A]_0^{-1} + kt$	R^2
Burdeos B	$y = -0.006x + 3.4876$	0.8698	$y = 0.0003x + 0.0285$	0.8586
Rojo G	$y = -0.0089x + 3.6384$	0.9091	$y = 0.0005x + 0.0206$	0.9093
Pardo B	$y = -0.0067x + 3.4176$	0.9164	$y = 0.0004x + 0.0298$	0.9298

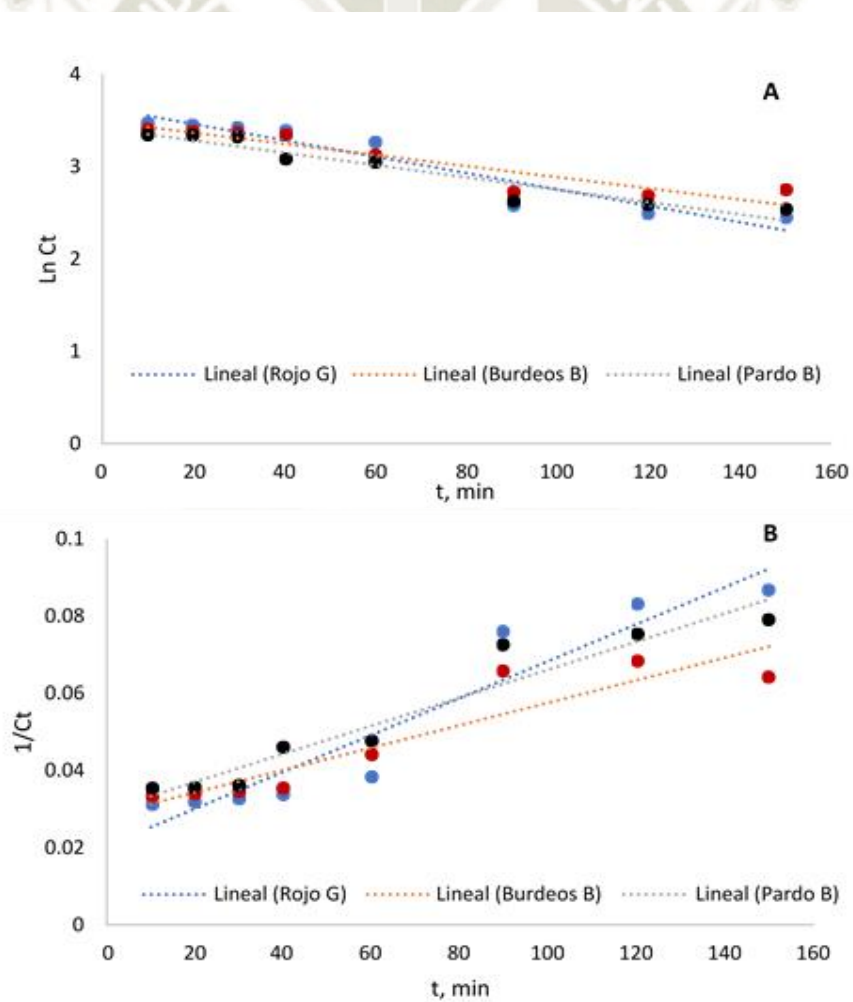


Figura 29: Correlaciones de las líneas de tendencia lineal (pendientes), en torno a los datos experimentales para cada colorante en estudio en proceso Foto Fenton: A) Pseudo 1er orden y B) Pseudo segundo orden.

Fuente: Propia

Los resultados indican relativos ajustes a los modelos cinéticos de primer y segundo orden. Sin embargo, existe una mejor tendencia hacia una cinética de degradación de pseudo primer orden en procesos Foto-Fenton, con excepción del Pardo B con un valor de correlación levemente superior para pseudo segundo orden ($R^2 = 0.9298$). Este comportamiento del Pardo B, implicaría mayor velocidad de degradación, en la Figura 11 se confirma esta situación, cuando se observa una mayor degradación de este colorante durante todo el tiempo de reacción hasta llegar a los 90 minutos, se infiere que la velocidad de degradación durante este tiempo es mayor a la que presentan los otros dos colorantes.

4.2.2. Tratamiento en columna de lecho fijo con carbón activo a flujo continuo.

A. Características fisicoquímicas cualitativas y cuantitativas generales del adsorbente.

El adsorbente en estudio fue carbón activo adquirido de forma comercial denominado como C_{conv} , el cual fue modificado según protocolo descrito anteriormente utilizando $FeCl_3$ (C_{FeCl_3}). Fue determinado el diámetro de partícula promedio efectivo $DPP_{efectivo}$ /mm, la distribución del tamaño de partícula, DTP , densidad aparente (ρ /mg. L^{-1}), contenido total de cenizas (%), pH, espectroscopia infrarroja FTIR y fluorescencia de rayos X los adsorbentes en estudio.

Se realizó la distribución del tamaño de partículas para los adsorbentes C_{conv} y C_{FeCl_3} , mostrando en ambos casos, una DTP muy similar, representada en la Figura 30.

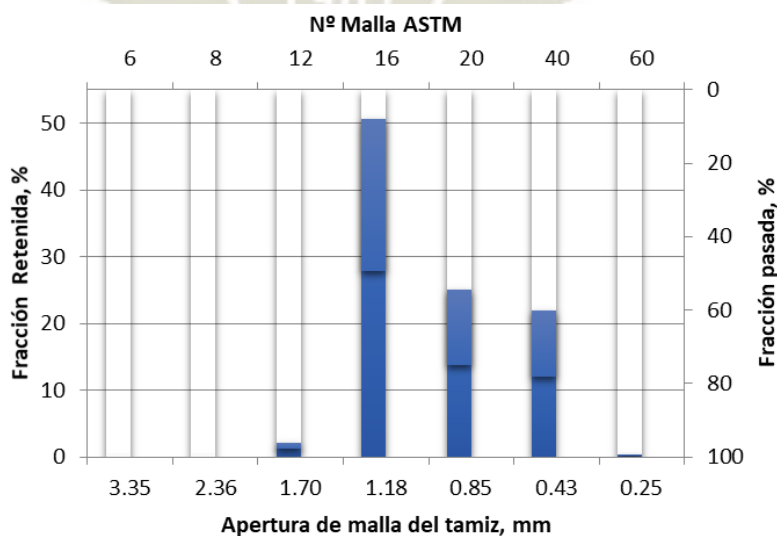


Figura 30: Distribución del tamaño de partícula del carbón activado.

Fuente: Propia

Se puede observar que los adsorbentes lo componen en su mayoría partículas cuyo diámetro oscila entre (0,85 y 1,18) mm equivalente a un 80 % del total de partículas. En la distribución se evidenció la formación de una onda o campana poco simétrica, más ensanchada, lo que se traduce en una poca uniformidad en cuanto al diámetro de partícula. Para el estudio en columnas de lecho fijo, sólo se tomó la fracción de carbón; cuyo diámetro de partícula estuvo entre (0,43 y 0,85) mm. El cálculo del $DPP_{efectivo}/mm$ fue 1.1 mm.

El efecto de modificar el tamaño de la partícula, durante los experimentos de adsorción en lecho fijo, tiene un efecto importante en el funcionamiento de la columna. En el rango de tamaño de partículas finas, las curvas de *breakthrough*, siguen un perfil mucho más eficiente que los rangos de partículas más grandes; donde el tiempo de *breakthrough* aumenta y las curvas tienden hacia el clásico perfil en forma de “S”. (Contreras et al., 2016)

Se ha demostrado que al incrementar el tamaño de las partículas del adsorbente, se reduce la máxima capacidad del lecho y el tiempo de *breakthrough*. Las partículas pequeñas tienen un camino de difusión corto; permitiendo que el adsorbato penetre a lo más profundo de su interior, más rápidamente (Malkoc et al., 2006). El tiempo necesario para lograr la saturación disminuye con un aumento en el tamaño de las partículas. Esto es porque a mayor tamaño de partícula hay sitios menos activos para la sorción como resultado de la superficie reducida del adsorbente.

Un tamaño de partícula pequeño representa una superficie más disponible para la interacción del adsorbato y el adsorbente. En consecuencia, incrementa la capacidad de adsorción, el tiempo de saturación, la eficiencia de eliminación y el volumen de efluente tratado. La L_{ZTM} , se incrementa con el aumento en el tamaño de partícula, como resultado de la menor capacidad de adsorción a mayor tamaño de partícula, se requerirá más espacio para lograr una elevada transferencia de masa. (Iheanacho et al., 2021)

La presencia de componentes inorgánicos en los adsorbentes, puede ser determinada mediante el análisis del contenido de cenizas totales- C_T , Chemosphere 245, 2020 (125587), estos fueron $C_T = (10.53 \pm 0.12$ y $8.98 \pm 0.21)$ %; $cv = (1.14$ y $2,28)$ % para el C_{conv} y el C_{-FeCl_3} respectivamente, existiendo diferencias estadísticamente significativas entre los dos grupos relacionados ($p=0.025$, $p < 0.05$), (Y. Zhang et al., 2020). Valores superiores del contenido de material inorgánico (contenido de cenizas), han sido reportados en otros estudios (I.C. Pereira, et al., 2018).

Se obtuvo un promedio de $\rho = 0.51 \pm 0.03$ g/L para el C_{-conv} y $\rho = 0,53 \pm 0.01$ g/mL para el C_{-FeCl_3} , sin diferencias estadísticamente significativas entre los grupos relacionados ($p=0.423$, $p>0.05$). Estos resultados coinciden con los publicados por Radhika et al., 2018. La densidad aparente (ρ), aporta información acerca de la resistencia mecánica de los adsorbentes cuando forman parte de un lecho fijo dentro de una columna de adsorción, se ha reportado que valores de 0,3 g/mL o mayores, constituyen materiales con una buena resistencia mecánica en procesos a flujo continuo (de Farias et al., 2021) (Chen et al., 2020).

El pH de los adsorbente fue de 8.55 ± 0.05 unidades para el C_{-conv} y 4.14 ± 0.03 unidades para el C_{-FeCl_3} , existiendo diferencias altamente significativas entre los grupos relacionas ($p < 0,05$, $p=0.00$). Se ha reportado que el pH de la mayoría de los carbones comerciales, es debido a constituyentes inorgánicos en el precursor o que son adicionados durante el proceso de fabricación. Las condiciones de activación, también pueden proveer una explicación a la diferencia de pH observada entre los carbones. Los valores de pH básico son característicos de carbones cuyos procesos de activación involucran el uso de CO_2 . Tal explicación podría emplearse para el caso del C_{-conv} , empleado en este estudio cuyo pH es alrededor de 9 unidades (Contreras et al., 2016).

Las Figuras 31A y 31B, muestran los espectros FTIR de los carbones activados C_{-conv} y C_{-FeCl_3} respectivamente. Es evidente el incremento de bandas en el carbón modificado C_{-FeCl_3} , que corresponden a grupos ya existentes en el convencional C_{-conv} , tales como: $C = C$, $C - C$ y la aparición de nuevos grupos tales como: $C - O$, $C - Cl$, $Fe - Cl$, $Fe - O$, lo que hace al carbón modificado C_{-FeCl_3} mucho más reactivo en su superficie. La Figura 25 C, muestra un típico espectro FTIR de un carbón activado sintetizado a partir de mazorca de maíz (*raw corn cob*), publicado por Ositadinma Chamberlain Iheanacho et al., 2021, donde obtuvieron como resultado la formación de bandas más visibles de algunos compuestos como ácidos carboxílicos, éteres, ésteres y compuestos nitro, después de la activación.

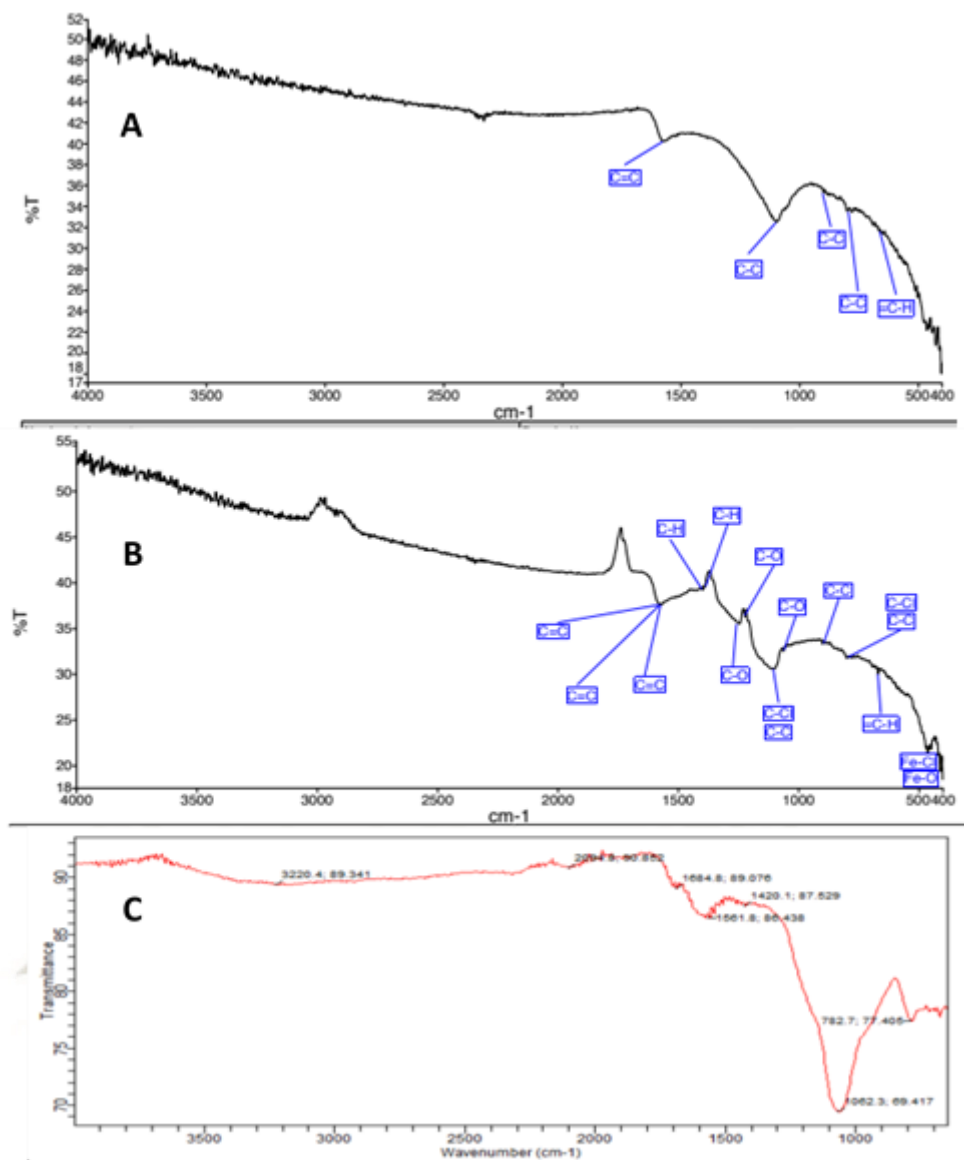


Figura 31: Espectro FTIR de carbones activados: A) Cconv y B) CFeCl3 y C) CCAC.

Publicado por Ositadinma Chamberlain Iheanacho et al., 2021.

Fuente: Propia

B. Curvas breakthrough de la adsorción los colorantes sobre lechos fijos de C-conv y C- FeCl3

El desempeño de cada colorante en estudio, fue analizado utilizando una columna de borosilicato con dimensiones de: $l = 30$ cm y $\phi_{\text{interno}} = 1,10$ cm, empacada con un lecho de C-conv/C- FeCl3, rango de $DPP = (0,60 \text{ a } 0,85)$ mm y una $h_{\text{efectiva}} = 10$ cm, $Q_{\text{promedio}} = 1,308$ mL·min⁻¹ y $T_{\text{cte}} = 25 \pm 0,1$ °C.

Un análisis cualitativo de fluorescencia de RX, muestra la presencia de especies químicas en los carbones activados modificados C-FeCl3, después del proceso adsortivo (Figura 31), situación similar se presenta para los colorantes *Burdeos B* y *Rojo G*.

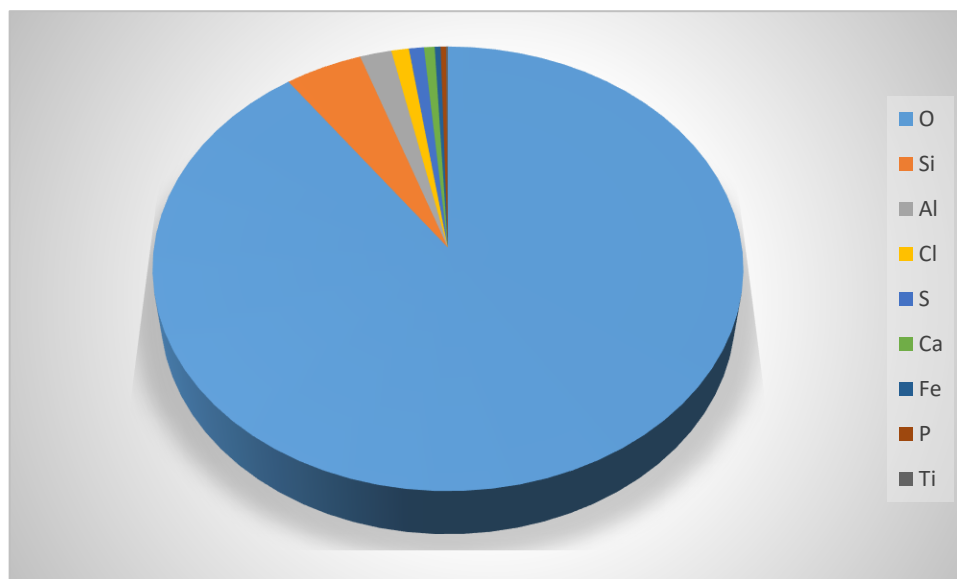


Figura 32: Especies químicas presentes en el $C\text{-FeCl}_3$ después del proceso adsorptivo para y los colorantes en estudio, según el análisis cualitativo de fluorescencia de rayos X.

Fuente: Propia

Se evidencia en la Figura 32, la presencia en más de un 80 % de oxígeno, elemento esencial en los grupos funcionales reportados en los espectros FTIR. El orden en contenido de mayor a menor es el siguiente: $O > Si > Al > Cl > S > Ca > Fe > P > Ti$. Se confirma la presencia de Fe y Cl, como elementos incorporados en el $C\text{-FeCl}_3$.

La Figura 33 muestra el desempeño adsorptivo de la concentración relativa C_{ef}/C_o del colorante *Pardo B* vs el tiempo (min) durante el tratamiento, describiendo el perfil típico en forma de “S” sobre el lecho fijo empacado con $C\text{-conv}$ y $C\text{-FeCl}_3$, respectivamente. $C_{nominal.pardo} = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,

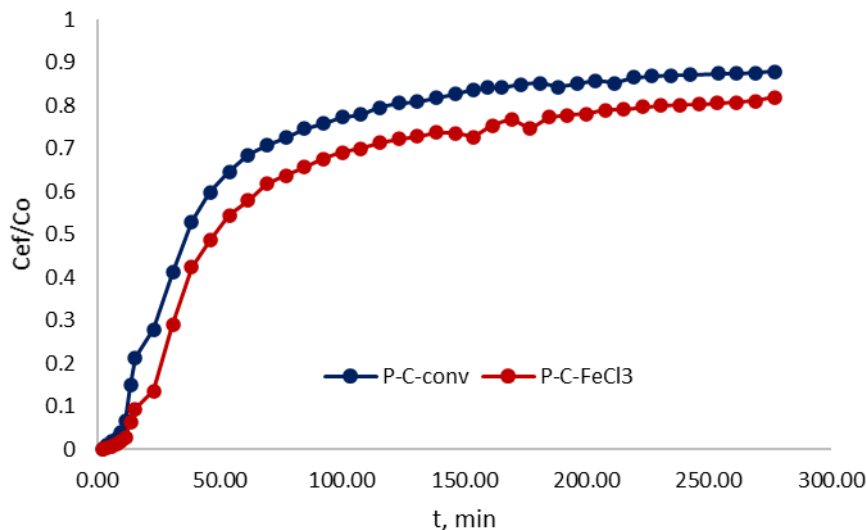


Figura 33: Valores promedio de la concentración relativa C_{ef}/C_0 vs tiempo (min) describiendo el perfil “S” de la curva de ruptura o breakthrough observadas del Pardo B sobre los adsorbentes C-conv y C- FeCl3.

Fuente: Propia

El promedio de la suma de los errores (S) de las réplicas a lo largo de la curva de ruptura desde $t=0$, para C_{-conv} y C_{-FeCl3} fue de $\sum \bar{X} S_{(C_{ef}/C_0)} = \pm 0.02$ y $\sum \bar{X} S_{(C_{ef}/C_0)} = \pm 0.03$ respectivamente, lo cual demuestra poca dispersión y alta reproducibilidad en los ensayos realizados.

Los resultados de los parámetros de evaluación de la columna de lecho fijo empacada con C_{-conv} y C_{-FeCl3} , durante el proceso adsortivo del Pardo B en la solución afluyente se muestran en la siguiente tabla 6.

Tabla 6: Parámetros de evaluación de la columna de lecho fijo empacada con C-conv y C-FeCl3, durante el proceso adsortivo del Pardo B en la solución afluyente.

Adsorbente	$t_b/$ min	$t_s/$ min	$LZTM/$ cm	$q_{total}/$ mg	$q_{eq}/$ mg·g ⁻¹	$M_{total},$ mg	$R_T/$ %
C_{-conv}	6.73	131.13	4.84	12.27±1.27	2.45±0.25	16.71±1.76	73.42± 0.14
C_{-FeCl3}	9.61	261.54	9.36	11.71±0.44	2.34±0.09	17.77±0.00	65.89±2.50

Tiempo de *breakthrough*, t_b cuando $C_{ef} \approx 0,03C_0$. Tiempo de saturación, t_s cuando $C_{ef} \approx 0,82C_0$

El tiempo de ruptura t_b relacionado con el fenómeno de *breakthrough* fue fijado de manera arbitraria; para aquellas concentraciones de efluente provenientes de la columna, que se encontraron alrededor de (3 a 6) % del valor de la concentración inicial del

afluente. Asimismo, el tiempo de saturación t_s se fijó para concentraciones de efluente, provenientes de la columna, que se encontraran aproximadamente entre (82 y 95) % del valor de la concentración inicial del afluente (Contreras et al., 2016).

Los valores promedio obtenidos del tiempo de *breakthrough* oscilaron entre (6.73 y 9.61) min para la remoción sobre C_{-conv} y C_{-FeCl_3} , respectivamente. El t_b alcanzado en la remoción del *Pardo B* sobre el C_{-FeCl_3} fue aproximadamente dos minutos después del obtenido con el C_{-conv} , esto implica que el clásico perfil “S” del *breakthrough*, inicia más tarde para el C_{-FeCl_3} , lo que se traduce en un tiempo de vida mayor en el tratamiento para este lecho - adsorbente a flujo constante. Con respecto a los promedios de los tiempos de saturación t_s , se observó un leve incremento desde un $t_s = 131.13$ min alcanzado con el C_{-conv} (V_{ef} tratado=170 mL) hasta un $t_s = 261.54$ min, obtenido en la remoción del pardo sobre C_{-FeCl_3} (V_{ef} tratado=340 mL).

Las longitudes promedio de la zona de transferencia de masa L_{ZTM} , en la solución afluente, se encontraron entre (4.84 y 9.36) cm. Sin embargo, pequeñas fluctuaciones del caudal; probablemente, sean las causantes de las variaciones de los valores de longitud de la zona de transferencia de masa. Las curvas de avance mantienen una pendiente de forma paralela no tan empinadas, esto permite suficiente tiempo de residencia del colorante en la columna para que ocurra el equilibrio de adsorción, esto significa que el tiempo de contacto se maximiza (Radhika R. et al., 2018).

El modelo matemático de tiempo de servicio de lecho profundo (BDST, en sus siglas en inglés) fue aplicado a los valores experimentales de la curva de ruptura. Se evidenció la existencia de algún posible ajuste que pudiese explicar y/o describir el proceso adsorbtivo, específicamente en la zona de transferencia de masa (Figura 34).

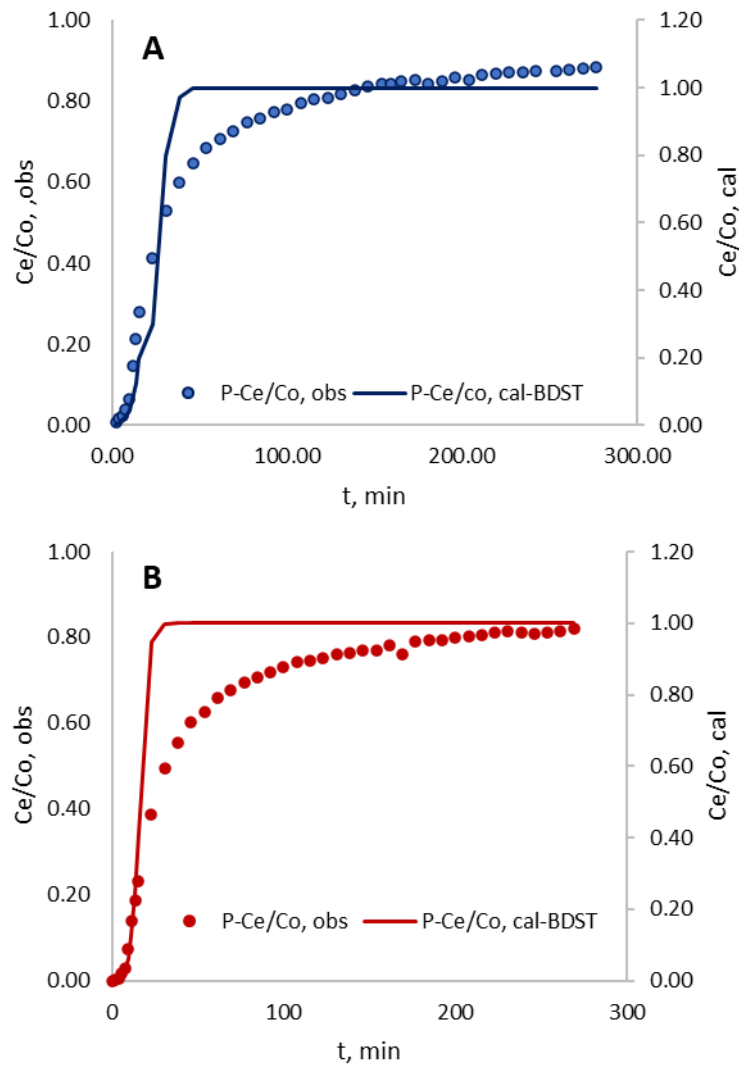


Figura 34: A) Relación de ajuste al modelo BDST en la zona de transferencia de masa del Pardo B: A) $C-conv$ y B) $C-FeCl_3$.

Fuente: Propia

En la Figura 34 se puede observar que existe un ajuste de los valores experimentales durante la zona de transferencia de masas al modelo BDST. La Figura 33A muestra mejor ajuste incluso a valores de Ce/Co cercanos a 0.6, mientras que en la Figura 33B comienza una leve separación del modelo BDST a partir de un $Ce/Co = 0.5$ aproximadamente.

La Figura 35 presenta la correlación de las variables del modelo, mostrando pendiente y ordenada, mientras que la tabla muestra los valores obtenidos.

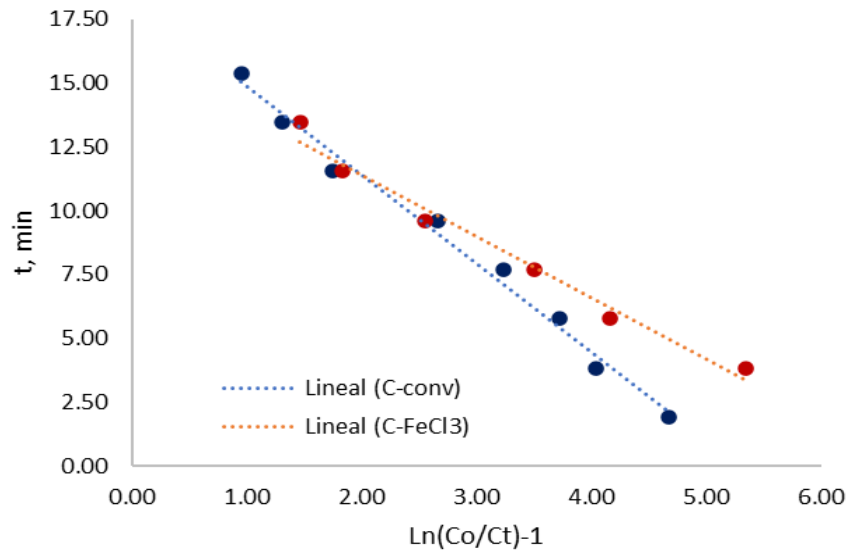


Figura 35: Correlación del ajuste del Modelo BDST en la zona de transferencia de masas del Pardo B para el C-conv y C-FeCl3.

Fuente: Propia

Tabla 7: Variables del modelo BDST mostrando cantidad adsorbida N_o , capacidad de adsorción

Adsorbente	$N_o, mg/L$	$K, L/mg.min$	R^2	Ecuación
C-conv	124.95	0.0058	0.9889	$Y = -3.4614x + 18.313$
C-FeCl3	112.66	0.0082	0.9799	$Y = -2.4085x + 16.219$

La Figura 36 muestra el desempeño del pH durante el proceso adsortivo en la columna de lecho fijo. El promedio de la Σ de la desviación estándar de todos los puntos experimentales para el pH C-conv y el C-FeCl3 fue de ± 0.27 y ± 0.51 respectivamente.

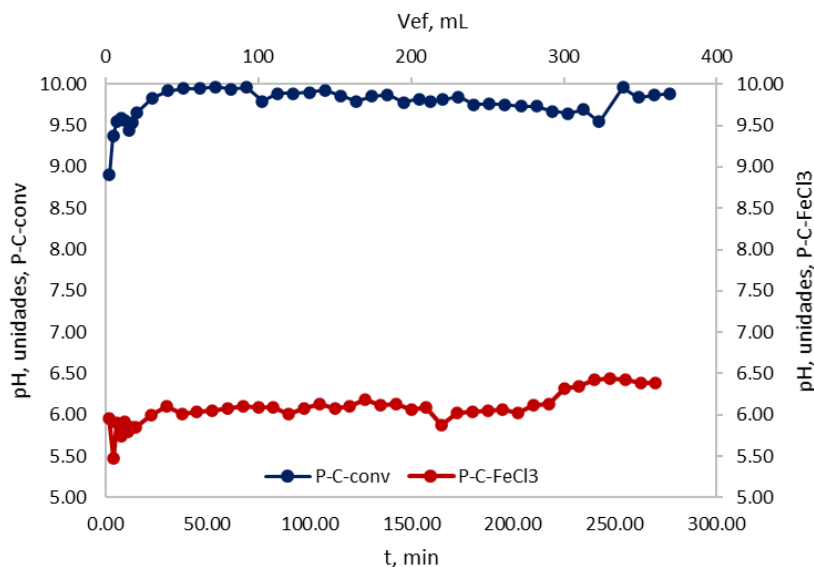


Figura 36: Desempeño del pH de la solución de Pardo B a la salida de la columna de adsorción con respecto al tiempo en minutos, sobre el C-conv y el C-FeCl3.

Fuente: Propia

Los valores de pH de la solución de Pardo B sobre el C-conv, estuvieron en un rango entre (9 y 10) unidades, lo cual se infiere que el proceso de activación de este carbón fue en medio básico, mientras que el desempeño del pH sobre el carbón modificado C-FeCl3 estuvo en un rango de (5.5-6.5) unidades, ambos con una tendencia bastante estable.

La Figura 37, muestra el desempeño adsortivo del colorante Burdeos B durante el tratamiento, describiendo el perfil típico en forma de "S" (*curva breakthrough*) sobre el lecho fijo empacado con C-conv y C- FeCl3.

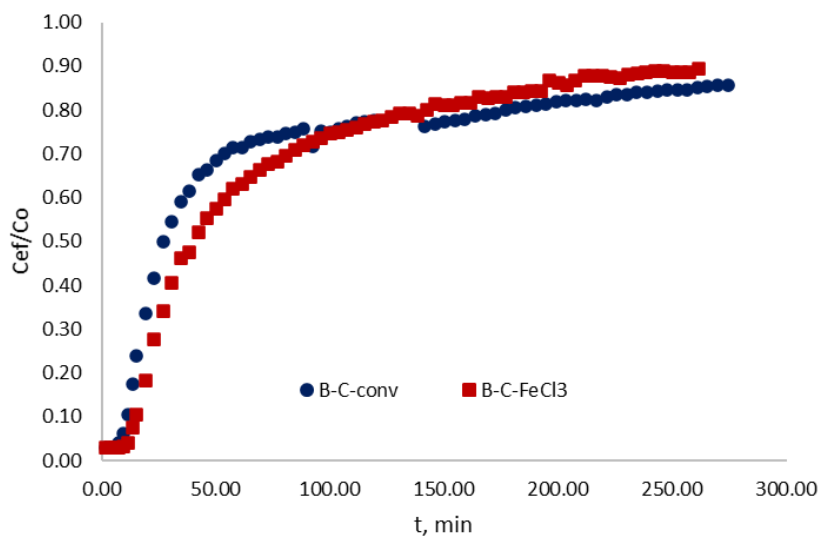


Figura 37: Curvas de breakthrough observadas del colorante Burdeos B sobre los adsorbentes C-conv y C- FeCl3. Se presentan valores promedio.

Fuente: Propia

El promedio de la sumatoria de los errores (S) de todos los valores experimentales a lo largo de la curva de ruptura desde $t=0$, con el C-conv y el C-FeCl3 fue de $\sum \bar{X} S_{(C_{ef}/C_0)} = \pm 0.09$ y ± 0.02 respectivamente, lo cual demuestra poca dispersión y reproducibilidad en las repeticiones realizadas.

Los resultados de los parámetros de evaluación de la columna de lecho fijo empacada con C-conv y C- FeCl3, durante el proceso adsorptivo del Burdeos B en la solución afluyente se muestran en la siguiente tabla 8.

Tabla 8: Parámetros de evaluación de la columna de lecho fijo empacada con C-conv y C-FeCl3, durante el proceso adsorptivo del Burdeos B en la solución afluyente.

Adsorbente	$t_b/$ min	$t_s/$ min	$L_{ZTM}/$ cm	$q_{total}/$ mg	$q_{eq}/$ mg·g ⁻¹	$M_{total},$ mg	$R_T/$ %
C-conv	7.69	136.54	7.26	5.86±1.29	1.17±0.26	11.02±5.19	56.78± 15.07
C-FeCl3	10.56	198.05	8.43	7.93±0.80	1.59±0.16	13.98±3.01	57.43±6.66

Tiempo de breakthrough, t_b cuando $C_{ef} \approx 0,03C_0$. Tiempo de saturación, t_s cuando $C_{ef} \approx 0,82C_0$

Los valores promedio obtenidos del tiempo de breakthrough oscilaron entre (7.69 y 10.56) min para la remoción sobre C-conv y C- FeCl3, respectivamente. El t_b alcanzado en la remoción del Pardo B sobre el C-FeCl3 fue aproximadamente tres minutos después del obtenido con el C-conv, esto implica que el clásico perfil “S” del breakthrough, inicia más tarde para el C-FeCl3, lo que se traduce en un tiempo de vida mayor en el tratamiento para este lecho - adsorbente a flujo constante. Con respecto a los promedios de los tiempos de saturación t_s , se observó un leve incremento desde un $t_s = 136.54$ min alcanzado con el C-conv (V_{ef} tratado=177.50 mL) hasta un $t_s = 198.05$ min, obtenido en la remoción del pardo sobre C-FeCl3 (V_{ef} tratado=257.50 mL).

Las longitudes promedio de la zona de transferencia de masa L_{ZTM} , en la solución afluyente, se encontraron entre (7.26 y 8.43) cm. Sin embargo, pequeñas fluctuaciones del caudal; probablemente, sean las causantes de las variaciones de los valores de longitud de la zona de transferencia de masa.

Se evidenció la existencia de algún posible ajuste que pudiese explicar y/o describir el proceso adsorptivo, específicamente en la zona de transferencia de masa (Figura 37).

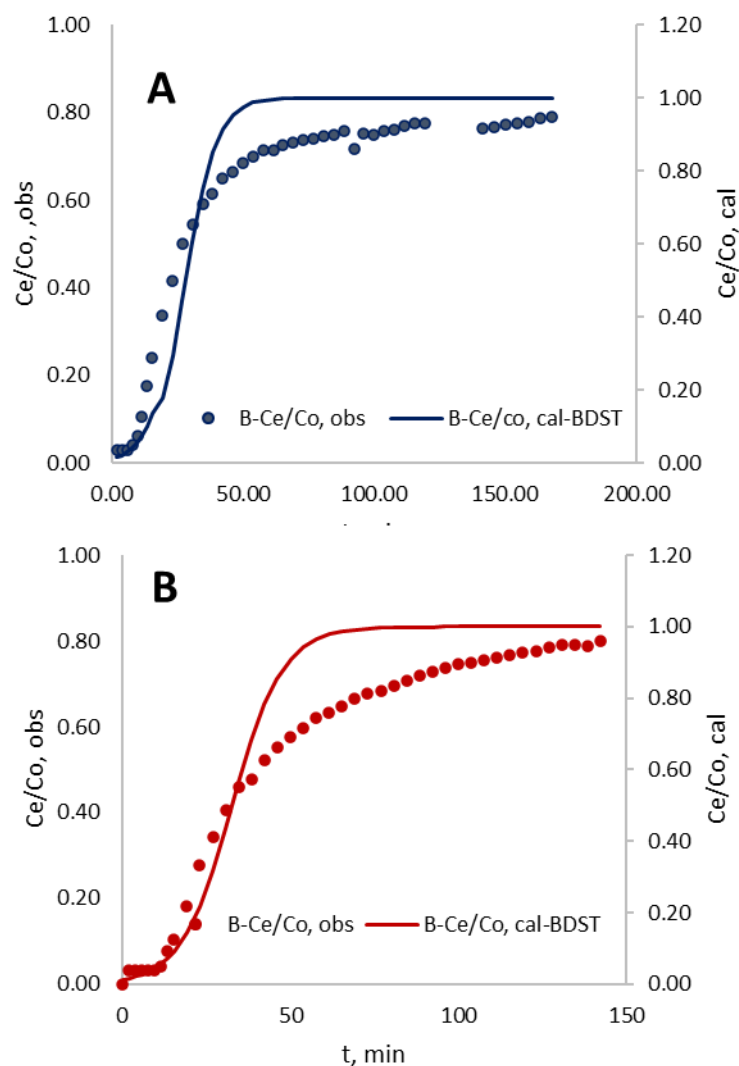


Figura 38: A) Relación de ajuste al modelo BDST en la zona de transferencia de masa del Burdeos B: A) C-conv y B) C-FeCl₃.

Fuente: Propia

En la Figura 38 se puede observar que existe un ajuste de los valores experimentales durante la zona de transferencia de masas al modelo BDST. La Figura 38 B muestra mejor ajuste incluso a valores de Ce/Co cercanos a 0.45 aproximadamente, mientras que en la Figura 38 A, se observa una separación del modelo BDST con respecto a los valores observados entre un Ce/Co de 0.2 a 0.4 aproximadamente.

La Figura 39 presenta la correlación de las variables del modelo, mostrando pendiente y ordenada, mientras que la tabla muestra los valores obtenidos.

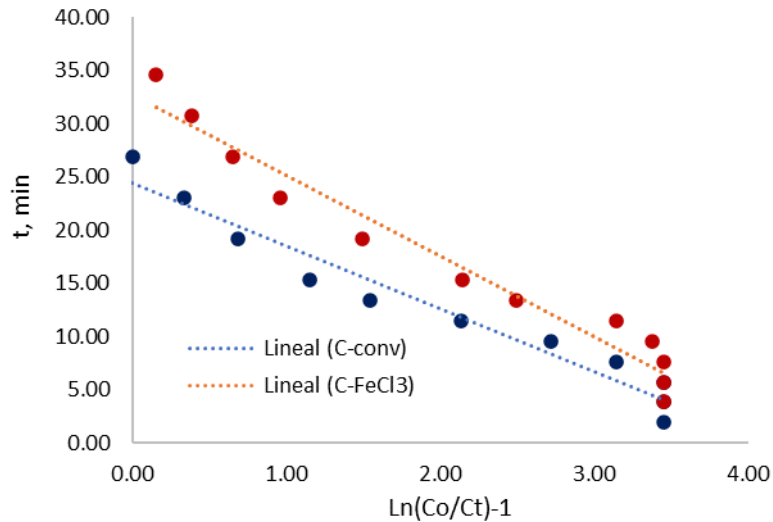


Figura 39: Correlación del ajuste del Modelo BDST en la zona de transferencia de masas del Burdeo B para el C-conv y C-FeCl3.

Fuente: Propia

Tabla 9: Variables del modelo BDST mostrando cantidad adsorbida N_o , K , R^2 y ecuación lineal.

Adsorbente	$N_o, mg/L$	$K, L/mg.min$	R^2	Ecuación
C-conv	158.20	0.0036	0.9550	$Y = -5.8887x + 24.409$
C-FeCl3	212.02	0.0028	0.9598	$Y = -7.5708x + 32.713$

La Figura 40 muestra el desempeño del pH durante el proceso adsorptivo en la columna de lecho fijo. El promedio de la Σ de la desviación estándar de todos los puntos experimentales para el pH C-conv y el C-FeCl3 fue de ± 0.27 y ± 0.51 respectivamente.

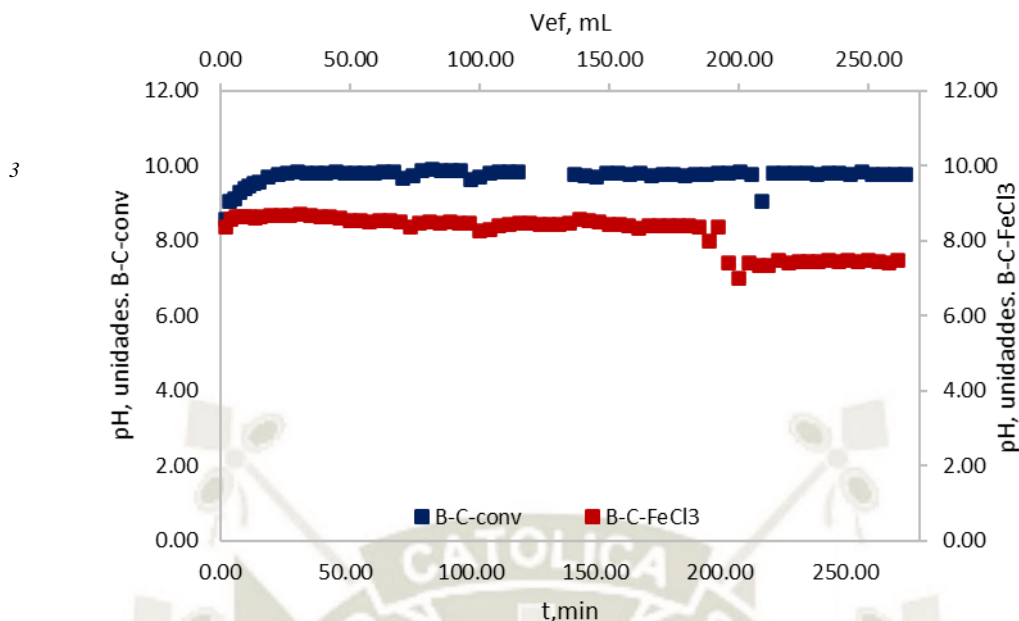


Figura 40: Desempeño del pH de la solución de Burdeos B a la salida de la columna de adsorción con respecto al tiempo en minutos, sobre el C_{-conv} y el C_{-FeCl3}

Los valores de pH de la solución de *Burdeos B* sobre el C_{-conv} , estuvieron en un rango entre (9 y 10) unidades, lo cual se infiere que el proceso de activación de este carbón fue en medio básico, mientras que el desempeño del pH sobre el carbón modificado C_{-FeCl3} estuvo en un rango de (7 y 8) unidades, ambos con una tendencia bastante estable.

La Figura 41, muestra el desempeño adsorptivo del colorante *Rojo G* durante el tratamiento, describiendo el perfil típico en forma de “S” (*curva breakthrough*) sobre el lecho fijo empacado con C_{-conv} y C_{-FeCl3} .

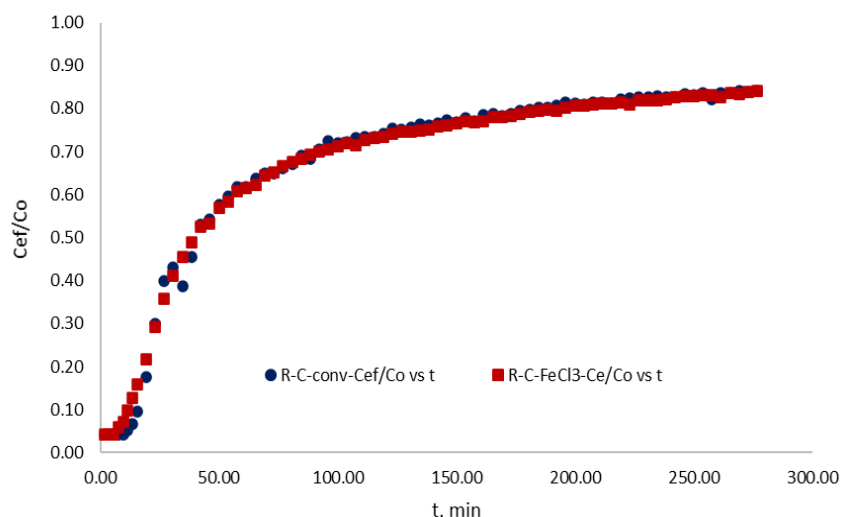


Figura 41: Curvas de breakthrough observadas del colorante Rojo G sobre los adsorbentes C_{-conv} y C_{-FeCl3} . Se presentan valores promedio.

Fuente: Propia

El promedio de la sumatoria de los errores (S) de todos los valores experimentales a lo largo de la curva de ruptura desde $t=0$, con el C_{-conv} y el C_{-FeCl3} fue de $\sum \bar{X} S_{(Cef/Co)} = \pm 0.01$ y ± 0.02 respectivamente, lo cual demuestra poca dispersión y reproducibilidad en las repeticiones realizadas.

Los resultados de los parámetros de evaluación de la columna de lecho fijo empacada con C_{-conv} y C_{-FeCl3} , durante el proceso adsortivo del Rojo G en la solución afluyente se muestran en la siguiente tabla 10.

Tabla 10: Parámetros de evaluación de la columna de lecho fijo empacada con C_{-conv} y C_{-FeCl3} , durante el proceso adsortivo del Rojo G en la solución afluyente.

Adsorbente	$t_b/$ min	$t_s/$ min	$L_{ZTM}/$ cm	$q_{total}/$ mg	$q_{eq}/$ mg·g ⁻¹	$M_{total},$ mg	$R_T/$ %
C_{-conv}	11.54	238.46	8.19	11.07±0.13	2.21±0.03	16.30±0.00	67.87± 0.78
C_{-FeCl3}	10.54	250.00	8.06	11.99±0.90	2.44±0.24	17.44±0.64	68.70±2.63

Tiempo de *breakthrough*, t_b cuando $C_{ef} \approx 0,03C_0$. Tiempo de saturación, t_s cuando $C_{ef} \approx 0,82C_0$

Los valores promedio obtenidos del tiempo de *breakthrough* oscilaron entre (10.54 y 11.54) min para la remoción sobre C_{-FeCl3} y C_{-conv} , respectivamente. El t_b alcanzado en la remoción del Rojo G sobre el C_{-FeCl3} fue aproximadamente un minuto antes del obtenido con el C_{-conv} , lo que se traduce en un tiempo de vida menor en el tratamiento para este lecho. Con respecto a los promedios de los tiempos de saturación t_s , se observó un incremento desde un $t_s = 238.46$ min alcanzado con el C_{-conv} (V_{ef} tratado = 360 mL) hasta un $t_s = 250.00$ min, obtenido en la remoción del pardo sobre C_{-FeCl3} (V_{ef} tratado = 385 mL).

Las longitudes promedio de la zona de transferencia de masa L_{ZTM} , en la solución afluyente, se encontraron entre (8.06 y 8.19) cm.

Se evidenció la existencia de algún posible ajuste que pudiese explicar y/o describir el proceso adsortivo, específicamente en la zona de transferencia de masa (Figura 42).

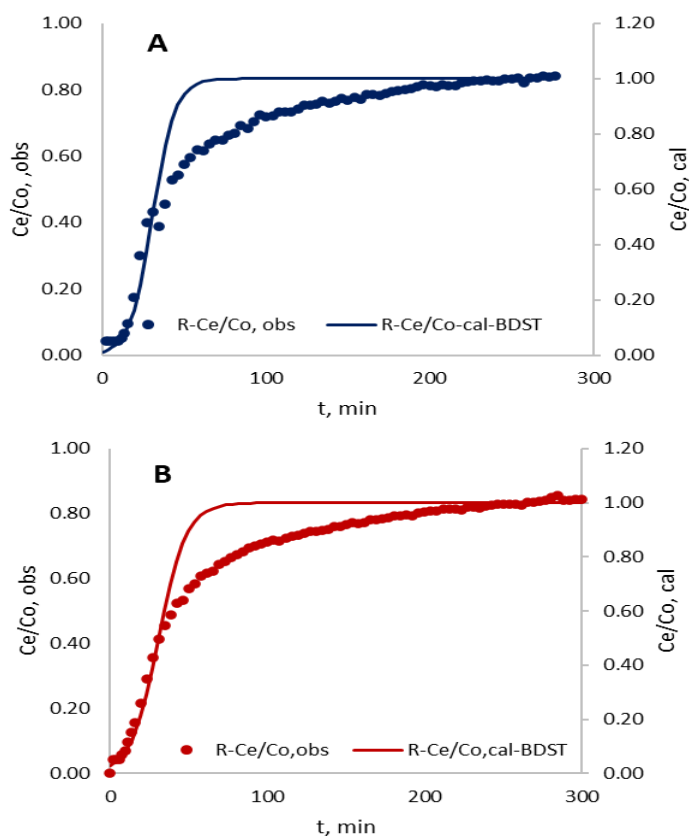


Figura 42:A) Relación de ajuste al modelo BDST en la zona de transferencia de masa del Rojo G: A) C-conv y B) C-FeCl₃.

Fuente: Propia

En la Figura 42 se puede observar que existe un ajuste de los valores experimentales durante la zona de transferencia de masas al modelo BDST. La Figura 42 B muestra mejor ajuste en todo el rango de valores de Ce/Co de la zona de transferencia con ninguna dispersión en los valores observados., mientras que en la Figura 42 A, se observa cierta dispersión en los valores observados lo cual dificulta el ajuste del modelo BDST.

La Figura 43 presenta la correlación de las variables del modelo, mostrando pendiente y ordenada, mientras que la tabla muestra los valores obtenidos.

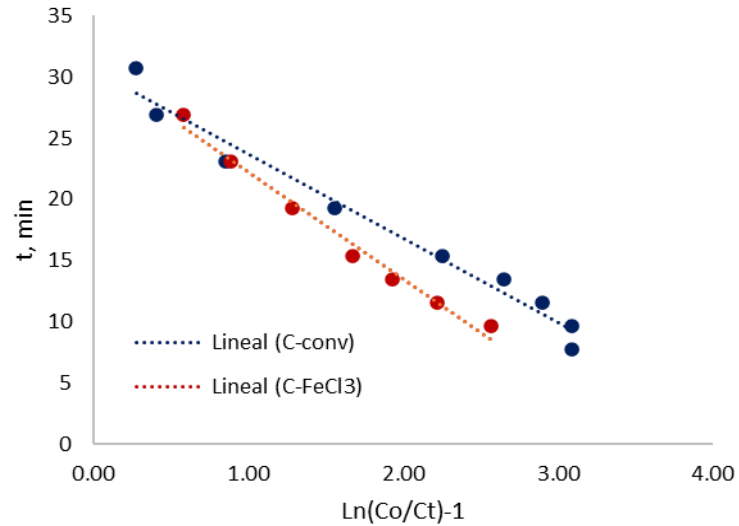


Figura 43: Correlación del ajuste del Modelo BDST en la zona de transferencia de masas del Rojo G para el C-conv y C-FeCl3.

Fuente: Propia

Tabla 11: Variables del modelo BDST mostrando cantidad adsorbida N_o , capacidad de adsorción

Adsorbente	$N_o, mg/L$	$K, L/mg.min$	R^2	Ecuación
C_{-conv}	189.18	0.0032	0.9743	$Y = -6.8622x + 30.535$
C_{-FeCl3}	191.74	0.0025	0.9837	$Y = -8.745x + 30.949$

La Figura 44 muestra el desempeño del pH durante el proceso adsorptivo en la columna de lecho fijo. El promedio de la Σ de la desviación estándar de todos los puntos experimentales para el pH C_{-conv} y el C_{-FeCl3} fue de ± 0.27 y ± 0.51 respectivamente.

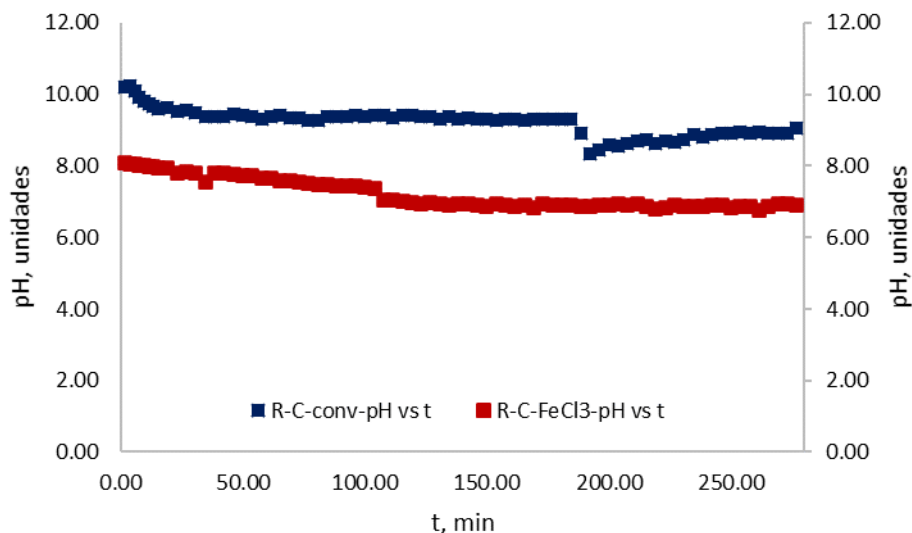


Figura 44:Desempeño del pH de la solución de Rojo G a la salida de la columna de adsorción con respecto al tiempo en minutos, sobre el C_{-conv} y el C_{-FeCl3}

Fuente: Propia

Los valores de pH de la solución de *Rojo G* sobre el C_{-conv} , estuvieron en un rango entre (9 y 10) unidades, lo cual se infiere que el proceso de activación de este carbón fue en medio básico, mientras que el desempeño del pH sobre el carbón modificado C_{-FeCl3} estuvo en un rango de (7 y 8) unidades, ambos con una tendencia bastante estable.

La siguiente tabla 12 muestra un resumen comparativo sobre la cantidad adsorbida, q total, t_b , Lz_{tm} , y variables del modelo BDST por adsorbente.

Tabla 12: Valores comparativos sobre la cantidad adsorbida, q_{total} , t_b , L_{ZTM} , y variables del modelo BDST por adsorbente.

Colorante	Tb/min	q_{total}/mg	L_{ZTM}/cm	C_{-conv}		
				BDST		
				$N_o, mg/L$	$K^L/mg.min$	R^2
P-B	6.73	12.27± 1.27	4.84	124.95	0.0058	0.9889
B:B	7.69	5.86±1.29	7.26	158.20	0.0036	0.9550
R-G	11.54	11.07±0.13	8.19	189.18	0.0032	0.9743
C_{-FeCl3}						
P-B	9.61	11.71±0.44	9.36	112.66	0.0082	0.9799
B:B	10.56	7.93±0.80	8.43	212.02	0.0028	0.9598
R-G	10.54	11.99±0.90	8.06	191.74	0.0025	0.9837

4.2.3. Tratamiento por ultrafiltración con membrana

Se escogió dos tamaños de poro al azar de 10 y 70nm para tratar los tres colorantes, pero antes se pasó por agua destilada cada membrana para ver el flujo a agua pura (Boulkrinat et al., 2020). La permeabilidad de la membrana se ha medido a temperatura ambiente, utilizando agua destilada. La figura 44 ilustra los resultados obtenidos donde presenta el comportamiento del flujo de agua en función del tiempo.

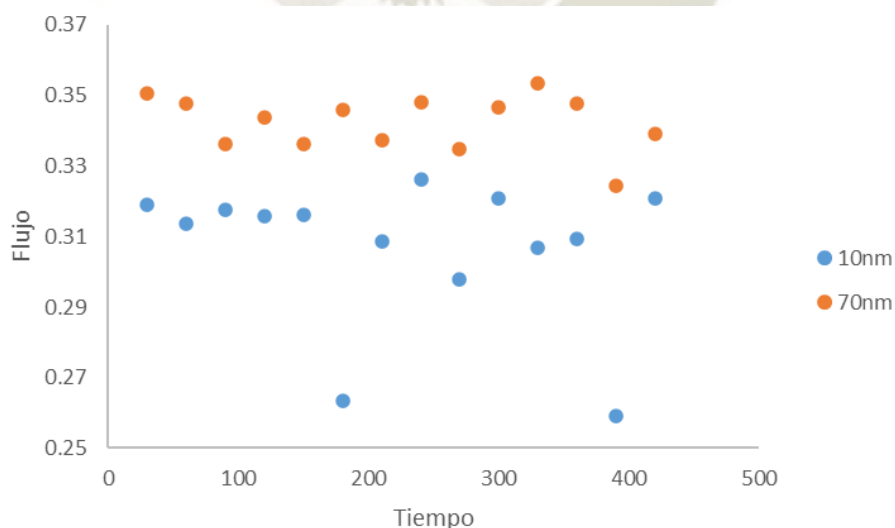


Figura 45: Desempeño del flujo a través de las membranas de 10 y 70 nm respectivamente con respecto al tiempo (min).

Fuente: Propia

Tabla 13: Valores de las absorbancias antes y después del proceso de filtración, de igual forma el porcentaje de rechazo en cada membrana aplicada (10 y 70) nm.

REMOCIÓN				
<i>10nm</i>				
Colorante	Abs In.	%remoción	Abs Fin.	%remoción
<i>P-B</i>	0.001	100.94	0.444	21
<i>B:B</i>	0.084	88	0.689	0.3
<i>R-G</i>	0.04	95	0.577	17.9
<i>70nm</i>				
<i>Colorante</i>	Abs In.	%remoción	Abs Fin.	%remoción
<i>P-B</i>	0.05	92	0.55	3
<i>B:B</i>	0.15	78	0.651	5
<i>R-G</i>	0.11	84	0.637	9.4

La figura 45 presenta los porcentajes de rechazo a tiempos de $t = (0.5 \text{ y } 15) \text{ min}$. El flujo se mantuvo casi constante para los colorantes, para el Pardo B en una membrana de 10nm el flujo fue de 0.23, para el Burdeos B fue de 0.22 y para el Rojo G es 0.20; los resultados de flujo para la membrana de 70nm son de 0.32 para los tres colorantes.

La tabla 13, muestra los valores de las absorbancias antes y después del proceso de filtración, de igual forma el porcentaje de rechazo en cada membrana aplicada (10 y 70) nm.

A. Rechazo de colorantes

El rechazo de los colorantes como resultado de la filtración, se estudió individualmente con las membranas de 10 y 70nm. Los experimentos variaron según a los pesos moleculares bajos a altos de los colorantes. La figura 45 muestra el flujo del colorante en solución a través de la membrana cerámica en función del tiempo. Se resalta que el flujo es inversamente proporcional al peso molecular de los colorantes. Cuanto menor es la masa molar, mayor es el flujo. Se puede proponer una explicación: cuando la masa molar es significativa, la membrana captura una fracción de los colorantes dentro de su estructura; también podemos tener a las partículas de colorantes en la superficie de la membrana. Esos dos procesos podrían bloquear los poros activos que están disponibles para el proceso de filtración, lo que provocaría la disminución del flujo de permeado. (Boulkrinat et al., 2020)

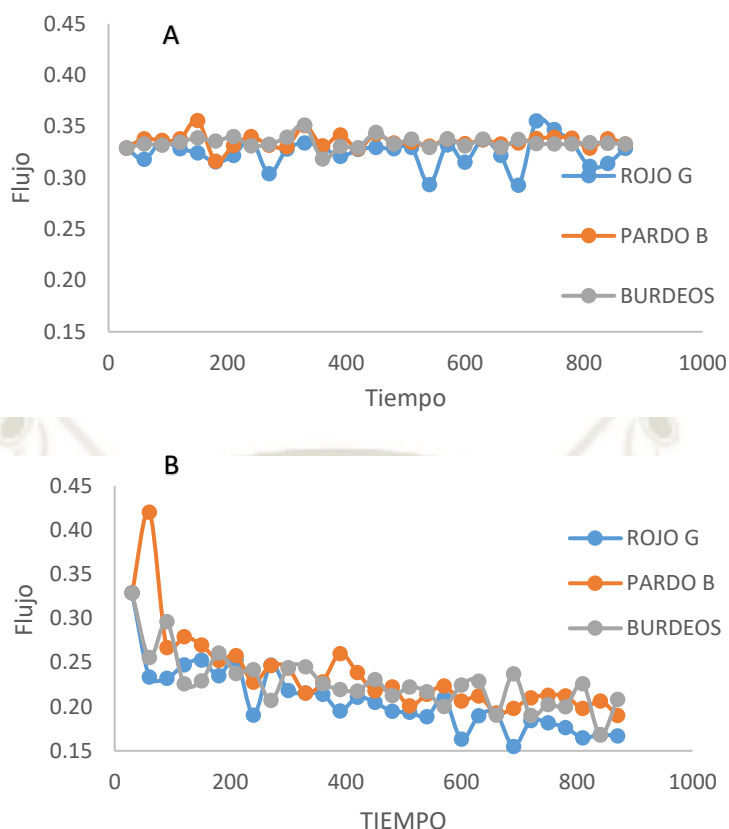


Figura 46: A) Flujo de la solución de colorantes en función del tiempo con membrana de 70nm; B) Flujo de la solución de colorantes en función del tiempo con membrana de 10nm.

Fuente: Propia

4.3. Comparación de tratamientos de oxidación avanzada, carbón activado y filtración por membrana para la remoción y degradación de colorantes usados en industrias textiles

Los resultados de comparación de los tratamientos de agua contaminada con colorantes textiles utilizando procesos de oxidación avanzada con Fenton presenta una remoción del 58.55% para Pardo B, 70.81% para Burdeos B y 76.68% para el Rojo G; el porcentaje de remoción haciendo uso de Foto-Fenton presentan el 73.94% para Pardo B, 68.62% para Burdeos B y 78.26% para Rojo G. para ambos tratamientos se observa que el Rojo G presenta mayor remoción sin embargo con el Foto-Fenton la remoción es significativamente mayor.

Los resultados para el tratamiento usando carbón activado convencional es de 73.42%, 56.78% y 67.87% respectivamente y usando carbón modificado es de 65.89%, 57.43% y 68.70% respectivamente. En este caso el pardo presenta mayor remoción pero solo cuando se usó el carbón convencional, para los dos otros colorantes se observa que la remoción fue mayor usando el carbón modificado.

Para el tratamiento con membranas usando dos tipos de tamaño de poro, el porcentaje de remoción supero el 70% en ambos casos, resultando ser mucho más eficiente y sencillo que los tratamientos anteriores, hasta se alcanzó un 100% de remoción para el pardo B, sin embargo resulta más costoso y la vida útil de la membrana se acorta cada vez más rápido en cada uso.

En la tabla 14 se muestra la comparación de todos los tratamientos, indicando el % de remoción en cada colorante.

Tabla 14: Comparación de la remoción de colorantes Pardo B, Burdeos B y Rojo G en los tres tratamientos

TRATAMIENTO		%de Remoción		
		Pardo B	Burdeos B	Rojo G
Fenton		58.55	70.81	76.68
Foto-Fenton		73.94	68.62	78.26
Carbón activado	C-conv	73.42	56.78	67.87
	C-FeCl ₃	65.89	57.43	68.70
Membrana	10nm	100.94	88	95
	70nm	92	78	84

CONCLUSIONES

- ✓ Las condiciones experimentales y/o espectrales para la detección y cuantificación se los colorantes Pardo B, Rojo G y Burdeos B por espectroscopia UV.-visible se logró obteniendo una longitud de onda máxima (λ_{max}) de 470, 494 y 520 respectivamente, en un rango de concentración entre 0.025 y 50 mg/L. Además de obtener el dimensionamiento de estas estructuras y de acuerdo con el grado de complejidad (de mayor a menor) y el cálculo de sus pesos moleculares, se

establece el siguiente orden: *Burdeos B* (1082.0968 g/mol) > *Rojo G* (832.0728 g/mol) > *Pardo B* (816.1434 g/mol). Según su composición, estas moléculas son tintes azoicos con estructuras muy complejas, de conjugación π ($N = N$), naftalenos y grupos sulfónicos SO_3^- , interactuando de forma no covalentes con átomos como el Na^+ y el Cr^{+3} . Estas características funcionales presentan resistencia a la biodegradación natural debido a los anillos aromáticos presentes en su estructura.

- ✓ El proceso Fenton los resultados demostraron una degradación progresiva de los tres colorantes en estudio durante un tiempo de reacción de 150 minutos, el orden de degradación es el siguiente: 76.68 ± 2.84 ; 70.81 ± 3.90 y 58.55 ± 1.29 % para el Rojo G, Burdeos B y Pardo B respectivamente. Para el foto-Fenton se tienen resultados para 150 minutos de Rojo G: 78.26 ± 6.52 > Pardo B: 73.94 ± 0.37 > Burdeos B: 68.62 ± 7.62 %, en ambos tratamientos el Rojo G tiene una leve tendencia a disminuir su degradación después de los 120 min, teniendo mejores resultados para el Rojo G.

El desempeño de la columna empacada para ambos carbones, dieron resultados similares, en algunos destacó significativamente el C_{-FeCl_3} , pero en su mayoría tiene una remoción superior al 50% llegando hasta el 76% de remoción. Los colorantes fueron removidos a una altura efectiva de 10cm. Los resultados evidencian mayor capacidad de adsorción (N_0) para el C_{conv} , el rojo G demostró mejor resultado con 189.18mg/L y en el caso del C_{-FeCl_3} el burdeos demostró mejor resultado con 212.02 mg/L. Las constantes cinéticas de adsorción (K) de los colorantes para ambos carbones fueron menores a 0.0082 L/mg.min, lo que implica una menor velocidad de reacción y mayor tiempo de contacto para el proceso de transferencia de masa del colorante hacia la superficie del carbón, favoreciendo la remoción. Los valores de la correlación lineal r , confirman que el

mejor ajuste del del modelo BDST, fue para el pardo con C_{-conv} $r= 0,9889$, demostrando menor error relativo promedio en el adsorbente que mejor se ajustó al modelo matemático. Cabe mencionar que los colorantes tienen diferente comportamiento y su remoción se ve afectado por esto.

El tratamiento usando filtración por membrana tuvo mejores resultados de remoción para la membrana de 10nm para los tres colorantes, es decir las moléculas de los colorantes lograron ubicarse en los poros de la membrana en especial el Pardo B que tuvo su totalidad en la membrana

- ✓ Los colorantes tuvieron diferentes comportamientos para los 3 tratamientos sin embargo el tratamiento por membranas tuvo mejores resultados llegando al 100% de remoción para el Pardo B, seguido del tratamiento de oxidación avanzada foto-Fenton con un porcentaje de remoción de 78% para el rojo G y 76% para el mismo colorante con fenton y por último el tratamiento por columna de lecho con carbón activado que obtuvo un 73% de remoción para el Pardo B con un pH promedio de 6.93.

RECOMENDACIONES

- ✓ Para el uso del catalizador se necesita mejorar las condiciones de su uso (temperatura, tiempo, concentraciones del H₂O₂ y ac.sulfurico) y hacer repeticiones con cada una de las condiciones, con el fin de mejorar el % de remoción de cada colorante.
- ✓ Incluir en las características del carbón activado el tamaño de poro haciendo uso de equipos especializados disponibles.
- ✓ Mejorar el sistema de tratamiento usando más variables como: temperatura, volumen del carbón, pH, etc, para encontrar mejores resultados para los colorantes.
- ✓ Utilizar más membranas de tamaño de poro y medidas de la membrana para ver si los demás colorantes se ajustan a estas y tengan mejores resultados de remoción.
- ✓ Utilizar como variables la presión y temperatura para el tratamiento con membranas

REFERENCIA

- Abo-Farha, S. A. (2010). *Comparative Study of Oxidation of Some Azo Dyes by Different Advanced Oxidation Processes: Fenton, Fenton-Like, Photo-Fenton and Photo-Fenton-Like*.
<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.471.7460&rep=rep1&type=pdf>
- Almazán-Sánchez, P. T., Marin-Noriega, P. W., González-Mora, E., Linares-Hernández, I., Solache-Ríos, M. J., Martínez-Cienfuegos, I. G., & Martínez-Miranda, V. (2017). Treatment of Indigo-Dyed Textile Wastewater Using Solar Photo-Fenton with Iron-Modified Clay and Copper-Modified Carbon. *Water, Air, & Soil Pollution*, 228(8), 294. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3489-z>
- Anaya, F. A. (2019). Tratamiento de aguas residuales con colorantes reactivos mediante proceso de oxidación avanzada Fenton y variantes. *Revista de Investigación en Agroproducción Sustentable*, 3(1), 55-61.
<https://doi.org/10.25127/aps.20191.483>
- Aquino Espinoza, P. A. (2017a). *Calidad del agua en el Perú: Retos y aportes para una gestión sostenible en aguas residuales*. Derecho, Ambiente y Recursos Naturales (DAR).
- Aquino Espinoza, P. A. (2017b). *Calidad del agua en el Perú: Retos y aportes para una gestión sostenible en aguas residuales*. Derecho, Ambiente y Recursos Naturales (DAR).
- Ayala, M. E., Mesa, G. P., & Montoya, J. L. (2006). *Procesos de membranas para el tratamiento de agua residual industrial con altas cargas del colorante amarillo ácido 23*. 12.

- Benavides, V. (2015). *Diseño del plan de gestión ambiental para la industria textil Aritex de Colombia S.A.*
- Bermúdez, G. S. (2016). *Tratamiento de aguas residuales*. 7.
- Boulkrinat, A., Bouzerara, F., Harabi, A., Harrouche, K., & Stelitano, S. (2020). Synthesis and characterization of ultrafiltration ceramic membranes used in the separation of macromolecular proteins. *Journal of the European Ceramic Society*, 40(15), 5967-5973. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.060>
- Brañez, M., Gutiérrez, R., Pérez, R., Uribe, C., & Valle, P. (2018). Contaminación de los ambientes acuáticos generados por la industria textil. *Campus*, 23(26), 129-143. <https://doi.org/10.24265/campus.2018.v23n26.03>
- Buscio, V., Marín, M. J., Crespi, M., & Gutiérrez-Bouzán, C. (2015). Reuse of textile wastewater after homogenization–decantation treatment coupled to PVDF ultrafiltration membranes. *Chemical Engineering Journal*, 265, 122-128. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.057>
- Cabo, S. (2015). *Estudio experimental de tincura de tejidos sintéticos para la preparación de muestras de referencia*. <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/59952/Binder1.pdf?sequence=5>
- Calderon, F., & Olortico, S. D. (2019). *Proceso foto-fenton para la degradación decolor del efluente de la industria textil*. http://repositorio.uncp.edu.pe/bitstream/handle/UNCP/5344/T010_46809397_T.pdf?sequence=1
- Calvo, G., Mora, J., Quesada, J., & Quesada, H. (2010). Aplicación de la tecnología de membranas en el tratamiento de algunos residuos líquidos altamente peligrosos. *Tecnología en marcha*, 23(2), 94-106.
- Cao, X.-L., Yan, Y.-N., Zhou, F.-Y., & Sun, S.-P. (2020). Tailoring nanofiltration membranes for effective removing dye intermediates in complex dye-

wastewater. *Journal of Membrane Science*, 595, 117476.

<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117476>

Caribe, C. E. para A. L. y el. (2020, mayo 19). *América Latina y el Caribe representa el 8% del PIB global y de la población mundial, según nuevo informe multilateral* [Text]. CEPAL. <https://www.cepal.org/es/comunicados/america-latina-caribe-representa-8-pib-global-la-poblacion-mundial-segun-nuevo-informe>

Carrillo, L. C., & Gómez, M. A. (2008). *Recopilación, evaluación y análisis de la información para el programa de control de vertimientos industriales con descarga al alcantarillado para el municipio de Bucaramanga*.

Castellar O, G. C., Vilorio C, C. A., Morrison B, C. A., Angulo M, E. R., & Zambrano A, A. M. (2017). Evaluación de un carbón activado comercial en la remoción del colorante DB2. *Revista colombiana de ciencia animal recia*, 9(2), 164-170. <https://doi.org/10.24188/recia.v9.n2.2017.512>

Castillo-Cervantes, J. N., Gómora-Herrera, D. R., Navarrete-Bolaños, J., Likhanova, N. V., Olivares-Xometl, O., & Lijanov, I. V. (2021). A complete in-situ analysis of UV-vis and 2D-FTIR spectra of the molecular interaction between RO16 (azo dye) and synthesized ammonium-based ionic liquids. *Separation and Purification Technology*, 254, 117652. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117652>

Castro, L., & Durán, J. E. (2014). Degradación y decoloración de agua contaminada con colorantes textiles mediante procesos de oxidación avanzada. *Revista Tecnología en Marcha*, 27(2), 40. <https://doi.org/10.18845/tm.v27i2.1807>

Centro de Actividad Regional para la Producción Limpia. (2002). *Prevención de la contaminación en la industria textil en los países del mediterráneo*.

Chang, S., Zhang, Q., Lu, Y., Wu, S., & Wang, W. (2020). High-efficiency and selective adsorption of organic pollutants by magnetic CoFe₂O₄/graphene oxide

- adsorbents: Experimental and molecular dynamics simulation study. *Separation and Purification Technology*, 238, 116400.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116400>
- Chen, M., Wang, N., & Zhu, L. (2020). Single-atom dispersed Co-N-C: A novel adsorption-catalysis bifunctional material for rapid removing bisphenol A. *Catalysis Today*, 348, 187-193. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.08.059>
- Cheng, L., Ji, Y., Liu, X., Mu, L., & Zhu, J. (2021). Sorption mechanism of organic dyes on a novel self-nitrogen-doped porous graphite biochar: Coupling DFT calculations with experiments. *Chemical Engineering Science*, 242, 116739. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116739>
- Chengyu, L., Dong, W., Siying, Z., & Qihui, R. (2021). Removal of antibiotic resistance genes from swine wastewater by membrane filtration treatment— ScienceDirect. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 210. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651320317218>
- Contreras, E., Colina, G., López, D., Campos, W., & Rincón, N. (2016). Adsorptive Capacity of Activated Carbon from Algarrobo as Fixed Bed for Nickel Adsorption. *Revista Técnica de La Facultad de Ingeniería Universidad Del Zulia*, 39(1), 024-030.
- Corrales, A. A., Peñares, E. C. R., Cáceres, J. R. C., & Vilca, L. A. S. (2017). Análisis de la Capacidad de Innovación de Microempresas del Sector Textil Alpaquero en Arequipa-Perú. *RedPensar*, 6(2), 1-13. <https://doi.org/10.31906/redpensar.v6i2.140>
- Cotton incorporated. (2003). *Estampado textil*. <https://www.cottoninc.com/wp-content/uploads/2017/12/ISP-1004-Estampado-Textil.pdf>
- de Farias, M. B., Spaolonzi, M. P., Silva, M. G. C., & Vieira, M. G. A. (2021). Fixed-bed adsorption of bisphenol A onto organoclay: Characterisation, mathematical

modelling and theoretical calculation of DFT-based chemical descriptors.

Journal of Environmental Chemical Engineering, 9(5), 106103.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106103>

Decreto Supremo N° 010-2019-VIVIENDA. (s. f.). Recuperado 11 de mayo de 2020, de

<https://www.gob.pe/institucion/vivienda/normas-legales/272120-010-2019-vivienda>

Dennington, R., Keith, T. A., & Millam, J. M. (2016). *GaussView 6.0*. 16. Semichem Inc.: Shawnee Mission.

Díaz, J. Á. M. (s. f.). *Tema: Residuos de biomasa para la producción de carbones activos y otros materiales de interés tecnológico*. 10.

Flores, A., Vitale, P., Eyler, G., & Cañizo, A. (2014). *Remoción de colorantes textiles aplicando procesos fotoquímicos oxidativos (UV/H₂O₂ /lana de acero comercial)*. <https://core.ac.uk/reader/39151880>

Forero, J.-E., Ortiz, O.-P., & Rios, F. (2005). Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería. *CT&F Ciencia, Tecnología y Futuro*, 3(1), 97-109.

García, J., Castellanos, M. P., Uscátegui, Á., Fernández, J., Pedroza, A., & Daza, C. (2012). *Remoción de colorantes sintéticos mediante el proceso Fenton heterogéneo usando Fe₂O₃ soportado en carbón activado obtenido a partir de residuos de rosas*. <file:///C:/Users/lpt01/Documents/4035-Article%20Text-20274-1-10-20130617.html>

GilPavas, E., Arbeláez-Castaño, P. E., Universidad Escuela de Administración, Finanzas y Tecnología (EAFIT), Medina-Arroyave, J. D., Universidad Escuela de Administración, Finanzas y Tecnología (EAFIT), Gómez-Atehortua, C. M., & Universidad Escuela de Administración, Finanzas y Tecnología (EAFIT). (2018). TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA

TEXTIL MEDIANTE COAGULACIÓN QUÍMICA ACOPLADA A
PROCESOS FENTON INTENSIFICADOS CON ULTRASONIDO DE BAJA
FRECUENCIA. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 34(1), 157-
167. <https://doi.org/10.20937/RICA.2018.34.01.14>

Guevara, A., Obando, W., & Segura, F. (2019). *Lagestión de la calidad del agua en el Perú*.
<http://repositorio.pucp.edu.pe/index/bitstream/handle/123456789/166034/La%20ogestion%20de%20la%20calidad%20de%20aguas%20WEB.pdf?sequence=1#page=293>

Guntur, I., & Hiroshi, S. (2021). Review on effect of different type of dyes on advanced oxidation processes (AOPs) for textile color removal. *Chemosphere*, 132906.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132906>

Guo, X.-Z., Han, S.-S., Yang, J.-M., Wang, X.-M., Chen, S.-S., & Quan, S. (2020). Effect of Synergistic Interplay between Surface Charge, Crystalline Defects, and Pore Volume of MIL-100(Fe) on Adsorption of Aqueous Organic Dyes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(5), 2113-2122.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05715>

Hamous, H., Khenifi, A., Orts, F., Bonastre, J., & Cases, F. (2021). Carbon textiles electrodes modified with RGO and Pt nanoparticles used for electrochemical treatment of azo dye. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 887, 115154.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115154>

Han, X., Liu, S., Huo, X., Cheng, F., Zhang, M., & Guo, M. (2020). Facile and large-scale fabrication of (Mg,Ni)(Fe,Al)2O4 heterogeneous photo-Fenton-like catalyst from saprolite laterite ore for effective removal of organic contaminants. *Journal of Hazardous Materials*, 392, 122295.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122295>

- Hassan, A. F., Hassan, E., & Abdel-Mohsen, A. (2017). Adsorption and photocatalytic detoxification of diazinon using iron and nanotitania modified activated carbons. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 75, 299-306.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.03.026>
- Heidari, M. R., Varma, R. S., Ahmadian, M., Pourkhosravani, M., Asadzadeh, S. N., Karimi, P., & Khatami, M. (2019). Photo-Fenton like Catalyst System: Activated Carbon/CoFe₂O₄ Nanocomposite for Reactive Dye Removal from Textile Wastewater. *Applied Sciences*, 9(5), 963.
<https://doi.org/10.3390/app9050963>
- Heningns Otoyá, J. A., & Sánchez Sánchez, R. (2014). Internacionalización de empresas textiles y confecciones de Arequipa y el impacto en su desarrollo. *Quipukamayoc*, 20(38), 178. <https://doi.org/10.15381/quipu.v20i38.4457>
- Herrera, L. M. H., Chigo, R. L., de la Peña, L. A., Martínez, A., & Rodríguez, M. D. (2018). *Remoción de colorantes textiles en descargas de agua industrial por electrocoagulación. 2.*
- Hinojosa Ferri, B. (2017). *Estudio Técnico y Económico de un Proceso de Tintura, Respetuoso con el Medio Ambiente ECOFINISH, sobre Productos Textiles Confeccionados. 47.*
- Iheanacho, O. C., Nwabanne, J. T., Obi, C. C., & Onu, C. E. (2021). Packed bed column adsorption of phenol onto corn cob activated carbon: Linear and nonlinear kinetics modeling. *South African Journal of Chemical Engineering*, 36, 80-93.
<https://doi.org/10.1016/j.sajce.2021.02.003>
- INACAL. (2015). *Impacto de la reglamentación de los valores máximos admisibles de las descargas no domésticas en los sistemas de alcantarillado sanitario.*
<https://www.inacal.gob.pe/repositorioaps/data/1/1/2/jer/estudios->

economicos/files/IMPACTO-DE-LA-REGLAMENTACION-DE-VMA-
version-Final.pdf

- Jedidi, I., Khemakhem, S., Saïdi, S., Larbot, A., Elloumi-Ammar, N., Fourati, A., Charfi, A., Salah, A. B., & Amar, R. B. (2011). Preparation of a new ceramic microfiltration membrane from mineral coal fly ash: Application to the treatment of the textile dyeing effluents. *Powder Technology*, 208(2), 427-432. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.08.039>
- Latif, A., Azlina, W., & Boon, S. & O. (2002). *Removal of dye from wastewater of textile industry using membrane technology. Jurnal Teknologi*, 31-44.
- Liu, Q., Li, Y., Chen, H., Lu, J., Yu, G., Möslang, M., & Zhou, Y. (2020). Superior adsorption capacity of functionalised straw adsorbent for dyes and heavy-metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, 382, 121040. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121040>
- Loose, D. (2015). *ELABORACIÓN DE CONTENIDOS*: 150.
- Mallqui Peña, O., Quispe Poma, E., & Rabanal Cossio, V. (2017). *Algodón orgánico como elemento clave de una estrategia de diferenciación, orientada a la exportación para el sector textil confecciones en el Perú*. 71.
- Mantasha, I., Hussain, S., Ahmad, M., & Shahid, M. (2020). Two dimensional (2D) molecular frameworks for rapid and selective adsorption of hazardous aromatic dyes from aqueous phase. *Separation and Purification Technology*, 238, 116413. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116413>
- Marcano, D. (2018). *Introducción a la Química de los Colorantes*. 254.
- Ministerio de la producción. (2017). *Estudio de investigación del sector textil y confecciones*. http://demi.produce.gob.pe/images/publicaciones/publie178337159547c39d_11.pdf

- Morón, E., & Serra, C. (2010). *Tecnología e innovación: Sector exportador textil y confecciones peruano*. 30.
- Nawaz, M. S., & Ahsan, M. (2014). Comparison of physico-chemical, advanced oxidation and biological techniques for the textile wastewater treatment. *Alexandria Engineering Journal*, 53(3), 717-722.
<https://doi.org/10.1016/j.aej.2014.06.007>
- Nidheesh, P. V., Gandhimathi, R., & Ramesh, S. T. (2013). Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(4), 2099-2132. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1385-z>
- Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Farkas, O., & Foresman, J. B. (2016). *Gaussian~16 Revision C.01* (Gaussian Inc).
- OEFA. (2014). *Fiscaización ambiental en aguas residuales*.
https://www.oefa.gob.pe/?wpfb_dl=7827
- Ortega, G. C. C., Arrieta, B. M. C., Guerrero, J. F. S., & Taboada, J. E. V. (2013). Adsorción por lote y en una columna de lecho fijo del colorante B39 sobre carbón activado granular. *Prospectiva*, 11(1 (enero-junio)), 66-75.
- Peñañiel Criollo, J. M. (2018). DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN FOULARD AUTOMATIZADO PARA DESARROLLAR PRÁCTICAS DE LABORATORIO. *BIBLIOTECA UNIVERSITARIA*, 157.
- Pereira, I. C., Carvalho, K. Q., Passig, F. H., Ferreira, R. C., Rizzo-Domingues, R. C. P., Hoppen, M. I., Macioski, G., Nagalli, A., & Perretto, F. (2018). Thermal and thermal-acid treated sewage sludge for the removal of dye reactive Red 120: Characteristics, kinetics, isotherms, thermodynamics and response surface methodology design. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(6), 7233-7246. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.060>

Perú Moda. (2014). *Industria de la vestimenta y textiles en Perú*.

<http://www.siicex.gob.pe/siicex/resources/sectoresproductivos/BoletinPM-PGS2014.pdf>

Politécnica, E. U., & Sevilla, U. (s. f.). *MÁSTER EN INGENIERÍA DEL*. 90.

Qian, H., Wang, J., & Yan, L. (2020). Synthesis of lignin-poly(N-methylaniline)-reduced graphene oxide hydrogel for organic dye and lead ions removal. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 5(3), 204-210.

<https://doi.org/10.1016/j.jobab.2020.07.006>

Ramos, M., Santa, C. S., Velloso, C. S., da Silva, A. H., Magalhaes, F., & Aguiar, A. (2021). A review on the treatment of textile industry effluents through Fenton processes. *Process Safety and Environmental Protection*, 155, 366-386.

<https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.09.029>

Rodríguez, L., & Morales, J. (2011). *Contaminación e internalización de costos en la industria textil*. 21, 143-169.

Romero López, T. de J., Rodríguez Fiallo, H., & Masó Mosqueda, A. (2016).

Caracterización de las aguas residuales generadas en una industria textil cubana. *Ingeniería Hidráulica y Ambiental*, 37(3), 46-58.

Saini, P., Bulasara, V. K., & Reddy, A. S. (2019). Performance of a new ceramic microfiltration membrane based on kaolin in textile industry wastewater treatment. *Chemical Engineering Communications*, 206(2), 227-236.

<https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1482281>

Salazar, L., Crespi, M., & Salazar, R. (2009). Tratamiento de aguas residuales textiles mediante un biorreactor de membrana. *Ingeniería y Desarrollo*, 26, 83-99.

Sandoval, L., & Mantilla, G. (2015). *Caracterización y tratabilidad de agua residual municipal/industria por lodos activados*. 6.

- SEDAPAL. (2013). *Servicio de Agua Potable y Alcantarillado de Lima – SEDAPAL S.A. Plan Estratégico de las Tecnologías de Información y Comunicaciones 2009 – 2013*.
http://www.sedapal.com.pe/c/document_library/get_file?uuid=fc3823d4-59b2-4b7d-aec0-35ca798b2e9e
- Sheydaei, M., Aber, S., & Khataee, A. (2014). Preparation of a novel γ -FeOOH-GAC nano composite for decolorization of textile wastewater by photo Fenton-like process in a continuous reactor. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 392, 229-234. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.05.019>
- Solís, M., Gil, J. L., Solís, A., Pérez, H. I., Manjarrez, N., & Perdomo, M. (2013). El Proceso De Sedimentación Como Una Aplicación Sencilla Para Reducir Contaminantes En Efluentes Textiles. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 12(3), 585-594.
- Standard Test Method for Apparent Density of Activated Carbon*. (s. f.). Recuperado 30 de mayo de 2022, de <https://www.astm.org/d2854-96r00.html>
- Sun, M., Zucker, I., Davenport, D. M., Zhou, X., Qu, J., & Elimelech, M. (2018). Reactive, Self-Cleaning Ultrafiltration Membrane Functionalized with Iron Oxychloride Nanocatalysts. *Environmental Science & Technology*, 52(15), 8674-8683. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01916>
- Terán, G., Posligua, P., & Banchón, C. (2015). Dosificación mínima del reactivo Fenton para la remediación de agua contaminada con colorantes. *Enfoque UTE*, 6(3), 65-80. <https://doi.org/10.29019/enfoqueute.v6n3.70>
- Trapote, C., & Martínez, B. (2012). *Regeneración y reutilización de las aguas residuales* (p. 13).
<http://www.tecnicaindustrial.es/tiadmin/numeros/83/1734/a1734.pdf>
- UNAM. (2015). *Sustentabilidad productiva sectorial* (Primera).

UNESCO. (2017). *Aguas residuales el recurso desaprovechado*.

Valencia, A., Muñoz-Valencia, R., Ceballos-Magaña, S., & Rojas-Mayorga, C. (2021).

Cyclohexane and benzene separation by fixed-bed adsorption on activated carbons prepared from coconut shell. *Environmental Technology & Innovation*, 102076. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.102076>

Wei, M., Shi, X., Xiao, L., & Zhang, H. (2020). Synthesis of polyimide-modified carbon nanotubes as catalyst for organic pollutant degradation via production of singlet oxygen with peroxymonosulfate without light irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 382, 120993.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120993>

Wu, J., Yang, J., Feng, P., Huang, G., Xu, C., & Lin, B. (2020). High-efficiency removal of dyes from wastewater by fully recycling litchi peel biochar. *Chemosphere*, 246, 125734. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125734>

Yanai, T., Tew, D. P., & Handy, N. C. (2004). A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters*, 393(1), 51-57. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011>

Zaruma Arias, P. Es., Proal Nájera, J. B., Chaires Hernández, I., & Salas Ayala, H. I. (2018). *Los colorantes textiles industriales y tratamientos óptimos de sus efluentes de agua residual: Una breve revisión*.

Zhang, B., Chen, M., Li, D., Xu, H., & Xia, D. (2020). Quantitative investigation into the enhancing utilization efficiency of H₂O₂ catalyzed by FeOCl under visible light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 386, 112072. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112072>

Zhang, J., Liu, G., Wang, P., & Liu, S. (2017). Facile synthesis of FeOCl/iron hydroxide hybrid nanosheets: Enhanced catalytic activity as a Fenton-like

catalyst. *New Journal of Chemistry*, 41(18), 10339-10346.

<https://doi.org/10.1039/C7NJ01993A>

Zhang, X., Gao, B., Crema, A. E., Chengcheng, C., & Li, Y. (2017). Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 338, 102-123. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.05.013>

Zhang, Y., Song, X., Zhang, P., Gao, H., Ou, C., & Kong, X. (2020). Production of activated carbons from four wastes via one-step activation and their applications in Pb²⁺ adsorption: Insight of ash content. *Chemosphere*, 245, 125587. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125587>

Zhao, X., Wang, X., Song, G., & Lou, T. (2020). Microwave assisted copolymerization of sodium alginate and dimethyl diallyl ammonium chloride as flocculant for dye removal. *International Journal of Biological Macromolecules*, 156, 585-590. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.054>