

Tratamiento de efluentes coloreados provenientes del teñido de Paja Toquilla mediante un proceso Fenton optimizado

Treatment of Colored Effluents From Paja Toquilla Dyeing Through an Optimized Fenton Process

Paulina Echeverría-Paredes¹, Johanna Orellana-Iñiguez¹, María Dolores Tonon¹ y Verónica Pinos-Vélez^{1,2}

Resumen

En el Ecuador la elaboración de productos hechos a base de paja toquilla se ha convertido en un referente de exportación del país. Para teñir estos productos se emplean tintas tipo anilina cuyos efluentes coloreados son descargados a los ríos sin previo tratamiento. En esta investigación se planteó un proceso de remoción de color. La primera etapa consistió en la determinación de la mejor relación entre Fe^{2+} y H_2O_2 para el proceso Fenton, aplicando un diseño experimental factorial (3^2); el mejor resultado se obtuvo con los niveles alto y medio de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y H_2O_2 al 30%v/v, respectivamente. El proceso Fenton establecido fue aplicado para remediar soluciones preparadas con los tres colorantes tipo anilina: azul, rojo y negro, que son los más usados en el teñido de paja toquilla. Para cada colorante, se determinó el porcentaje de remoción y su cinética, en todos los casos fue superior al 90% y de segundo orden. Finalmente, los efluentes tratados fueron neutralizados para evaluar su eco toxicidad en un ensayo con *Daphnia Magna* en el cual se comprobó que el agua puede ser descargada sin riesgo de ecotoxicidad acuática luego de aplicado el proceso.

Palabras clave: Fenton, Remoción de colorantes, Teñido paja toquilla, Efluentes.

Abstract

In Ecuador, making products of “paja toquilla” has become an export benchmark. To dye, these products, aniline dyes are used, and the effluents of these processes are discharged to rivers without treatment. This investigation explores a process for color removal. The first stage involved the determination of the optimal relation between Fe^{2+} y H_2O_2 for a Fenton process using an experimental factorial design (3^2). The best result was reported with the higher and medium levels of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and H_2O_2 at 30%v/v, respectively. The Fenton process designed was applied to treat solutions of three aniline dyes: blue, red, and black, which are the most used in paja toquilla dyeing. For each dye, the percentage of removal and the kinetics were determined, in all cases was above 90% and of second order. Finally, the effluents were neutralized to assess their ecotoxicity with *Daphnia Magna*, which demonstrated that the effluent could be discharged without aquatic ecotoxicity after the applied process.

Keywords: Fenton, Dye removal, Paja toquilla dyeing, Effluents.

Recepción: 9-jul-2022

Aceptación: 31-oct-2022

¹Grupo de Ingeniería de Reactores, Catálisis y Medio Ambiente, Departamento de Biociencias, Universidad de Cuenca, Cuenca, Ecuador.

²Departamento de Recursos Hídricos y Ciencias Ambientales, Universidad de Cuenca, Ecuador. Correo electrónico: veronica.pinos@ucuenca.edu.ec

1 Introducción

Los primeros tintes usados fueron de origen natural, como el hollín, óxido de manganeso, hematita y ocre, para pintar desde historias en cuevas hasta pieles y ropas de uso común. Los tintes naturales de uso textil fueron obtenidos de plantas, insectos, hongos y líquenes. Desde 1856, cuando Perkin obtuvo los primeros colorantes sintéticos, miles de estos tintes sintéticos se han producido hoy en día, considerando que la producción mundial anual total de tinte de uso textil se estima alrededor de 70,000 toneladas/año, con más de 100,000 colorantes disponibles en el mercado. Teniendo en cuenta que el mayor consumidor de estos tintes es la industria textil [1].

Los tintes o colorantes pueden definirse como sustancias que, al ser aplicadas a un sustrato, imparte color a dicho sustrato mediante procesos que de manera temporal destruyen cualquier estructura cristalina de las sustancias coloreadas. Estas se adhieren a superficies compatibles por adsorción física, retención mecánica, formación de enlaces covalentes o de complejos con sales o metales, entre otros [2]. El color de los tintes depende de su capacidad de absorber la luz en el rango visible de la radiación electromagnética (400-700 nm). Considerando la teoría de Witt, un colorante debe estar formado de dos grupos, un cromóforo y un auxocromo. Los cromóforos dan color al tinte, porque son capaces de absorber luz en la región visible (por ejemplo, grupos nitro, azo, quinoides), mientras que los auxócromos se encargan de profundizar el color, cuando se introduce una molécula de color. La teoría de Witt, ha sido reemplazada por la teoría electrónica moderna, la misma en la cual el color es causado por la excitación de los electrones de valencia π , por la luz visible [3].

El uso de colorantes para la tinción de diferentes productos es de gran demanda y uso a escala mundial, ya que además del aporte visual que puede generar a un producto, mejorar notablemente su apariencia, también potencia estrategias de marketing de promoción de venta de estos, por ello, varias industrias utilizan diversos tipos de colorantes; industrias como la alimenticia, del papel, la textil, entre otras. Por ello, uno de los problemas que ocasiona el proceso de teñido es la cantidad de aguas coloreadas producidas. La presencia de colorantes en efluentes

es una de las principales causas de afectaciones al medio ambiente. Estos pueden ser fácilmente detectados aún en cantidades muy pequeñas (menos de 1 ppm para ciertos colorantes). Los colorantes además de afectar la transparencia del agua alteran su absorción y el reflejo de la luz solar, interfiriendo con la vida acuática en lagos, ríos y otros cuerpos de agua. Además afecta la demanda química de oxígeno (DQO), y muchos de estos colorantes sintéticos son tóxicos, mutagénicos y cancerígenos [4]. Dado este problema, la descarga de colorantes a nivel mundial está regulada [5-7].

Los estudios realizados sobre la presencia de colorantes en aguas residuales y en matrices ambientales son escasos, del 2010 al 2020 se encontraron 20 estudios [8]–[25]. Como se ve en la figura 1, Asia es el continente donde más se ha estudiado este tema con 12 estudios distribuidos en India (6), Malasia (4), Irak (3), Turquía (2), China (1), Tailandia (1), ver tabla SI.1. En América solo se encontró un estudio en México. En Europa se encontraron dos estudios, uno en España y otro en Italia. En estas investigaciones, todas las aguas estudiadas fueron residuales industriales. En las investigaciones revisadas, el país donde se encontró la más baja concentración fue Irak al encontrar como mínimo 50 mg Pt-Co/L, mientras que la máxima concentración, 2200 mg Pt-Co/L, fue encontrada en Turquía, seguido de este, el valor subsecuente con respecto a niveles máximos fue encontrado en 2105 mg Pt-Co/L en Tailandia, estos países, pertenecientes al continente asiático poseen los valores más altos con respecto a coloración del agua residual ya que sobre pasaron los 1000 mg Pt-Co/L.

No existen estudios en el Ecuador, sin embargo, son diversas las actividades en las que los colorantes son usados, contaminando los efluentes que luego son liberados directamente al ambiente o enviados a las plantas de tratamiento de aguas que no están diseñadas para su tratamiento. Un ejemplo de esto se observa en los procesos productivos artesanales. Dentro de la amplia gama de artesanías producidas en el Ecuador, principalmente en las provincias de Manabí y Azuay, destaca notablemente la fabricación del sombrero de paja toquilla, mismo que en el 2012 fue declarado Patrimonio Cultural Inmaterial de la Hu-

manidad [26, 27]. A pesar de que esta actividad se ha venido realizando desde hace varios años, los procesos de cultivo, recolección de la fibra, transporte hasta la elaboración de sombreros y otras artesanías

no se han innovado y se siguen realizando con las técnicas que se han pasado como conocimiento entre generaciones.

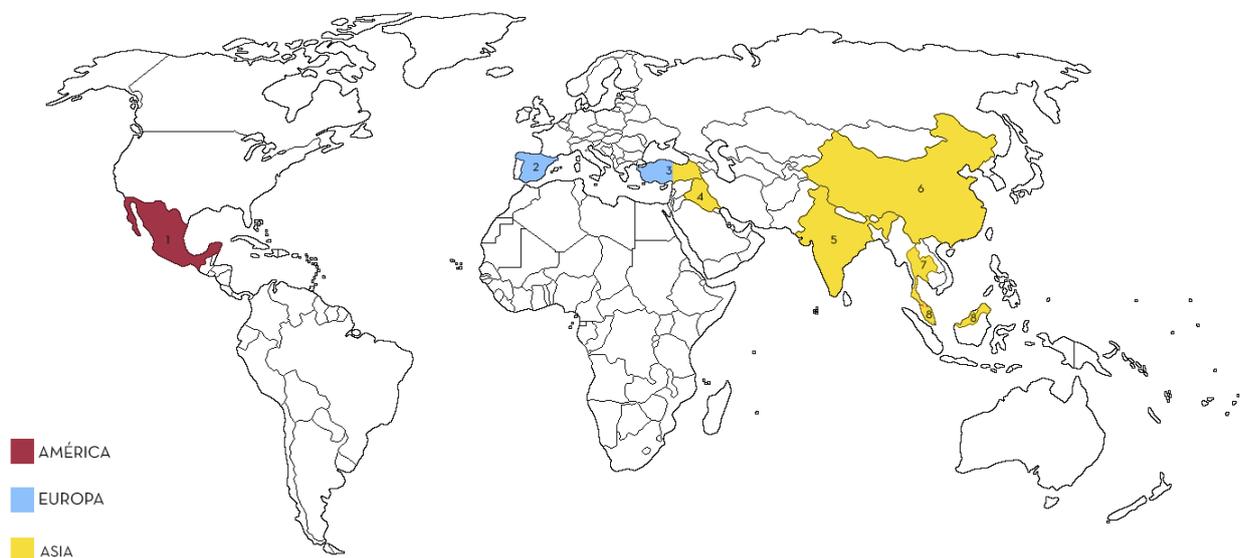


Figura 1. Distribución de estudios sobre ocurrencia de colorantes en aguas residuales en el mundo.

Tradicionalmente los productos elaborados de paja toquilla se han concentrado en el tejido de la misma; sin embargo, actualmente se han extendido a una gama más amplia de productos, sobre todo la incorporación de procesos de teñido para ampliar la gama de colores ofertados. Los procesos de tinción se realizan también de forma artesanal, se coloca la paja en cocción con agua caliente, limón o sal, y generalmente colorantes sintéticos que comercialmente se venden bajo el nombre de anilinas [28]. Las anilinas son obtenidas con la reacción entre anilina y ácido crómico, conocido como mauveína o púrpura de anilina [29].

Debido a la naturaleza artesanal de la fabricación de productos de paja toquilla, los efluentes coloreados generalmente son descargados a ríos, quebradas o redes de alcantarillado público, donde afectan al ecosistema por su alta carga de DQO y materia orgánica [29]. A causa de esto, en algunas comunidades se han prohibido las técnicas de tinturado para evitar la contaminación, lo que ha afectado a la economía de las familias que tienen esta actividad como sustento.

Una alternativa para el tratamiento de estos efluentes son los procesos de Oxidación avanzada que se caracterizan por aprovechar la alta reactividad del radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) como agente oxidante para oxidar materia orgánica hasta su mineralización. En la tabla 1 se muestran algunas investigaciones realizadas empleando el proceso de oxidación avanzada Fenton para la remoción de colorantes comunes.

Esta investigación propone el estudio de un proceso Fenton como una alternativa que permita la remoción del color en efluentes generados en la elaboración de productos de paja toquilla teñidos con anilinas. La ecotoxicidad del agua tratada se evaluó a través de pruebas agudas con *Daphnia Magna*.

Tabla 1. Estudios realizados para la remoción de colorantes empleando el proceso Fenton Homogéneo.

| Colorante | Cantidad de Fe | Cantidad de H ₂ O ₂ | Condiciones de reacción | Mejor resultado/ condiciones | Fuente |
|--|--|--|---|---|--------|
| Tartrazina 100 mg/L | 0, 25 y 50 mg de Fe ³⁺ /L | 0, 0.2 y 0.4 (%v/v) | pH = 3 t = 2 h DE = Dos factores, concentración de Fe y de H ₂ O ₂ , completamente aleatorio, tres réplicas | %R = 99.3 con 25 mg de Fe ³⁺ /L y 0.4 H ₂ O ₂ %v/v | [30] |
| Mezcla de amarillo 160, azul 81 y rojo 190 3300 mg/L | Se ensayaron relaciones molares de Fe ²⁺ : H ₂ O ₂ entre 1:1 y 1:80 | | pH: 3.5, 7 y 9. t = 45 min Agitación: 300 rpm T = 40 °C DE : exploratorio | Relación molar Fe ²⁺ : H ₂ O ₂ óptimas = 1:3 y 1:5 (pH 3.5) | [31] |
| Efluente de una industria textil con un DQO = 1700 mg/L | 200 mg Fe ²⁺ /L constante | En función del valor de DQO. [H ₂ O ₂] _{est} = 2.125 x DQO. Valores de DQO ensayados: 1400, 900, 450, 250, 80 y 40 | pH = 3 t = 0, 15, 25, 50, 65 y 110 min | %R = 97% de DQO, t = 40 min, [H ₂ O ₂] = 3612 mg/L | [32] |
| Efluente residual con PVA [1500 mg/L], Blue G y Black B [200 mg/L] | Rango de [FeSO ₄]: 100-400 mg/L | 1000 mg/L | pH: entre 2 y 5 t = 20-120 min | pH = 3 t = 60 min | [33] |
| Efluente textil con DQO entre 1550 y 2750 mg/L | Rango de [Fe ²⁺]: 109, 216, 361, 540 mg/L [Fe ²⁺] fija = 261 mg/L | 3300 mg/L Rangos de [H ₂ O ₂]: 1650, 3300 y 4950 mg/L | T: 25 y 30 °C | Condiciones óptimas [Fe ²⁺] = 261 mg/L y [H ₂ O ₂] = 4950 mg/L | [34] |
| Anaranjado de metilo | Masa de FeSO ₄ .7H ₂ O: 0.005-0.045 g | Volumen de H ₂ O ₂ : 0-2 mL | 89 puntos de medición | Relación óptima Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ : 0,28 | [35] |
| Efluentes textiles del proceso de teñido con Corafix (Black SD) y Corazol Black B 133% (Black 5) | Se empleó FeSO ₄ .7H ₂ O con pureza del 99.5 % | H ₂ O ₂ grado industrial 50% V/V | Agitación: 150 rpm t: 90 min | Colorante Corazol Black B 133%: pH óptimo: 3.88 Relación óptima Fe ²⁺ (g)/H ₂ O ₂ (mL) = 0.0251 g/mL Colorante Corafix Black SD pH óptimo: 3.7 Relación óptima Fe ²⁺ (g)/H ₂ O ₂ (mL) = 0.0156 g/mL | [36] |
| Azul de Metileno y Rodamina, 10 mg/L | Randgo de [FeSO ₄ .7H ₂ O]: 0.01-0.05 mM | Rango de [H ₂ O ₂] = 0.05-0.25 mM | T = 27°C pH = 3 | Relación óptima: [Fe ²⁺]: [H ₂ O ₂] mM = [0,05:0,25] | [37] |

Nota: t = tiempo, DE = Diseño experimental, T = Temperatura, %R = Porcentaje de remoción

2 Metodología

2.1 Aplicación de diseño experimental para determinar la relación [Fe]/[H₂O₂] en la reacción Fenton

Para la determinación de las mejores condiciones de experimentación se realizó un diseño factorial completo de dos factores con tres niveles (3²). Los factores fueron el catalizador y la cantidad de peróxido (ver tabla 2). Cada prueba se realizó por duplicado. La respuesta fue el tiempo para llegar a la decoloración del colorante. Como colorante modelo se trabajó con una solución de 100 ppm de azul

de metileno en agua. El análisis de datos fue realizado por el software estadístico R versión 4.1.2 y con la interfaz R.Studio. Se realizó un ANOVA considerando la interacción. Además, se analizaron los efectos principales e interacciones con el paquete FrF2. Se comprobaron los supuestos de normalidad y homocedasticidad del modelo con las pruebas de Shapiro y de Bartlett.

Tabla 2. Niveles de catalizador y peróxido empleados en el Diseño Experimental.

| Cantidad de | Nivel máximo (+) | Nivel medio (0) | Nivel mínimo (-) |
|--|------------------|-----------------|------------------|
| FeSO ₄ · 7H ₂ O [g] | 0.08 | 0.06 | 0.03 |
| H ₂ O ₂ 30% v/v [mL] | 1.5 | 1.0 | 0.5 |

2.2 Aplicación del proceso Fenton homogéneo para la degradación de colorantes empleados en el teñido de paja toquilla

En esta investigación se trabajó con 3 colorantes comercialmente muy usados a nivel local para el teñido de la paja toquilla, conocidos como: anilina azul, anilina roja y anilina negra. Se prepararon soluciones sintéticas en los rangos de 100, 250, 500 y, solamente para la anilina negra 1000 ppm, debido a la alta velocidad de reacción. En todos los casos se trabajó con un volumen de reacción de 100 mL, se ajustó el pH a 3 (pHmetro portátil, Combo, pH & EC), con una solución de ácido clorhídrico 2 N, se mantuvo las muestras en continua agitación a 400 rpm (plancha de agitación, MTOPS, HS 180). Se adicionó a cada muestra sulfato de hierro II heptahidratado (Merk, pureza 99.5%) y peróxido de hidrógeno (Freire Mejía, 30% v/v), respectivamente, según la relación optimizada [Fe]/[H₂O₂] obtenida con el diseño experimental. El seguimiento de la reacción se realizó por espectrofotometría (Espectrofotómetro Thermoscientific, Genesys 180), en el rango visible a la longitud de onda de absorbancia máxima de cada uno de los colorantes (615 nm - anilina Azul, 554 nm - anilina Roja y 616 nm - anilina Negra). Finalmente, se determinó el porcentaje de decoloración alcanzado. Cada prueba se realizó por duplicado.

2.3 Determinación de la cinética de decoloración con la aplicación del proceso Fenton homogéneo

Se realizó el seguimiento de cada reacción por espectrofotometría Visible, se registró la absorbancia cada 20 segundos hasta no observar un cambio significativo en la concentración de colorante. La cinética de decoloración se obtuvo mediante métodos integrales para los ajustes lineales de órdenes de reacción 0, 1 y 2. Se determinaron el R² y las constantes cinéticas.

2.4 Prueba de ecotoxicidad sobre las soluciones decoloradas

Las pruebas de ecotoxicidad se realizaron en *Daphnia Magna* (D.M.) según la norma brasileña ABNT NBR 12713 [38]. Las D.M., antes de la prueba, se conservaron en una pecera con agua potable decolorada a 20 °C, en un fotoperiodo de 12 horas de luz y 12 de oscuridad. Las D.M. fueron alimentadas tres veces por semana después de un cambio de agua del cincuenta por ciento. Los cladóceros fueron alimentados con un concentrado de espirulina 30 ppm y levadura 10 ppm. Se realizaron pruebas de sensibilidad con soluciones de dicromato de potasio, para ello 10 neonatos < 24 h, se colocaron con soluciones de dicromato de potasio con diferentes concentraciones según la norma chilena NCh 2083 [39]. Las concentraciones utilizadas fueron: 0.3, 0.8, 1.5 y 2 ppm. Una vez comprobada la sensibilidad de las *Daphnias*, 10 neonatos de menos de 24 h de nacidos fueron colocados en cada una de las aguas tratadas y neutralizadas. Cada prueba se hizo por triplicado, al cabo de 48 h se contabilizaron la cantidad de *Daphnias* inmovilizadas.

3 Resultados y discusión

3.1 Determinación de la relación [Fe]/[H₂O₂] para la aplicación del proceso Fenton homogéneo

Se encontró que los factores cantidad de hierro y peróxido de hidrógeno son estadísticamente significativos, $p < 0.001$; sin embargo, su interacción no resultó estadísticamente significativa, al nivel de significancia del 5%. En la figura de efectos (figura 2) se observa que el hierro produce un mayor cambio en la respuesta en comparación del peróxido de hidrógeno; es decir, a mayor nivel de hierro menos tiempo para obtener la decoloración. La cantidad de peróxido no afecta prácticamente la velocidad de decoloración. En la figura b, se verificaron que no existe interacción entre catalizador y cantidad de peróxido. Las gráficas c y d comprueban que una mayor cantidad de catalizador disminuye el tiempo de decoloración y que una mayor cantidad de peróxido de hidrógeno también disminuye el tiempo de reacción, sin embargo, la diferencia entre el resultado obtenido con el nivel medio y alto

de peróxido no es tan acusado como si comparamos con el nivel mínimo. Debido a los resultados

se fijaron los valores de H_2O_2 al nivel medio y de sulfato de hierro al nivel alto.

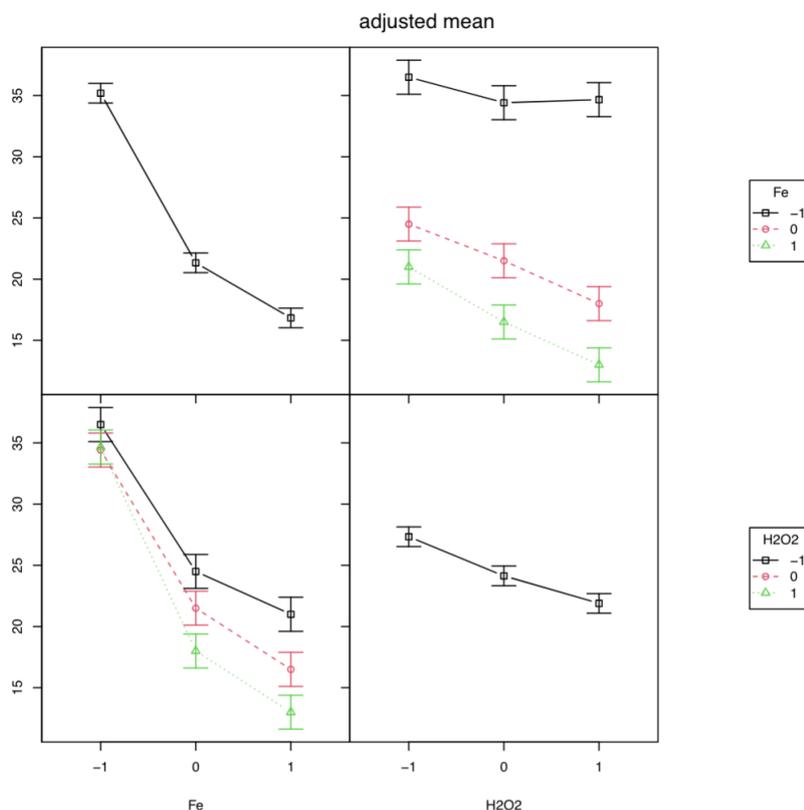


Figura 2. Gráfico de interacciones simples y dobles para el Proceso Fenton Homogéneo.

3.2 Degradación de colorantes empleados en el teñido de paja toquilla

Los porcentajes de remoción de colorante alcanzados con las concentraciones optimizadas de Fe^{2+} y H_2O_2 se muestran en la tabla 3; para el azul de metileno, colorante que sirvió de base para diseñar el proceso, y para tres colorantes comúnmente usados en el teñido artesanal de paja toquilla.

Los porcentajes de remoción de color alcanzados en todos los casos fueron mayores al 90%, a excepción de la anilina roja con una concentración inicial de 500 ppm, resultados similares a los reportados por otros autores [29, 30, 35, 37] que han empleado procesos Fenton homogéneos para la remoción de colorantes similares. Paulino, Araujo y Salgado [37] señalan que su estudio alcanzó una remoción de azul de metileno del 96.2%, superior a la reportada en este estudio, lo que se debe a que la relación $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ empleada es mayor en el mencionado estudio, la mayor presencia de estos dos componentes está

Tabla 3. Porcentajes de decoloración alcanzados con la aplicación de Fenton Homogéneo.

| Colorante | Concentración inicial (ppm) | Remoción máxima alcanzada (% DE) | Tiempo (min) |
|------------------|-----------------------------|----------------------------------|--------------|
| Azul de metileno | 100 | 92.7 ± 0.1 | 35 |
| Anilina azul | 100 | 96.3 ± 3.1 | 3.33 |
| | 250 | 96.3 ± 0.0 | 2.85 |
| | 500 | 93.9 ± 0.0 | 7.65 |
| Anilina roja | 100 | 97.1 ± 0.0 | 1.82 |
| | 250 | 93.7 ± 0.02 | 3.68 |
| | 500 | 88.0 ± 0.03 | 47.22 |
| Anilina negra | 100 | 98.7 ± 0.1 | 0.27 |
| | 250 | 97.2 ± 0.0 | 0.75 |
| | 500 | 96.5 ± 0.1 | 2.95 |
| | 1000 | 96.91 ± 0.1 | 7.22 |

directamente relacionada con los porcentajes de remoción que se pueden alcanzar. Además, un segundo factor a considerar es el tiempo de reacción que en el caso de [37] fue de 60 minutos; tiempos más largos de tratamiento pueden incrementar la remoción de

colorantes, en la figura 4 es posible ver el decrecimiento de la concentración de colorante respecto al tiempo. A excepción de la anilina negra que mantuvo una ligera coloración, al final del proceso no se percibía color en las muestras.

En la tabla 3 se puede observar que decrece el porcentaje de remoción a medida que se incrementa la concentración inicial de colorante; es decir, mientras mayor es la concentración inicial de colorante menor es el porcentaje de remoción alcanzado. Otros estudios han encontrado dependencia entre la concentración de salida y la remoción [40]. Esto está ligado a la cantidad de radicales disponibles para la oxidación que son dependientes de la cantidad de peróxido empleado, sin embargo, en todos los casos, se observó que la cantidad de Fe^{2+} y H_2O_2 usados permitieron un alto porcentaje de decoloración. Los tiempos de reacción se incrementaron con la concentración de colorante. Lo que se relaciona con la cinética de decoloración. De manera general, se demostró, que el proceso Fenton planteado en este estudio con las cantidades de Fe^{2+} y H_2O_2 determinadas permitió la remoción de coloración, es decir todos los colorantes estudiados son afines a la oxidación por radicales.

Los diferentes tiempos de remoción del colorante, demuestran la diferente afinidad que existe entre los colorantes y el proceso, diferencias que también se han encontrado en el estudio de [37] donde se aplicó el mismo tratamiento a azul de metileno y Rodamina, logrando mayor decoloración para el primero.

Durante la aplicación del proceso Fenton a la anilina negra se pudo observar la formación de precipitados, ver figura 3, especialmente en las concentraciones más altas de colorante, estas formaciones causaron fluctuaciones en las mediciones en el espectrofotómetro. Estos flóculos se deben a la necesidad de una mayor cantidad de peróxido. Sin embargo, estos pueden ser fácilmente removidos por filtración.

4 Cinética de decoloración con la aplicación del proceso Fenton homogéneo

A partir de los datos de concentración remanente de colorante versus tiempo, mostrados en la figura 4, se determinó el orden de reacción y la constante

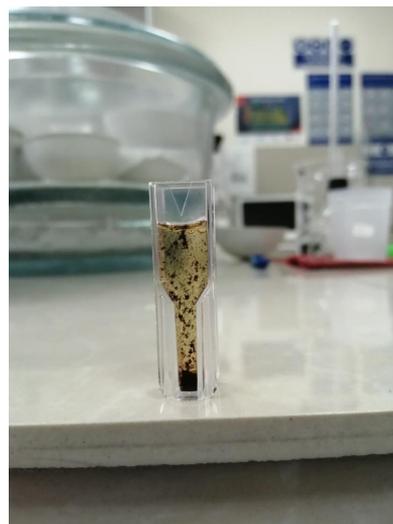


Figura 3. Proceso Fenton Homogéneo aplicado al colorante anilina negra 1000 ppm.

cinética para la decoloración de cada una de las soluciones sintéticas de estudio, los resultados se observan en la tabla 4.

Tabla 4. Cinética de decoloración empleando proceso Fenton.

| Colorante | Concentración inicial (ppm) | Orden de reacción | Valor de la constante cinética k [1/ppm min] |
|------------------|-----------------------------|-----------------------|--|
| Azul de metileno | 100 | Segundo | 0.0033 ± 0.0001 |
| Anilina azul | 100 | Segundo | 0.143 ± 0.156 |
| | 250 | Segundo | 0.033 ± 0.000 |
| | 500 | Segundo | 0.004 ± 0.002 |
| Anilina roja | 100 | No se pudo determinar | |
| | 250 | Segundo | 0.016 ± 0.008 |
| | 500 | Segundo | $0.00025 \pm 7.1 \times 10^{-5}$ |
| Anilina negra | 100 | No se pudo determinar | |
| | 250 | No se pudo determinar | |
| | 500 | Segundo | 1.007 ± 0.337 |
| | 1000 | Segundo | 0.0033 ± 0.000 |

Los resultados para todos los colorantes empleados presentaron el mejor ajuste para una cinética de decoloración de segundo orden, diferente a resultados alcanzados con otros colorantes donde se ha encontrado un seudoprimer orden [35]. El orden encontrado en este estudio indica que la velocidad de reacción depende de la concentración de colorante presente en la mezcla, esto se puede observar en

la figura 4, donde el descenso de concentración del máximo es muy rápido y luego toma más tiempo el bajar la concentración, presentando un perfil casi asintótico. En la mayoría de los casos el valor de

coeficiente de regresión lineal fue mayor a 0.9, a excepción de la anilina negra (ver información suplementaria IS.2).

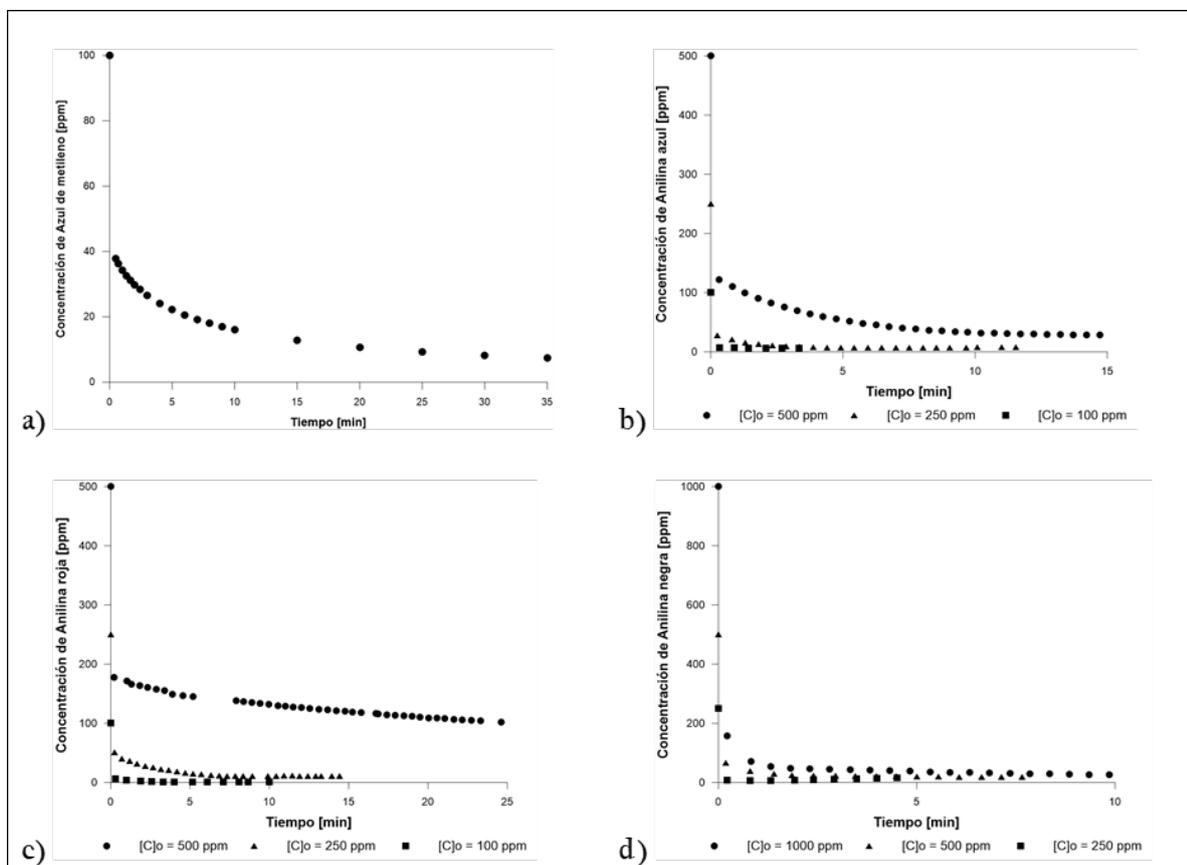


Figura 4. Curvas de decoloración para a) azul de metileno, b) anilina azul, c) anilina roja y d) anilina negra.

Si bien todos los colorantes muestran ajustarse a una cinética de segundo orden, tal y como se observa en la tabla 3 y en la tabla 4, el comportamiento de decoloración fue diferente para cada colorante. El tratamiento de la anilina negra presentó los valores más bajos de tiempo de remoción del colorante y por ello no fue posible determinar su constante de reacción a las dos concentraciones más bajas.

5 Resultados de ecotoxicidad sobre las soluciones decoloradas

Los resultados de las pruebas de inmovilidad aguda practicadas con D. M. en las aguas finales y neutralizadas. También se realizó esta prueba con las aguas contaminadas con anilinas con las concentraciones

iniciales empleadas en las pruebas de remoción, en estos casos, se obtuvo un 100 % de inmovilización (muerte) de las D. M. No se presentaron D. M. inmovilizadas en ninguno de los casos después de tratamiento, pese a que en algunas aguas mantuvieron una ligera coloración esto no afectó a las Daphnias. Esto indica que a través de este proceso se pudo recuperar la calidad del agua y por tanto puede ser descargada al ambiente.

En la figura 5 se presenta una representación esquemática del proceso planteado en este estudio para la remoción de color de anilinas ampliamente usadas en el teñido de paja Toquilla. El proceso inicia con la regulación del pH, este es un parámetro variable en el proceso dependiendo de la anilina o mezcla de anilinas que se vaya a emplear, en todos los casos

deberá ajustarse a 3. El hierro se adiciona como $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, de tal forma que se asegure una concentración de 800 ppm. Se adiciona H_2O_2 al 30 % hasta una concentración de 10 ppm. Una vez finalizado el proceso de decoloración el efluente se neutraliza con la finalidad de que el hierro precipite. La solución filtrada fue colocada en contacto con *Daphnias* para asegurar que el efluente no es tóxico y pudiera ser enviado a las redes de tratamiento de aguas municipales.

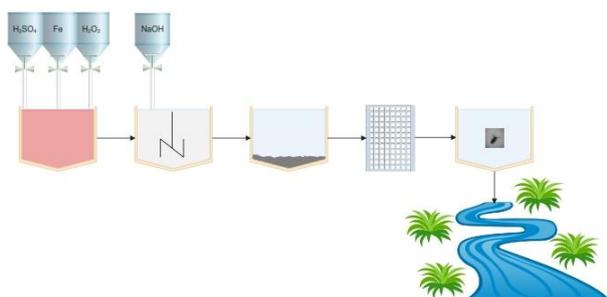


Figura 5. Representación esquemática del proceso de tratamiento propuesto para efluentes coloreados del teñido de paja toquilla.

6 Conclusiones

El proceso de oxidación avanzada Fenton permitió la eficiente remoción de color de soluciones de colorantes tipo anilina azul, roja y negra, usando la relación optimizada entre Fe^{2+} y H_2O_2 correspondiente a un nivel máximo y medio, respectivamente. Los porcentajes de remoción alcanzaron valores superiores al 90% con diferentes tiempos de tratamiento que varían desde menos de 10 minutos para las anilinas azul y negra, hasta 47 minutos para la anilina roja. En todos los casos la cinética de decoloración fue de segundo orden. Finalmente, se encontró que, una vez neutralizadas, las aguas resultantes del proceso Fenton no presentan ecotoxicidad en la *Daphnia magna*.

Referencias

- [1] T. Santhi, S. Manonmani, y T. Smitha, “Kinetics And Isotherm Studies On Cationic Dyes Adsorption Onto Annona Squamosa Seed Activated Carbon”, *International Journal of Engineering Science and Technology*, vol. 2, no. 3, pp. 287-295, 2010.
- [2] M. Bide, “Conversations: Book review: The chemistry of textile fibres by R. Mather and R. Wardman”, *AATCC Review: the magazine of the textile dyeing, printing, and finishing industry*, vol. 16, no. 5, pp. 4-6, 2016.
- [3] A. Bafana, S. S. Devi, y T. Chakrabarti, “Azo dyes: past, present and the future”, *Environ. Rev.*, vol. 19, no. NA, pp. 350-371, dic. 2011, DOI: 10.1139/a11-018.
- [4] K. Golka, S. Kopps, y Z. W. Myslak, “Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavailability”, *Toxicology Letters*, vol. 151, no. 1, pp. 203-210, jun. 2004, DOI: 10.1016/j.toxlet.2003.11.016.
- [5] C. Hessel, C. Allegre, M. Maisseu, F. Charbit, y P. Moulin, “Guidelines and legislation for dye house effluents”, *Journal of Environmental Management*, vol. 83, no. 2, pp. 171-180, abr. 2007, DOI: 10.1016/j.jenvman.2006.02.012.
- [6] M. Ilyas, W. Ahmad, H. Khan, S. Yousaf, M. Yasir, y A. Khan, “Environmental and health impacts of industrial wastewater effluents in Pakistan: a review”, *Reviews on Environmental Health*, vol. 34, no. 2, pp. 171-186, jun. 2019, DOI: 10.1515/reveh-2018-0078.
- [7] Ministerio del Ambiente Ecuador, “Acuerdo Ministerial 028. Registro oficial de la Administración. Edición Especial N° 270. 220”. 2015.
- [8] M. Punzi et al., “Combined anaerobic-ozonation process for treatment of textile wastewater: Removal of acute toxicity and mutagenicity”, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 292, pp. 52-60, jul. 2015, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.03.018.
- [9] V. Buscio, M. J. Marín, M. Crespi, y C. Gutiérrez-Bouzán, “Reuse of textile wastewater after homogenization-decantation treatment coupled to PVDF ultrafiltration membranes”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 265, pp. 122-128, abr. 2015, DOI: 10.1016/j.cej.2014.12.057.

- [10] Y. Uysal, D. Aktas, y Y. Caglar, "Determination of colour removal efficiency of Lemna minor L. from industrial effluents", *Journal of Environmental Protection and Ecology*, vol. 15, no. 4, pp. 1718-1726, 2014.
- [11] N. M. Al-Shuwaiki, B. A. Abid, y M. M. Brboot, "Color Removal from Industrial Textile Wastewater Using Chemical Adsorption", *Eng. & Tech. Journal*, vol. 31 Part (B), no. 4, 2013.
- [12] P. Manekar, G. Patkar, P. Aswale, M. Mahure, y T. Nandy, "Detoxifying of high strength textile effluent through chemical and bio-oxidation processes", *Bioresource Technology*, vol. 157, pp. 44-51, abr. 2014, DOI: 10.1016/j.biortech.2014.01.046.
- [13] P. T. Almazán-Sánchez, I. Linares-Hernández, M. J. Solache-Ríos, y V. Martínez-Miranda, "Textile Wastewater Treatment Using Iron-Modified Clay and Copper-Modified Carbon in Batch and Column Systems", *Water Air Soil Pollut*, vol. 227, no. 4, p. 100, mar. 2016, DOI: 10.1007/s11270-016-2801-7.
- [14] F. Qian, X. Sun, y Y. Liu, "Removal characteristics of organics in bio-treated textile wastewater reclamation by a stepwise coagulation and intermediate GAC/O3 oxidation process", *Chemical Engineering Journal*, vol. 214, pp. 112-118, ene. 2013, DOI: 10.1016/j.cej.2012.09.130.
- [15] S. Nopkhuntod, S. Dararat, y J. Yimrattabovorn, "Removal of reactive dyes from wastewater by shale", *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, vol. 34, no. 1, pp. 117-123, 2012.
- [16] S. Syafalni, I. Abustan, I. Dahlan, I. Dahlan, C. K. Wah, y G. Umar, "Treatment of Dye Wastewater Using Granular Activated Carbon and Zeolite Filter", *Modern Applied Science*, vol. 6, no. 2, Art. no. 2, 2012, DOI: 10.5539/mas.v6n2p37.
- [17] S.-L. Lim, W.-L. Chu, y S.-M. Phang, "Use of *Chlorella vulgaris* for bioremediation of textile wastewater", *Bioresource Technology*, vol. 101, no. 19, pp. 7314-7322, oct. 2010, DOI: 10.1016/j.biortech.2010.04.092.
- [18] F. H. Hussein, "Chemical Properties of Treated Textile Dyeing Wastewater", *Asian J. Chem.*, vol. 25, no. 16, pp. 9393-9400, 2013, DOI: 10.14233/ajchem.2013.15909A.
- [19] A. Idris et al., "Application of bioremediation process for textile wastewater treatment using pilot plant", *International Journal of Engineering and Technology*, vol. 4, no. 2, pp. 228-234, 2007.
- [20] M. C. Tomei, J. Soria Pascual, y D. Mosca Angelucci, "Analysing performance of real textile wastewater biodecolourization under different reaction environments", *Journal of Cleaner Production*, vol. 129, pp. 468-477, ago. 2016, DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.04.028.
- [21] D. Singh, V. Singh, y A. K. Agnihotri, "Study of textile effluent in and around Ludhiana district in Punjab, India", *International journal of environmental sciences*, vol. 3, no. 4, pp. 1271-1278, 2013.
- [22] U. Tezcan Un y E. Aytac, "Electrocoagulation in a packed bed reactor-complete treatment of color and cod from real textile wastewater", *Journal of Environmental Management*, vol. 123, pp. 113-119, jul. 2013, DOI: 10.1016/j.jenvman.2013.03.016.
- [23] V. J. Joshi y D. D. Santani, "Physicochemical characterization and heavy metal concentration in effluent of textile industry", *Universal Journal of Environmental Research & Technology*, vol. 2, no. 2, pp. 93-96, 2012.
- [24] S. A. Paul, S. K. Chavan, y S. D. Khambe, "Studies on characterization of textile industrial waste water in solapur city", *Int. J. Chem. Sci.*, vol. 10, no. 2, pp. 635-642, 2012.

- [25] R. K. Ramasamy, N. A. Rahman, y W. C. San, "Effect of temperature on the ozonation of textile waste effluent", *Coloration Technology*, vol. 117, no. 2, pp. 95-97, mar. 2001, DOI: 10.1111/j.1478-4408.2001.tb00341.x.
- [26] J. Prada-Trigo, T. López-Guzman, S. Pesán-tez, y J. Pérez-Gálvez, "Turismo cultural, patrimonio inmaterial y elementos que inciden en la diferente satisfacción del visitante a partir del estudio del sombrero de paja toquilla", *Cuadernos de Turismo*, no. 41, Art. no. 41, may 2018, DOI: 10.6018/turismo.41.327151.
- [27] Revista Líderes, "La elaboración del sombrero de paja toquilla es 100% artesanal". <http://www.revistalideres.ec/lideres/elaboracion-sombrero-paja-toquilla-100.html> (accedido 15 de diciembre de 2021).
- [28] El Universo, "Tejedoras azuayas tiñen y bordan los sombreros de paja toquilla", El Universo, 14 de abril de 2019. <https://www.eluniverso.com/noticias/2019/04/14/nota/7283735/tejedoras-azuayas-tinen-bordan-sombreros> (accedido 15 de diciembre de 2021).
- [29] A. Flores, P. Vitale, G. N. Eyler, y A. I. Cañizo, "Remoción de colorantes textiles aplicando procesos fotoquímicos oxidativos (UV/H₂O₂ /lana de acero comercial)", *Afinidad*, vol. 72, no. 571, Art. no. 571, oct. 2015, Accedido: 15 de diciembre de 2021. [En línea]. Disponible en: <https://raco.cat/index.php/afinidad/article/view/300847>
- [30] G. Trujillo, J. M. L. F. G. y Rojas J.A.A., "Empleo del reactivo de Fenton para la degradación del colorante Tartrazina", *Revista Lasallista de investigación*, vol. 6, no. 1, pp. 27-34, 2009.
- [31] G. Terán, P. Posligua, y C. Banchón, "Dosis mínima del reactivo Fenton para la remediación de agua contaminada con colorantes", *Enfoque UTE*, vol. 6, no. 3, pp. 65-80, sep. 2015, DOI: 10.29019/enfoqueute.v6n3.70.
- [32] C. G. Salas, "Tratamiento por oxidación avanzada (Reacción Fenton) de aguas residuales de la industria textil", *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química*, vol. 13, no. 1, Art. no. 1, sep. 2010.
- [33] S. H. Lin y C. C. Lo, "Fenton process for treatment of desizing wastewater", *Water research*, vol. 31, no. 8, pp. 2050-2056, 1997.
- [34] J. Blanco Jurado, "Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y Foto-Fenton", jul. 2009, Accedido: 27 de enero de 2022. [En línea]. Disponible en: <https://upcommons.upc.edu/handle/2099.1/8325>
- [35] C. Gamarra-Güere y A. La Rosa-Toro Gómez, "Decoloración del Anaranjado de metilo empleando el sistema Fenton", *Revista de la Sociedad Química del Perú*, vol. 80, no. 1, pp. 24-34, ene. 2014.
- [36] C. L. Uribe Valenzuela et al., "Reúso en procesos de blanqueo textil de los efluentes provenientes de tinturas con colorantes reactivos negros decolorados mediante el método de fenton", *Revista de la Sociedad Química del Perú*, vol. 86, no. 3, pp. 300-314, jul. 2020, DOI: 10.37761/rsqp.v86i3.302.
- [37] T. R. S. Paulino, R. dos S. Araújo, y B. C. B. Salgado, "Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via reação Fenton (Fe²⁺/H₂O₂)", *Eng. Sanit. Ambient.*, vol. 20, no. 3, pp. 347-352, sep. 2015, DOI: 10.1590/S1413-41522015020000111627
- [38] ABNT, "Norma Brasileira ABNT NBR 12713 Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com Daphnia spp (Crustacea, Cladocera)". <https://www.normas.com.br/autorizar/visualizacao-nbr/4957/identificar/visitante> (accedido 31 de mayo de 2022).

- [39] INN, “NCh2083:1999 Aguas - Bioensayo de toxicidad aguda mediante la determinación de la inhibición de la movilidad de *Daphnia magna* o *Daphnia pulex* (Crustacea, Cladocera)”. Instituto de Normalización Chile, 29 de octubre de 1999. [En línea]. Disponible en: <https://www.inn.cl/>
- [40] M. R. Costante y F. S. García Einschlag, “Superficies de respuesta para el análisis de la degradación foto-fenton de mezclas de colorantes.”, *Investigación Joven*, vol. 3, no. 1, pp. 62-63, 2016.